{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1893.

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

1893

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

CPm 9

BERICHTE

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

SECHSUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

BAND II.

Protokoll	der	Sitzung	vom	15.	Mai	Seite 1175.
»	»	»	»	29.	»	» 1229.
»	»	»	»	12.	Juni	» 1371.
»	»	»	»	26.	»	» 1591.
»	»	»	»	10.	Juli	» 1755.
»	»	»	»	24.	»	» 1913.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

2 a/
893

Sitzung vom 15. Mai 1893.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. H. Landolt theilt mit, Hr. Lothar Meyer in Tübingen habe am heutigen Tage endgültig zugesagt, in der Sitzung vom 29. Mai einen allgemeinen Vortrag »über das Lehren der anorganischen Chemie nach dem natürlichen System der Elemente« zu halten; das Secretariat werde in einem besonderen Anschreiben an die Berliner und deutschen Mitglieder zu diesem Vortrage einladen.

Der Schriftführer zeigt den Einlauf eines Berichtes über die Vollendung des Leblanc-Denkmals an.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Skobelzinn, Alexei W., St. Petersburg;
Jaegermann, Friedr., Riga;
Dickerson, Ed. N., New York;
Sidler, Dr. Emil, Varangéville bei Nancy.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Giwartowsky, Dr. R., Moskau, Marosseika, Haus Tschernoff (durch C. Willgerodt und K. Elbs);
Barbier, Prof. Ph., Lyon (durch G. Leser und L. Bouveault);
Hutchinson, Alfred, The Leys, Cambridge (durch S. Ruhemann und M. Freund);
Hunsalz, Paul, Tieckstr. 23, Berlin N. (durch G. Pulvermacher und C. Harries);
Kalischer, Georg, Schmidtstr. 55, Berlin (durch S. Gabriel und J. Ephraim);
Gallas, Max, Pharm. Inst., Erlangen (durch E. Beckmann und W. Thiel);
Chapmann, Alfred C., Labor. 23, Euston Buildings, London NW. (durch R. T. Plimpton und J. N. Collie).
Kunz, Philipp, Schröderstr. 3, Rostock (durch A. Michaelis und G. Schroeter);

Gaube, Walter, i. F. Gaube & Co., Alizarinfabrik, Eitorf (durch J. F. Holtz und R. Daum);
Hamburger, Aron, 213 South Frontstr., Philadelphia (durch J. A. Genth und E. F. Smith);
Lyon, T. L., Chem. Labor. Univers., Lincoln, Neb. (durch H. H. Nicholson und R. Lloyd);
Löwenstein, Ernst, Ziegelstr. 24 III, Berlin NW. (durch G. Pulvermacher und C. D. Harries);
Künne, Herm., Grossbeerenstr. 73, Berlin SW. (durch S. Gabriel und G. Pinkus);
Schkolnik, G., Chem. Labor. Heidelberg (durch L. Gattermann und P. Jacobson);
Wander, Dr., Stadtbach,
Howald, Dr., Pathol. Inst.,
Vogt, Dr., Versuchsstation,
Bern (durch St. Kostanecki und A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

710. Krafft, F., Organische Chemie. Leipzig, Wien 1893. Anorganische Chemie. Leipzig, Wien 1891.
26. v. Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. v. C. Hell Bd. VI, Lfg. 6. (Schwefelsäure—Selenchloride.) Braunschweig 1893.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: F. Tiemann.

Mittheilungen.

230. R. Hirsch: Zur Kenntniss der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. April vom Verfasser.)

Hr. Hosäus beschreibt in diesen Berichten (26, 665) Versuche, die er angestellt hat, um die Constitution der β-Oxynaphtoësäure vom Schmp. 216° zu ermitteln. Die Oxydation in alkalischer Lösung führte zu Hemimellithsäure, wodurch sich ergab, dass die Carboxylgruppe in α-Stellung befindlich und alicyklisch sei. Es war noch festzustellen, ob die Carboxylgruppe die Stellung 5 oder 8 einnehme; Hr. Hosäus glaubte dies durch Darstellung der Sulfoverbindung und Eliminiren der Hydroxylgruppe entscheiden zu können: »Beim Eintritt einer Sulfogruppe muss die Stellung derselben durch das im

Molekül vorhandene Carboxyl beeinflusst werden‹ . . . . ›die Sulfogruppe, welche sich mit dem Carboxyl im gleichen Kern befinden muss‹ . . . . ›Die Sulfogruppe muss die Meta- oder Parastellung zum Carboxyl einnehmen.‹

Ich bekenne, dass diese Ausführungen mir nicht verständlich sind. Zunächst liegt kein Zwang vor, anzunehmen, dass der Einfluss der Carboxylgruppe auf die Stellung der eintretenden Sulfogruppe grösser sei, als jener der Hydroxylgruppe; dann schien die Orthostellung keineswegs ausgeschlossen, wenn auch vielleicht weniger wahrscheinlich; vor allen Dingen aber schien es durchaus nicht nothwendig, dass der Einfluss der Carboxylgruppe zu Meta- oder Paraverbindungen führte; denn der Fall, dass bei Substitutionen in der Naphtalinreihe die entgegengesetzte Kernhälfte angegriffen wird, ist ein ganz gewöhnlicher, so z. B. bei dem ganz analogen Fall der Nitrirung der Naphtoësäure.

Sulfirung der Oxynaphtoësäure vom Schmp. 216°.

Die bestechenden Eigenschaften der zweiten β-Oxynaphtoësäure haben gewiss manchen Techniker zu Versuchen über Darstellung und Eigenschaften der Sulfoderivate derselben veranlasst; schon vor zwei Jahren habe ich die von mir bei solchen Versuchen erhaltenen Resultate zum Patent angemeldet. Ich fand im Gegensatz zu Hrn. Hosäus, dass bei der Sulfirung 2 Monosulfosäuren gebildet werden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Verschiedenheit der Sulfirung die Unterschiede der erreichten Resultate erklärt. Ich glaube indess, dass eine Wiederholung seiner Versuche unter Zugrundlegung meiner Beobachtungen Hrn. Hosäus auch in seiner Sulfirungsmasse die Gegenwart der zweiten Sulfosäure zeigen wird.

10 Theile β-Oxynaphtoësäure vom Schmp. 216° werden in 20 Theile Schwefelsäure von 66° Be eingerührt und im Wasserbade ca. ½ Stunde oder so lange auf 75° erhitzt, bis eine Probe in der 5fachen Menge Wasser klar löslich ist. Die Schmelze fängt dann an wieder fest zu werden, und wird zweckmässig in 800 Theile Wasser eingerührt, mit Kalkmilch neutralisirt, filtrirt und auf ca. 200 ccm eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich ein Kalksalz (A) in Krystallen ab, welches von der Mutterlauge getrennt wird; diese wird eingedampft bis sich in der Wärme ein anderes Kalksalz (B) pulverig ausgeschieden hat. Von dieser Ausscheidung wird in der Wärme filtrirt. Das Filtrat liefert beim Erkalten eine zweite Krystallisation des Salzes A; mit Eindampfen, Krystallisirenlassen und Filtriren wird fortgefahren, bis ein nicht krystallisirender Syrup zurückbleibt.

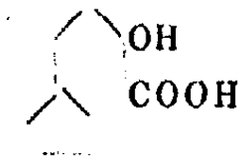
Die weitere Reinigung des Kalksalzes A, welches der von Hrn. Hosäus beschriebenen Säure entspricht, erfolgt durch Umkrystallisiren aus ca. 20 Theilen heissen Wassers; die des Salzes B durch

Auflösen in ca. 75 Theilen heissen Wassers und Eindampfen, bis sich dasselbe zum grössten Theil in der kochenden Flüssigkeit ausgeschieden hat, und Abfiltriren in der Wärme.

Das Kalksalz A ist in ca. 14 Theilen siedenden und ca. 100 Theilen kalten Wassers löslich. Es krystallisirt in Nadeln, welche 5 Mol. Wasser enthalten; das entsprechende Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol, woraus es in prismatischen Aggregaten erhalten wird. Bisweilen indess krystallisirt es in langen Nadeln, welche bei längerem Stehen allmählich in jene Prismen übergehen. Das Natriumsalz ist noch leichter löslich als das Kaliumsalz, kann aber durch Kochsalz gefällt werden. Das Barytsalz ist etwas schwerer löslich als das Kalksalz. Bei Zusatz von Salzsäure zu der warmen concentrirten Lösung des Kalksalzes krystallisirt langsam die freie Säure in weissen Nadeln aus. Eine Lösung derselben wird durch Eisenchlorid violetblau gefärbt. Sämmtliche Salze färben sich beim Erhitzen citronengelb und verlieren beim Erkalten die Farbe wieder allmählich. Mit Diazoverbindungen combinirt die Säure sich zu intensiv gefärbten Farbstoffen, welche auf der Faser durch Behandlung mit Eisensalzen nuancirt werden, also beizenziehend sind.

Das Kalksalz B ist in ungefähr 75 Theilen heissen Wassers löslich, krystallisirt aber beim Erkalten nicht wieder aus und kann nur durch Abdampfen wieder gewonnen werden. Auf Zusatz von Chlorbaryum fällt ein sehr schwer lösliches Baryumsalz pulverig aus; das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung zeigt schwache Fluorescenz und wird durch Eisenchlorid violblau gefärbt. Beim Erhitzen verändern die Salze die Farbe nur sehr wenig. Die freie Säure ist weniger leicht löslich in Wasser und scheidet sich schneller aus, als jene des Kalksalzes A. Auch diese Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen, aber sehr viel schwieriger, langsamer und unvollständiger als die zuerst beschriebene. In dieser Hinsicht verhalten also beide Säuren sich ebenso wie die durch Sulfirung aus dem β-Naphtol erhaltenen Säuren.

Berücksichtigt man lediglich die von mir gefundenen Eigenschaften der Salze, sich beim Erwärmen gelb zu färben und Azokörper zu liefern, welche durch Metallsalzlösungen nuancirt werden, so kommt man zu dem Schlusse, dass hier Derivate einer Orthooxycarbonsäure vorliegen; einem Schlusse, dem zwar die von der Wissenschaft geforderte Beweiskraft fehlt, der aber in der Technik Geltung finden wird. Diesem Schlusse entgegen steht die Angabe des Hrn. Hosäus, dass aus der entsprechenden Chlornaphtoësäure α-Naphtalincarbonsäure gebildet werde. Denn da die zweite bekannte β-Oxynaphtoësäure mit Sicherheit die Constitution 1.2 hat, war bei jenem Versuch, der Stellung 2.3 entsprechend, die Bildung von β-Naphtalin-

carbonsäure zu erwarten. Ferner stand meiner Auffassung die Bildung von Hemimellithsäure bei der Oxydation entgegen. Berücksichtigt man indess, dass im ersten Falle die Identität nur durch einen Schmelzpunkt nachgewiesen, im letzteren die Reaction zugegebenermaassen unglatt verlief und eine directe Vergleichung des erhaltenen Productes mit Hemimellithsäure nicht stattgefunden zu haben scheint, so wird man die Möglichkeit nicht bestreiten, dass der β-Oxynaphtoësäure die Constitution  zukommt.

Nachschrift. Ich bemerke, dass diese Beobachtungen der Gesellschaft vorgelegt waren, ehe die den gleichen Gegenstand berührenden Mittheilungen der HHrn. Schöpf (diese Berichte 25, 1121) und Schmid (diese Berichte 25, 1114) erschienen waren.

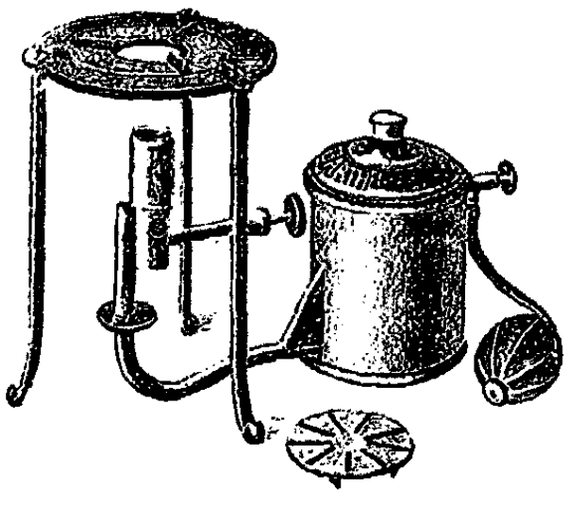
231. G. Barthel: Dochtloser Benzinbrenner.

(Eingegangen am 6. Mai.)

Bei allen Vorzügen, welche der Spiritus besitzt, wird doch Benzin vielfach vorgezogen und war ich deshalb bemüht, einen Brenner für Benzinheizung zu schaffen, welcher alle guten Eigenschaften meines unlängst in den Handel gebrachten Spiritus-Bunsenbrenners besitzt.

Mit nachstehend beschriebenem Brenner ist es mir gelungen, einen Apparat ohne Docht für Benzinheizung herzustellen, welcher nicht nur die gleichen Vortheile wie der Spiritus-Bunsenbrenner bietet, sondern denselben in Bezug auf hohe Temperatur noch wesentlich übertrifft.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, besteht dieser Brenner aus dem mit einem Gummidruckball versehenen Behälter und dem mit letzterem durch ein seitliches Zuleitungsrohr verbundenen Brennertheil. Die Spindelschraube am Brennertheil dient zum Reguliren des Gasaustrittes und damit der Flammengrösse und die kleine Schale am Zuführungsrohr zum Anwärmen des Brennertheiles. Durch Lufteindrücken mittels



des Gummiballes, was übrigens nur in Pausen von 2—6 Stunden erforderlich ist, je nach Flammengrösse, wird das Brennmaterial, Benzin oder Ligroïn, nach dem erwärmten Brennertheil getrieben und vergast dort. Die erzeugten Gase strömen nach Oeffnen der Regulirschraube unter Mitreissen von Luft nach oben, daselbst nach dem Entzünden in Form einer völlig blauen, je nach Stellung der Regulirschraube mehr oder weniger intensiven Flamme brennend.

Zur Vertheilung der Flamme für Kochzwecke dient ein Sternbrenner-Aufsatz.

Der Heizeffect entspricht ungefähr zwei Bunsen-Gasbrennern. Die Hitze-Entwicklung ist jedoch bei völlig geöffneter Regulirschraube der eines Gasgebläses gleich, so dass beispielsweise dünner Eisendraht von 0.3 mm unter Funkensprühen schmilzt und sogar feiner Platindraht von 0.1 mm sich zusammenrollt und abschmilzt!

Es ist sonach klar, dass dieser Benzinbrenner zu allen im Laboratorium vorkommenden Heiz- und Glühoperationen, sowie für technische Zwecke zum Erhitzen und Ausglühen von Werkzeugen, Röhren etc. mit Vortheil Verwendung finden kann.

Als weitere werthvolle Eigenschaften meines dochtlosen Benzinbrenners seien noch hervorgehoben: Der Benzinverbrauch beträgt: bei 10 cm hoher Flamme 40 g per Stunde, bei 20 cm hoher, sehr intensiver Flamme 135 g per Stunde. Der Behälter bleibt selbst nach stundenlangem Brennen völlig kalt. Eine Zunahme des Druckes im Behälter ist auch bei Ueberhitzung des Brennertheiles unmöglich. Eine Explosionsgefahr ist demnach absolut ausgeschlossen. Reinigung des Brenners ist nicht nothwendig, da sich selbst nach andauerndem, langem Gebrauch keinerlei Schmutz absetzt. Reparaturen können sich nur durch äussere Beschädigungen nöthig machen, während des Gebrauches nicht. Der Brennertheil ist so construirt, dass keine Theile desselben glühend werden, demzufolge ist auch die Abnutzung auf das geringste Maass beschränkt. Der Brenner ist zu beziehen durch die Firma Gustav Barthel, Dresden A., Blasewitzerstrasse 37c.

232. C. Schall: Ueber die Dicarbobase Wessel's aus Phenylhydrazin und Carbodiphenylimid, sowie ringförmige Spaltungsproducte derselben.

[Eingegangen am 29. April, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.]

Vor längerer Zeit hat R. Wessel (diese Berichte 21, 2275) über eine, von ihm als Dicarbobase bezeichnete Verbindung der Formel $C_{52}H_{28}N_6$ berichtet, welche, als durch Vereinigung von 1 Mol. Phenylhydrazin mit 2 Mol. Carbodiphenylimid entstanden, betrachtet werden

kann und auch so von A. Daiber dargestellt wurde[1]). Ich habe nun, im Verein mit Hrn. R. Thon (unter Vorbehalt genauer Angaben) gefunden, dass die Dicarbobase W. durch Zusammenschmelzen von Phenylhydrazin mit Diphenylguanidin unter Ammoniakentwicklung in genügender Menge entsteht, wohl jedenfalls nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH.NH_2 + 2HN:C(NHC_6H_5)_2 = 2NH_3 + C_6H_5NH.N:\left(C<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{matrix}\right)_2.$$

Den neben Ammoniak gebildeten Körper könnte man etwa als symmetrisches oder α-Di-Diphenylformamidylphenylhydrazin[2]) benennen. Diese Constitution der Dicarbobase ist schon von W. Markwald und P. Wolff vermuthet worden (diese Berichte 25, 3119).

Demzufolge reagirt, zur Entstehung derselben, Phenylhydrazin in folgender Weise auf das Carbodiphenylimid:

$$C_6H_5NH.NH_2 + 2C\,|\,(NC_6H_5)_2 = C_6H_5.NH.N:\left(C<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{matrix}\right)_2.$$

Das aromatische Hydrazin hat also zwei α-Wasserstoffatome an je ein Molekül Carbodiphenylimid abgetreten und sich zugleich mit den zwei Molekülen Diimid verbunden.

Die folgende Untersuchung über die Dicarbobase von W. führte auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung Hr. Dr. Fr. Nebelthau aus. Ich lasse die von ihm ermittelten und grösstentheils in seiner Inauguraldissertation[3]) aufgeführten Thatsachen hier folgen, um die spärlichen Angaben Wessel's zu ergänzen.

Wie es das gegebene Schema für die Base voraussehen liess, hat sich eine gewisse Aehnlichkeit im Allgemeinverhalten mit dem der Amidine der aromatischen Reihe gezeigt[4]).

Experimenteller Theil.

Bei Verwendung von technisch bezogenem Material (Th. Schuchardt, Görlitz) analog Wessel, erhitzt man besser nicht im Oelbad, sondern im geräumigen Kolben, über freiem Feuer zum Schmelzen[5]). Unter Verarbeitung von 50 g Diimid krystallisirt dann nach fünf Minuten die ganze Masse, die Temperaturbeobachtung fällt weg, man

[1]) Inauguraldissertation. Zürich, 1890. E. Cotti.

[2]) Als Diphenylformamidyl ist hier der Complex $.C<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{matrix}$ bezeichnet.

[3]) Zürich 1892 (Dr. v. Fr. Sömmering, Marburg).

[4]) A. Pinner, die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin 1892, S. 10.

[5]) Ein Mol. Phenylhydrazin mit 2 Mol. Carbodiphenylimid.

erhält eine grössere Ausbeute und die gewünschte Substanz reiner. Letztere ist zweckmässiger aus Xylol statt Alkokol umzukrystallisiren. Schmelzpunkt gleich W. 200°. Derselbe war, jedenfalls auf Grund hartnäckig anhaftender Verunreinigung, nicht höher zu erhalten.

Die ganz reine Verbindung verflüssigt sich bei 204°. Man erhält diese 1. durch zweistündiges Erhitzen des Körpers vom Schmp. 200° mit Salzsäure (concentrirter) auf 150° im Rohr unter geringer Verschmierung; 2. aus dem bei 158—160° liquid werdenden Carbodiphenylimid (C. Schall und S. Paschkowetzky, diese Berichte **25**, 2888) durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. desselben mit 1 Mol. Phenylhydrazin. Verarbeitung wie angegeben.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{28}N_6$.

Procente: C 77.42, H 5.64.

Gef. (aus techn. ber. Material) . . . . . Procente: C 77.49, H 5.39.
(aus Carbodiphenylimid Schmp. 158—160°) » » 77.74, » 5.40.

Mit concentrirter Salzsäure auf 200° erwärmt, tritt vollständige Zersetzung unter Bildung von Anilin ein. Mit Phenylsenföl findet Reaction statt bei 160° unter Entstehung einer schwer zu reinigenden Verbindung.

Monacetylirte Dicarbobase (β-Acetyl-α-Di-Diphenylformamidylphenylhydrazin),

$$C_6H_5N(COCH_3)N = \left(C\begin{matrix}NHC_6H_5\\ \\ NC_6H_5\end{matrix}\right)_2.$$

W.-Base (3 g) mit Essigsäureanhydrid (1.6 g) einstündig auf 130° erhitzt, liefert eine bei 174° schmelzende Monacetylverbindung (nach fortgesetzter Umkrystallisation aus Alkohol). Feine, seideglänzende, beträchtlich in Eisessig und Chloroform lösliche Nädelchen. In der Wärme auch von Alkohol, Benzol, Toluol etc. reichlich aufgenommen, durch weingeistige Natronlauge glatt verseifbar.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{27}N_6(C_2H_3O)$.

Procente: C 75.85, H 5.57, N 15.61.

Gef. » » 75.21, » 5.24, » 15.80. (I)
» » 75.76, » 5.71. (II)

Ber. für $C_{32}H_{26}N_6(C_2H_3O)_2$.

Procente: C 74.48, H 5.52, N 14.48.

Auf die acetylirte Dicarbobase wirkt Essigsäureanhydrid erst bei 200°, dann aber spaltend ein. Man muss 3 g Base mit 2 g Anhydrid zweistündig im Rohr erhitzen. Die entstehende braune, dickflüssige Masse ist mit wenig Alkohol aufzunehmen und halbstündig damit zu kochen. Bei allmählicher Abkühlung und Verdunstung im Exsiccator schiessen dann farblose, durchsichtige, sechsseitige Blättchen an, welche aus Weingeist mit dem constanten Schmelzpunkt 170° zu

erhalten sind. Verändern sich noch bei 300° nicht und sind unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar. Bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_4O_2$.

Procente: C 71.35, H 4.86.

Gef. » » 70.79, 71.63, » 4.79, 4.75.

Durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig Moleculargewicht ber. 370; gef. 360, 371, 372. In der Wärme ausser von Ligroïn, von den üblichen Lösungsmitteln im Allgemeinen leicht aufgenommen.

Dampft man die Mutterlaugen der neuen Verbindung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um, so erhält man Acetanilid. Weitere Begleitkörper nicht auffindbar.

Demnach ist die Spaltung der Dicarbobase wohl in folgender Weise verlaufen:

$$C_6H_5N(COCH_3)N:\left(C\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{matrix}\right)_2 + (CH_3CO)_2O$$

$$= C_6H_5N(COCH_3)N\begin{matrix}C.NC_6H_5\\ \diagup\quad\diagdown\\ C.NC_6H_5\end{matrix}O + 2\,C_6H_5NHCOCH_3.$$

Das Schema des ringförmigen Spaltungsproducts der Gleichung ist wahrscheinlicher als das andere mögliche

$$C_6H_5N(COCH_3)N\begin{matrix}C:NC_6H_5\\ \diagup\quad\diagdown\\ C:NCH_5\end{matrix}O\ .$$

Ein Körper letzterer Constituton sollte bei Wasserstoffzufuhr eine ausgeprägt basische Verbindung liefern, wogegen später mitzutheilende Versuche sprechen.

Benzoësäureanhydrid zerlegt acetylirte Dicarbobase nicht[1]), ähnlich dem Essigsäureanhydrid, d. h. unter Entstehung von Benzanilid, neben dem beschriebenen Körper vom Schmelzpunkt 170°.

Befremdlicher Weise vollzieht sich aber die gewünschte Spaltung, sobald neben dem Benzoësäureanhydrid noch Sodalösung einwirkt.

5 g Acetylverbindung werden mit dem 6—10fachen Gewicht Anhydrid 4—5stündig auf dem Wasserbad erwärmt und die klare Schmelze mit concentrirter Sodalösung halbstündig bei angegebener Temperatur digerirt. Nach dem Erkalten und Waschen der zerkleinerten Schmelze erhält man durch Umkrystallisiren des Ungelösten aus Alkohol das bereits beschriebene Spaltungsproduct $C_{20}H_{15}N_4O(C_2H_3O)$ und aus der Mutterlauge Benzanilid.

[1]) Selbst bei seiner Siedetemperatur.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_4O_2$.

Procente: C 71.35, H 4.86, N 15.13.

Gef. » » 72.04, 71.49. » 5.32, 4.99, » 15.47.

Ber. für $C_{13}H_{11}NO$.

Procente: C 79.19, H 5.58, N 7.11.

Gef. » » 78.82. » 5.59, » 7.77.

Spaltungsgleichung:

$$C_{32}H_{27}N_6(COCH_3) + (C_6H_5CO)_2O = C_{20}H_{15}N_4O(C_2H_3O) + 2\,C_6H_5NHCOC_6H_5.$$

Mit der angenommenen Constitution des so auf verschiedene Weise erhaltenen Spaltungsproductes steht es im Einklang, dass dieser Körper keinerlei basische Eigenschaften zeigt. Phenylsenföl, selbst bei 200°, Schwefelkohlenstoff, concentrirte wässrige Alkalien wirken nicht ein.

Ein Tribromderivat, $C_{20}H_{12}Br_3N_4O(C_2H_3O)$, ist darstellbar. Zu kochender, verdünnter Eisessiglösung wird Brom bis zur rothbraunen Färbung gegeben und dann noch halbstündig im Sieden erhalten.

Nach dem Erkalten erstarrt Alles zu einem Krystallbrei, der aus sehr viel kochendem Eisessig vom bleibenden Schmelzpunkt 224 bis 225° zu gewinnen ist.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}Br_3N_4O_2$.

Procente: C 43.42, H 2.47, N 9.22.

Gef. » » 43.41, » 2.38, » 9.78.

Farblose, feine Nädelchen, die sich leicht im warmen Benzol, Toluol, Xylol lösen.

Conc. Salpetersäure spaltet die Acetylgruppe des Spaltungsproducts ab. Eine von Stickstoffoxyden möglichst freie Säure (1 ccm) wird mit 2 g des letzteren in 6 pCt. Eisessiglösung auf 100° erwärmt. Bei plötzlich eintretender Braunfärbung giesst man rasch in Wasser, verreibt das Ausfallende mit Alkohol, filtrirt von letzterem alsbald ab und löst in einer Mischung aus gleichem Volumen Benzol und Alkohol. Nach Entfernung des binnen 24 Stunden Ausgeschiedenen fällt ein weisses krystallinisches Pulver aus, welches aus obiger Benzolalkoholmischung vom Schmelzpunkt 197.5° erhalten wird. Verflüchtigt sich bei 272° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}(NO_2)N_4O$.

Procente: C 64.35, H 4.02.

Gef. « » 65.08, » 4.57.

Weisse, feine Nädelchen, an der Luft sich schwach rosa färbend.

Erhitzt man 2 g reines Spaltungsproduct mit 5 ccm conc. Salzsäure zweistündig auf 150—180° im Rohr, so erfolgt gleichfalls Entacetylirung.

Der mit Wasser verdünnte Inhalt des letzteren lässt einen weissen, flockigen Körper zurück, der aus Alkohol mit dem Schmelzpunkt 161° gewonnen wird. Daneben entsteht Essigsäure. Der neuen, bei 120° getrockneten Substanz kommt die Formel $C_{20}H_{16}N_4O$ zu:

Analyse: Ber. Procente: C 73.17, H 4.87, N 17.08.
Gef. » » 72.86, 73.23, » 5.17, 5.48, » 18.00, 17.69.

Seideglänzende, oft ½ cm lange Nadeln, bei 300° noch unzersetzt.

Technischer Eisessig und Acetylchlorid lösten mit blauer Farbe, reiner Eisessig farblos. Namentlich von Chloroform, Benzol, Toluol etc. sehr leicht aufgenommen. Der neue Körper zeigt keine basischen Eigenschaften, ist in alkoholischer Lösung nicht nitrosirbar. Er lässt sich weder durch siedendes Acetylchlorid noch mit Essigsäureanhydrid bis zu 150° wieder acetyliren. Bei 220—230° mit letzterem Agens behandelt entstehen in der Hauptsache leimige Massen, neben weisslichen Krystallen, einige Individuen erinnern an das acetylirte Spaltungsproduct. Vielleicht findet bei der Entacetylirung desselben folgende Umlagerung statt:

$$C_6H_5N(COCH_3)N\begin{matrix}C\,.\,N\,.\,C_6H_5\\ O\\ C\,.\,N\,.\,C_6H_5\end{matrix} + H_2O = C_6H_5NH\,.\,N\begin{matrix}C\,.\,N\,C_6H_5\\ O\\ C\,.\,N\,C_6H_5\end{matrix}$$

$$= CH_3N\,.\,\overset{H}{C}\,.\,NC_6H_5 \;\begin{matrix}\\ O\\ \\ N:C\,.\,NC_6H_5\end{matrix}\; + CH_3COOH.$$

Mit letzterem Schema stimmt auch das weitere Verhalten.

Salzsaures Hydroxylamin (bei 150° im Rohr) und Phenylhydrazin reagiren nicht, Phenylsenföl und Salzsäure desgleichen bei 275°, bez. 250°. Letztere aber verschmiert bei 275 und ebenso Jodwasserstoffsäure mit rothem Phosphor bei 150°. In beiden Fällen aber gelang es, Anilin nachzuweisen. (Durch Reduction des Monacetylderivats mit Natrium in amylalkoholischer Lösung erhält man, neben Ammoniak, etwas Anilin und einer öligen Base, hauptsächlich einen bei 218—219° schmelzenden, neutralen Körper.)

Benzoësäureanhydrid färbt im Ueberschuss bei 200° intensiv grün.

Löst man in Benzol oder Alkohol, so erhält man zunächst weisse dicke Blättchen, die bei abermaliger Umkrystallisation die charakteristischen Nadeln des entacetylirten Spaltungsproductes liefern (Molecularverbindung aus letzterem und dem Anhydrid?).

Dagegen lagern sich zwei Moleküle Pikrinsäure an, aber nur in concentrirter, alkoholischer Lösung, in verdünnter erfolgt Zerlegung,

beim Eindampfen wieder Verbindung. Am besten krystallisirt man die ausgeschiedenen braunen Nadeln aus wenig Xylol einmal um und trocknet bei 100°.

Analyse: Ber. für $[C_{20}H_{16}N_4O + 2\,C_6H_3N_3O_7]$.
Procente: C 48.54, H 2.79, N 17.79.
Gef. » » 49.11, » 3.12, » 17.99.

Brom bis zur Rothbraunfärbung der eisessigsauren Lösung des entacetylirten Spaltungsproductes zugesetzt und halbstündig wirken gelassen, liefert bei Ausfällung durch Wasser jedenfalls ein Dibromderivat, denn einmal aus Benzol umkrystallisirt, wurden exsiccatortrocken 29.27 pCt. Brom, berechnet 32.92 pCt. gefunden. Der Schmelzpunkt lag bei 178°. Weitere Umlösung aus Alkohol oder Benzol führte zu Verschmierung und Blauvioletfärbung.

In siedender, 5 pCt. Eisessiglösung von 1 g Ausgangsmaterial, führt dagegen ein sichtbarer Ueberschuss von Brom zu einem wohlcharakterisirten Tribromderivat. Höchst wahrscheinlich tritt je ein Bromatom in jede der drei Phenylgruppen des oben gegebenen Umlagerungsschema.

Man kocht einstündig, ohne die anfängliche Ausscheidung zu berücksichtigen. Das nach Abkühlung Herausfallende schiesst aus Benzol in Nadeln an, welche bei 227° schmelzen und bei 300° sich zersetzen. Trocknung bei 120°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{13}Br_3N_4O$.
Procente: C 42.48, H 2.30, Br 42.48.
Gef. » » 42.19, » 2.35, » 42.37.

Selbst von siedendem Alkohol so gut wie nicht, von warmem Aether sehr leicht aufgenommen. Conc. wässrige Alkalien ohne Einwirkung.

Dem Tribromderivat analog existirt eine Trinitroverbindung, $C_{20}H_{13}(NO_2)_3N_4O$. Eine 7 proc. Eisessiglösung von 1 g Ausgangsmaterial erfährt einen Zusatz von 2 ccm, von Stickoxyd möglichst freier conc. Salpetersäure (spec. Gew. 1.48 ca.). Nach halbstündigem Stehen werden die abgeschiedenen, orangefarbigen Nadeln aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Sie schmelzen unter vorheriger Sinterung (291—295°) bei 363° (Stickstoffthermometer).

Analyse: Ber. Procente: C 51.83, H 2.80.
Gef. « » 52.29, » 3.45.

Nimmt man 3 statt 7 pCt. Eisessiglösung, erwärmt[1]) 15 Minuten auf dem Wasserbad, sobald die Abscheidung eines rothgefärbten, krystallinischen Körpers beginnt und kocht schliesslich einmal auf, so erhält man nach Abkühlung die Dinitroverbindung, $C_{20}H_{14}(NO_2)_2N_4O$.

[1]) Die Verbrennung erfolgte, wegen Verpuffung im Sauerstoff-, im Luftstrom.

Nach Waschen des Ausgefallenen mit Alkohol und Aether krystallisirt es aus Eisessig in rothen Täfelchen, aus Nitrobenzol in gleichgefärbten Warzen, beide Formen bei 253° schmelzend.

Analyse: Ber. Procente: C 57.41, H 3.37, N 20.09.
Gef. » » 57.04, » 3.48, » 20.28.

Monobenzoylverbindung der Dicarbobase W. (β-Benzoyl-α-Di-Diphenylformamidyl-Phenylhydrazin),

$$C_6H_5N(COC_6H_5)N:\left(\begin{array}{c}NHC_6H_5\\ \diagdown\\ NC_6H_5\end{array}\right)_2.$$

Dieselbe ist durch einstündiges Zusammenschmelzen von 5 g Dicarbobase mit 14 g Benzoësäureanhydrid bei einer Temperatur von 140—150° der Schmelze erhältlich. Oder man erhitzt 5—6stündig auf dem Wasserbad bis zu klarer Verflüssigung. Die erkaltete, starre oder dickflüssige Masse scheidet aus Alkohol auf Aetherzusatz oder direct aus warmem Aether bei 149° schmelzende, feine Nadeln ab.

Analyse: Ber. für $C_{39}H_{27}N_6(C_7H_5O)$.
Procente: C 78.00, H 5.50, N 14.00.
Gef. » » 78.58, » 5.14, » 14.00. (I)
» » » 78.06, » 5.72. (II)

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{26}N_6(C_7H_5O)_2$.
Procente: C 78.41, H 5.37, N 11.93.

Glatt durch alkoholische Natronlauge verseifbar. Sehr schwer löslich in kaltem Aether und Ligroïn.

Durch halbstündige Behandlung der soeben erwähnten Anhydridschmelze mit kochender, möglichst conc. Sodalösung erfolgt, genau wie im Fall der acetylirten Dicarbobase, die analoge Spaltung unter Abtrennung von Benzanilid und Entstehung eines monobenzoylirten Spaltungsproductes, $\begin{matrix}C_{20}H_{15}N_4O(C_7H_5O)\\ C_{32}H_{27}N_6(C_7H_5O)\end{matrix} + (C_6H_5CO)_2O$
$= C_{20}H_{15}N_4O(C_7H_5O) + 2\,C_6H_5NH(C_7H_5O)$.

Nach Abgiessen der Sodalösung, Auswaschen und Trocknen entzieht Alkohol das Benzanilid und lässt die andere Benzoylverbindung zurück, welche aus Xylol, Benzol (oder viel Weingeist) in charakteristischen, sechsseitigen, breiten Nadeln anschiesst. Wenn sich zuweilen Alles in Alkohol löst, so muss man fractionirt umkrystallisiren, erst aus verdünntem, dann aus möglichst wenig reinem Weingeist, worauf man wiederum erwähnte, bei 172° schmelzende Nadeln erhält.

Analyse:
Ber. Procente: C 75.00, H 4.63, N 12.70.
Gef. » » 74.61, 74.75, 74.89, » 4.82, 4.98, 4.86, » 12.45.

Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig gef. M = 448, ber. = 432.

In kaltem Eisessig und Chloroform, wie in warmem Benzol und Xylol reichlich löslich. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure und giebt bei Entbenzoylirung durch Salzsäure[1]) den schon beschriebenen Körper $C_{20}H_{16}N_4O$ vom Schmelzpunkt 161°.

Brom bei Wasserbadwärme und bis zur deutlichen Braunfärbung, die nicht wieder verschwindet, einer 5 pCt. Eisessiglösung von 1 g benzoylirtem Spaltungsproduct hinzugesetzt, führt zu einem Monobromderivat, $C_{20}H_{14}BrN_4O(C_7H_5O)$. Nach ca. halbstündiger Reactionsdauer fällt man mit Wasser einen weissen, flockigen Körper, der aus Benzol unter Ligroïnzusatz sich mit dem Schmelzpunkt 154° abscheidet. Das Schwefelsäurebad ist vor Einführung des Schmelzröhrchens auf 120—150° vorzuwärmen und rasch zu erhitzen, da die exsiccatortrockene Substanz andauernde hohe Temperatur nicht verträgt.

Analyse: Ber. Procente: C 63.40, H 3.77, Br 15.65.
Gef. » » 64.17, » 4.24, » 15.39.

Leicht in kaltem Aether, Benzol, Xylol, Chloroform und Eisessig löslich; von warmem Alkohol leicht zersetzt.

Unter genauer Einhaltung der folgenden Vorschrift lässt sich ein

Dinitro-monobenzoyl-Spaltungsproduct,
$C_{20}H_{13}(NO_2)_2N_4O(C_7H_5O)$,

bereiten. Eine 20 proc. Eisessiglösung von 1 g Ausgangsmaterial wird mit 1 ccm reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) zum Sieden und bis zu grünlichgelber Färbung erhitzt, worauf man rasch in einer Kältemischung abkühlt und mit Eiswasser gelbe Flocken ausfällt, die man durch Präcipitation mit Ligroïn aus Alkohol oder Benzol reinigt. Schmilzt bei 130°, schäumt bei 131—136° auf, wird bei 140° wieder fest und verflüssigt sich zuletzt bei 200° in exsiccatortrocknem Zustand. Enthält so Krystallessigsäure.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{18}(NO_2)_2N_4O_3 + C_2H_4O_2$.
Procente: C 59.79, H 3.78.
Gef. » » 59.03, » 4.13.

Nach Trocknen über Aetzkalk im luftleeren Raum:

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{18}(NO_2)_2N_4O_3$.
Procente: C 62.06, H 3.44, N 16.09.
Gef. » » 61.57, » 3.81, » 16.37.

Leicht in Aether, Benzol, Xylol, Chloroform und Eisessig löslich.

Aufklärungsversuche über die Art der Sodawirkung bei Spaltung der acetylirten und benzoylirten Dicarbobase.

1. Da bei der Spaltung der letzteren durch Soda beide Zerlegungsproducte Anilin und der Körper $C_{20}H_{16}N_4O$ benzoylirt auf-

[1]) Auf 4 g Monobenzoylderivat berechn. 3.02 g Spaltungsproduct und 1.13 g Benzoësäure, gef. 2.61 g und 1.21 g.

treten, so lässt dies auf die Bildung einer, drei Benzoyle haltenden Dicarbobase, vor der Zersetzung durch Binatriumcarbonat schliessen. Die Verbindung $C_{20}H_{16}N_4O$ muss vor ihrer Loslösung aus der Molekel der Dicarbobase monobenzoylirt sein, da sie sonst bei jenem Vorgang sofort in den unbenzoylirbaren Zustand überginge.

2. Ohne überschüssiges Anhydrid wird die monobenzoylirte Dicarbobase nicht durch Soda zerlegt, wie aus 1 folgt. Selbst dann gehören 120—130° während 3—4 Stunden im Druckrohr dazu, während nichtbenzoylirte Dicarbobase in Gegenwart von viel Anhydrid und sonst denselben Bedingungen schon bei Wasserbadwärme die Spaltung erfährt.

Daraus lässt sich folgern, dass vor dem Eintritt von Benzoyl in die Molekel der Dicarbobase eine Anlagerung von Benzoësäureanhydrid an eben diese Molekel stattfindet, schwieriger aber an die der bereits monobenzoylirten Base. Für den Gesammtschluss spricht, dass auch das entbenzoylirte Spaltungsproduct eine lose Molecularverbindung mit dem Anhydrid zu bilden scheint.

Das Schema dieser Molecularverbindungen lässt sich in verschiedener Art construiren. Die Existenz der zuletzt erwähnten (die Richtigkeit des dafür gegebenen Schemas vorausgesetzt) spricht für die Doppelbindung zwischen C und N als Ort der Anlagerung des Anhydrids bei der Dicarbobase, etwa in folgender Art:

$$C_6H_5NH_xN{<}\begin{matrix}C(NHC_6H_5)NC_6H_5 \;.O.COC_6H_5\\ C(NHC_6H_5)NC_6H_5 \;.COC_6H_5\end{matrix}$$

Nach der Anlagerung erfolgt Substitution von Benzoyl für H_x und alsdann, bei Behandlung mit Alkohol, Abspaltung des addirten Anhydrids[1]) unter Bildung von monobenzoylirter Dicarbobase, oder, bei Einwirkung von Soda, Lostrennung von Benzanilid unter Entstehung des monobenzoylirten Spaltungsproducts.

Im letzteren Fall wirkt die Soda offenbar durch Entfernung des Ueberschusses an Benzoësäureanhydrid (bei welchem das Additionsproduct existenzfähig) über das angelagerte eine Molekül Anhydrid hinaus, und dadurch, sowie durch Substitution von Benzoyl, wird die Zersetzung eingeleitet.

Die Spaltungen der acetylirten Dicarbobase mit Benzoësäureanhydrid und Soda oder Essigsäureanhydrid, sowie der freien Base durch letzteres, verlaufen jedenfalls analog den eben entwickelten Betrachtungen, d. h. unter vorherigem Auftreten von Additionsproducten.

Statt Soda und Benzoësäureanhydrid kann Benzoësäure die Zerlegung ebenso gut einleiten, unter Umständen, wo sie gar nicht benzoylirend wirken kann. Es zerfällt monobenzoylirte Dicarbobase zweistündig

[1]) Durch den Vorgang der Lösung.

mit conc. Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt, zu $^1/_4$ des angewandten Gewichts an benzoylirter Base (neben Anilin, Benzoësäure und freier Dicarbobase) in Spaltungsproduct. — Offenbar entbenzoylirt zunächst die Salzsäure, es entsteht freie Dicarbobase, an welche sich die gebildete Benzoësäure, etwa wie folgt, anlagert:

$$C_6H_5NHN<\begin{matrix}C(NHC_6H_5\,.\,COC_6H_5)OH_x\\ C(NHC_6H_5\,.\,COC_6H_5)O_xH_x\end{matrix}$$

Die mit x versehenen Atome treten dann als Wasser aus und die oft erwähnte Zerlegung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2\,C_{32}H_{27}(C_7H_5O)N_6 + 3\,H_2O = C_{20}H_{16}N_4O + 2\,C_6H_5NH_2 + 2\,C_6H_5COOH + C_{32}H_{28}N_6,$$

welche auf 2 Mol. benzoylirter Dicarbobase (M = 1200) ein Molekül Spaltungsproduct (M = 370) also etwa $^1/_4$ des Gewichts an benzoylirter Base, wie der Versuch lehrte, fordert. Die daneben gebildete freie Dicarbobase verschmiert z. Th.

Methylirung der Wessel'schen Dicarbobase.

$$C_6H_5N(CH_3)N<\begin{matrix}C(CH_3):NC_6H_5\\ C(NHC_6H_5):NC_6H_5\end{matrix}\cdot HJ$$

Ein Methylirungsproduct war nur durch $1^1/_2$ stündiges Erhitzen im Rohr auf 100—150° und zwar von 1 Mol. Base (5 g) mit 9 Mol. Methyljodid und ca. 2 ccm Methylalkohol zu erlangen. Rohrinhalt z. Th. flüssig, z. Th. aus centimeterlangen, dunkelgelben Nadeln bestehend. Letztere zerfallen bei Behandlung mit kochendem Alkohol in zwei gleich hoch bei 258—260° schmelzende Modificationen. Die eine bleibt als weisser Rückstand ungelöst, die andere lässt sich in Form gelber Nadeln aus Weingeist umkrystallisiren. Beiden kommt ein und dieselbe Forel $C_{28}H_{28}N_5J$ zu:

Analyse: Ber. Proc.:	C 59.89,	H 4.99,	N 12.48,	J 22.13.
Gef. (weisser Rückstand)	» » 60.36, 59.58,	» 4.58, 4.63.		
» (gelbe Nadeln)	» » 60.32, 60.07,	» 4.37, 4.30,	» 13.22,	» 22.13.

Die weisse Modification geht in keines der bekannteren Lösungsmittel, ausser in Eisessig, woraus sie sich aber als zweite Modification abscheidet, derselbe Uebergang findet schon durch blosses Schmelzen statt. Die erhaltenen, gelben Nadeln lassen sich nicht wieder in die weissen Blättchen zurückverwandeln und werden von warmem Alkohol, Benzol, Xylol und Eisessig leicht aufgenommen.

Der Formel $C_{28}H_{27}N_5\,.\,HJ$ entsprechend, bildet sich bei Behandlung mit kalter Kali- oder Natronlauge ein jodfreier Körper. Es könnte sich die Gleichung:

$$C_{32}H_{28}N_6 + 4\,CH_3J = C_{28}H_{27}N_5\,.\,HJ + C_6H_5N(CH_3)_2\,.\,HJ + J_2$$

vollzogen haben, doch gelang es nicht, Dimethylanilin, weder in der Flüssigkeit des Einschlussrohrs, noch in den Mutterlaugen der mit

Alkohol behandelten beiden Modificationen, mit Sicherheit nachzuweisen.

Der oben erwähnte, jodfreie Körper lässt sich am reinsten durch 5 Minuten langes Erwärmen von 2 g der einen oder andern Modification mit 2—3 ccm conc. Kali- oder Natronlauge als gelbes Pulver[1]) erhalten. Auch Schütteln in der Kälte genügt. Alkoholisches Kali ergiebt ein weisses Pulver. In beiden Fällen gelang es nicht, umzukrystallisiren. Digerirt man aber die gelbe Substanz mit warmer, verdünnter Salzsäure, so erweist sie sich als die freie Base, indem sie ein aus letzterer Säure unter wenig Alkoholzusatz umkrystallisirbares, salzsaures Salz liefert.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{27}N_5 . HCl$.

Procente: Cl 7.30.

Gef. » » 7.25.

Eingehendere Versuche über die Einwirkung von 1 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Carbodiphenylimid, sowie auf 1 und 2 Mol. Carbodi-*p*-tolylimid habe ich z. Th. schon beendet und gedenke auch die Hydrirung des Spaltungsproducts der Dicarbobase weiter zu verfolgen.

Zürich, Universitäts-Laboratorium. Abth. Prof. Merz.

---

233. A. Rosenheim: Ueber einige neue Verbindungen der Oxalsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 9. Mai; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. H. Jahn.)

Es ist eine schon lange bekannte Thatsache, dass die Gegenwart einer Reihe organischer Säuren die Reactionen anorganischer Metallsäuren oft wesentlich modificirt. Nicht nur die Reactionen des Antimons werden bei Anwesenheit von Weinsäure verdeckt; die Ausfällung von Wolframsäure durch Mineralsäuren wird durch Weinsäure oder Citronensäure verhindert[2]), Oxalsäure und Weinsäure wirken auf die Reactionen der Molybdänsäure[3]) ein u. s. w. Aehnliche Beobachtungen wurden vor einiger Zeit gemacht, als es sich darum handelte, eine neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure auszu-

---

[1]) Es schmilzt bei wiederholter Bereitung stets unter Aufschäumen bei 227—232°.

[2]) Rose-Finkener, Analyt. Chem. 1, 513. [3]) Ebenda. 1, 522.

arbeiten [1]), die auf der Oxydation von Oxalsäure durch Vanadinsäure in saurer Lösung und Wägung der entwickelten Kohlensäure beruhte. Die weitere Verfolgung des Gegenstandes führte zur Auffindung einer Reihe neuer Verbindungen der Oxalsäure, die hier vorläufig in Kürze beschrieben werden sollen [2]).

Wurde eine Lösung von neutralem oxalsaurem Kali in der Siedehitze mit reiner gelber Wolframsäure behandelt, so lösen sich zunächst bedeutende Mengen der anorganischen Säure auf; dann setzte sich eine weisse schleimige Masse ab, die sich als reines Wolframsäurehydrat erwies. Die heiss filtrirte Flüssigkeit liess beim Eindampfen, meist aber schon beim Erkalten reichliche Mengen von weissen kleinen oft zu festen Krusten vereinigten Schuppen ausfallen. Das sehr schwer lösliche Salz enthielt Kali, Wolframsäure und Oxalsäure; es konnte unzersetzt umkrystallisirt werden, reagirte sauer, liess beim Kochen mit Salssäure sofort, beim Kochen mit Schwefelsäure erst nach langer Zeit oder nach Zerstörung der Oxalsäure die Wolframsäure fallen. Die Analyse des Körpers führte zu der Formel:

$$K_2O\,WO_3\,C_2O_3 + H_2O.$$

Ber. Proc.: K_2O 22.59, WO_3 55.76, C_2O_3 17.30, H_2O 4.33.
Gef. » » 22.71, 22.78, » 55.61, 45.50, » 17.45, 17.38.

Entsprechende Natrium- und Ammoniumsalze wurden auf demselben Wege gewonnen, sie unterschieden sich von dem Kalisalze nur durch die grössere Löslichkeit.

Es wurden weiterhin analoge Versuche mit Molybdänsäure ausgeführt. Eine Reihe von Verbindungen der Oxalsäure und Molybdänsäure sind von Péchard [3]) bereits dargestellt aber nicht eingehend untersucht worden. Er erhielt eine freie Oxalmolybdänsäure $C_2H_2O_4\,MO_3 + 2H_2O$ und durch Umsetzung derselben ein Silber-, Baryt- und Natronsalz.

Die Péchard'sche Säure wurde nochmals untersucht; die Analyse bestätigte die angegebene Zusammensetzung:

Analyse: Ber. Prozente: MO_3 53.33, C_2O_3 26.67, $3H_2O_3$ 20.00.
Gef. » » 53.27, » 27.65.

Durch Einwirkung von Molybdänsäure auf neutrale und saure Alkalioxalate wurden eine Reihe sehr schön charakterisirter Salze gewonnen, von denen vorläufig nur die Ammoniaksalze kurz angeführt sein mögen. Wurde eine Lösung von neutralem oxalsaurem Ammon längere Zeit anhaltend mit einem grossen Ueberschusse von Molybdän-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 1, 313. Eine neue Methode zur Bestimmung der Vanadinsäure von A. Rosenheim und C. Friedheim.

[2]) Eine ausführlichere Darlegung der beobachten Erscheinungen von anderen Gesichtspunkten aus wird binnen Kurzem an anderer Stelle erscheinen.

[3]) Compt. rend. 108, 1051.

säure gekocht, so brachte der erste Anschuss der filtrirten Lösung ein in sehr schwer löslichen weissen Krusten krystallisirendes Salz. Weitere Anschüsse brachten daneben bedeutend leichter lösliche glänzende Nadeln und die letzten Krystallisationen den zweiten Körper allein. Beide Producte wurden vermöge ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in heissem Wasser getrennt; die Nadeln liessen sich unzersetzt umkrystallisiren, die weissen Krusten dagegen erlitten dabei Veränderungen und wurden daher nur durch Auswaschen nach Möglichkeit gereinigt.

Die Analysen ergaben für die Nadeln die Zusammensetzung: $(NH_4)_2O\ MO_3\ C_2O_3 + H_2O$.

Ber. Proc: $(NH_4)_2$ 18.18, MO_3 50.37, C_2O_3 25.18, H_2O 6.29.
Gef. » » 18.13, 18.09, » 50.28, 50.31, » 25.04, 25.02.

Die weissen Krusten konnten keine ganz so guten Analysenresultate ergeben, da sie nie ganz von dem vorigen Körper getrennt werden konnten; immerhin ergab sich doch ihre Zusammensetzung unzweifelhaft als $(NH_4)_2O\ 2MO_3\ C_2O_3$.

Anal.: Ber. Proc: $(NH_4)_2O$ 12.62, $2MO_3$ 69.90, C_2O_3 17.48.
Gef. » » 12.82, 13.04, » 69.04, 68.98, » 18.06, 18.17.

Der Gehalt des Analysenmaterials an dem vorigen Salze bedingte naturgemäss einen zu hohen Gehalt an Ammoniak und Oxalsäure und einen zu niedrigen an Molybdänsäure. Nichtsdestoweniger scheint dem Körper unzweifelhaft obige Zusammensetzung zuzukommen.

Wurde saures oxalsaures Ammon in der Siedehitze mit Molybdänsäure abgesättigt, so krystallisirten aus der Lösung schöne glänzende Prismen aus, die sich in concentrirten Laugen meist zu harten krystallinischen Krusten vereinigten. Das Salz ist ziemlich schwer löslich und lässt sich gut umkrystallisiren. Die Analyse führte zu der Formel: $(NH_4)_2O\ 2MO_3\ 2C_2O_3 + 3H_2O$.

Ber. Proc.: $(NH_4)_2O$ 9.83, $2MO_3$ 54.44, $2C_2O_3$ 27.22, $3H_2O$ 8.51.
Gef. » » 10.12, 10.14, » 54.70, 54.64, » 27.12, 27.23.

Alle die hier beschriebenen Salze wurden in guter Ausbeute synthetisch bei Einwirkung berechneter Mengen saurer Molybdate auf saure Oxalate erhalten. Die entsprechenden Kalisalze wurden nach ähnlichen Methoden dargestellt, die Natriumsalze dagegen krystallisirten nicht, doch wurden gut charakterisirte Ammoniumnatriumdoppelsalze erhalten.

Wurden neutrale Alkalioxalate in der Siedehitze mit Vanadinsäurehydrat oder vorsichtig geröstetem (nicht geschmolzenem) Vanadinsäureanhydrid abgesättigt, so resultirten, tiefgelbe Lösungen, aus denen bei starker Concentration neben rothem sauren Vanadat grosse oft centimeterlange gelbe Prismen, Oxalovanadate, auskrystallisirten. Da beide Producte durch Umkrystallisation ihrer gleichen Löslichkeit

halber nicht getrennt werden konnten, so wurden die gelben Krystalle sorgfältig mechanisch ausgesucht und für sich unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd, um eine Reduction der Vanadinsäure zu verhüten, umkrystallisirt. Die Analyse des bernsteingelben Ammoniumsalzes[1]) führte zu der Formel: $3(NH_4)_2O\ V_2O_5\ 4C_2O_3 + 4H_2O$.

Ber. Proc.: $3(NH_4)_2$ 22.34, V_2O_5 26.12, $4C_2O_3$ 41.23, $4H_2O$ 1031.
Gef. » 22.40, » 26.18, » 41.45, 41.08.

Die Verbindung wurde in grosser Ausbeute durch Einwirkung von einem Molekül $(NH_4)_2OV_2O_5$ auf vier Moleküle saures Ammoniumoxalat rein erhalten; sowie mehr saures Oxalat hinzugefügt wurde, trat sofort heftige Reduction der Vanadinsäure ein. Die entsprechenden Kali- und Natronsalze wurden dargestellt und analysirt.

Ueber die Constitution der beschriebenen Verbindung wird eingehend an anderer Stelle berichtet werden.

Berlin N., im Mai 1893.

Wissenschaftliches chemisches Laboratorium.

---

234. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Constitution der Mauveïne.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Jahre 1888[2]) veröffentlichten wir eine neue Synthese des Phenosafranins und des einfachsten Mauveïns, für welch' letzteres wir den Namen Phenomauveïn vorschlugen. Nitrosoanilin gab mit salzsaurem Anilin in neutraler Lösung kleine Mengen Phenosafranin und daneben ein violettes Indulin; nach analogem Verfahren wurde aus Nitrosodiphenylamin und Anilin das von Perkin entdeckte einfachste Mauveïn (von Perkin als Pseudomauveïn bezeichnet) erhalten.

Die nähere Untersuchung dieser Vorgänge hat nun die Thatsache ergeben, dass das wasserlösliche, oben als violettes Indulin bezeichnete Product der Einwirkung von Nitrosoanilin auf salzsaures Anilin ebenfalls identisch ist mit Phenomauveïn. Die Base desselben bildet aus Benzol kleine bronceglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 246° und hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_4$. Sie ist also wasserfrei wie die Indulinbasen, während sie in ihren Eigenschaften vollständig den Safraninen entspricht. Bekanntlich werden ja auch meistens die

[1]) Offenbar ist der Körper mit einem von Ditte (Compt. rend. 102, 1019) kurz erwähnten Salze identisch, Ditte giebt ihm, ohne Analysenresultate anzuführen, die ganz unwahrscheinliche Formel: $8(NH_4)_2O\ 3V_2O_5\ 4C_2H_2O_4 + 12H_2O$.

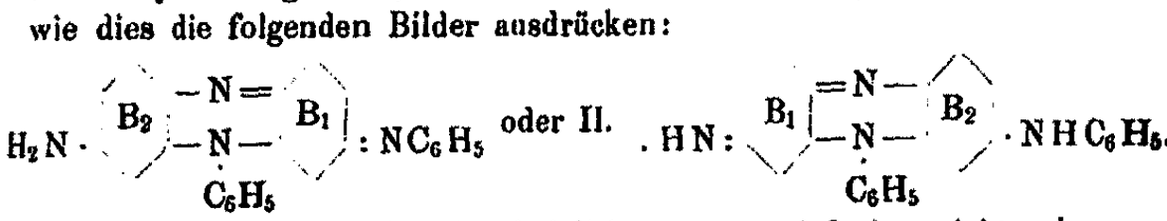
[2]) Diese Berichte 21, 2620.

Mauveïne der Farbgruppe der Safranine zugetheilt und das Pseudomauveïn Perkin's als Phenylphenosafranin angesprochen.

Diese Auffassung ist aber incorrect, da man die Hydratform der Mauveïne nicht kennt, diese Basen vielmehr, wie es scheint, nur in der Indulinform, d. h. als wasserfreie Parachinonderivate erscheinen, während die Phenosafraninbase nach Witt und Nietzki als Ammoniumbase zu betrachten ist. Die Mauveïne sind demgemäss Induline.

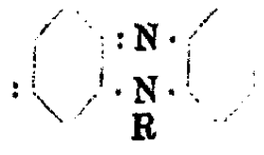
Durch eine neue Synthese des Phenomauveïns sind wir nun auch in der Lage, den Satz aussprechen zu können, dass die Mauveïne als symmetrische Induline betrachtet werden müssen.

Indem wir uns vorbehalten, demnächst ausführlicher an anderer Stelle hierüber zu berichten, wollen wir hier kurz mittheilen, dass das B_2 4-Anilidoindulin [1]), welches wir aus Diphenyl-*m*-phenylendiamin und Nitrosoanilin gewonnen haben, sich bei näherer Untersuchung als identisch mit Phenomauveïn ergeben hat. Damit ist der Beweis für die Symmetrie der Mauveïne gegeben. Das Phenomauveïn kann, dieser Synthese gemäss, nur in zweifacher Weise aufgefasst werden, wie dies die folgenden Bilder ausdrücken:



Beide Formeln sind wahrscheinlich tautomer; jedoch spricht, wie wir bereits in den Annalen hervorgehoben, der Umstand, dass sich eine freie Amidogruppe in dem Indulin nicht nachweisen lässt, dafür, dass vielleicht die zweite Formel vorzuziehen ist. Das aus Nitrosodimethylanilin und Diphenyl-*m*-phenylendiamin entstehende Indazin [2]) ist dem entsprechend Dimethylphenomauveïn.

Der ganze Unterschied zwischen den bisher als Induline und Mauveïne bezeichneten Körperklassen beruht darauf, dass die Mauveïne eine symmetrische, die sogen. Benzolinduline eine asymmetrische Structur besitzen. Das Molekülskelett ist in beiden Fällen dasselbe:



Die grosse Aehnlichkeit der Mauveïne [3]) mit den Safraninen

---

[1]) Ann. d. Chem. 272, 315.

[2]) Ann. d. Chem. 262, 263 sowie 272, 314.

[3]) Wir wollen hier anführen, dass es auch gelungen ist, das Mauvindon,

aus Nitrosophenol und Diphenyl-

spricht dafür, dass auch in den Letzteren die Amidogruppen symmetrisch vertheilt sind. Dies ergiebt sich überdies aus der Synthese des Phenosafranins und Mauveïns aus Nitrosoanilin resp. Nitrosodiphenylamin. Die bisher für die Asymmetrie der Amidogruppen in den Safraninen geltend gemachten Gründe sind auch in einer Studie der Herren G. Körner und C. Schraube (s. Chem. Ztg. 1893, No. 18) widerlegt worden. — Bei der Systematik der grossen Farbgruppen der Safranine, Mauveïne und Induline liegt die einzige Schwierigkeit nur noch in der Frage nach der Constitution der Safraninbasen. Letztere sind bekanntlich wasserlöslich und enthalten, im Vaccuum getrocknet, Sauerstoff. Ausserdem sind diese Basen ziemlich unbeständig und erinnern lebhaft an die sogen. Ammoniumbasen der Chinoline. Nach unsern Versuchen über diese Safraninbasen ist bemerkenswerth, dass die mit Aether, Benzol oder anderen neutralen Lösungsmitteln extrahirten Basen[1]), auch wenn man sie nur im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur trocknet, stets mehr Kohlenstoff enthalten als der Ammoniumbase, ja sogar mehr als einem Ammoniumanhydrid entspricht. Vollständig sauerstofffreie Präparate dieser Basen haben wir allerdings bisher noch nicht erhalten. Wir hoffen jedoch, dass es uns gelingt, die Indulinform der Safranine zu finden und somit die letzten theoretischen Schwierigkeiten auf diesem Gebiete zu beseitigen.

235. Richard Möhlau und R. Berger: Ueber Phenylnaphtaline und Zincke's Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Gelegentlich einer Reihe von Versuchen, über die wir demnächst im Zusammenhang berichten werden und welche von uns in der Absicht angestellt worden sind, die Wirkungsweise fester Diazokörper auf cyclische Verbindungen kennen zu lernen, ist es uns gelungen, die beiden bisher noch nicht mit Sicherheit bekannten Phenylnaphtaline darzustellen.

In der Litteratur finden sich drei Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}$ beschrieben, welche als Phenylnaphtaline aufgefasst werden.

m-phenylendiamin zu gewinnen. Dasselbe gleicht vollkommen den Rosindonen. Die rothviolette Lösung der Base fluorescirt prächtig feuerroth.

[1]) Besonders gut eignet sich zur Darstellung der Safraninbasen das Methylal. Man fällt die Lösungen der Salze mit Natronlauge und extrahirt mit kaltem Methylal. Man erhält durch vorsichtiges Abdunsten des Lösungsmittels die Basen sehr schön krystallisirt.

Der eine dieser Kohlenwasserstoffe entsteht nach Smith[1]) beim Ueberleiten eines Gemenges von Brombenzol und überschüssigem Naphtalin über glühenden Natronkalk. Smith hält ihn für das β-Phenylnaphtalin und nach seinen Angaben bildet er im sublimirten Zustande farblose, durchsichtige Blättchen, die eine blaue Fluorescenz zeigen und besitzt er in Dampfform einen angenehmen, pomeranzenähnlichen Geruch. Der Schmelzpunkt wird zuerst zu 100—101° und 101 bis 102°, dann, mit einem Normalthermometer bestimmt, zu 95—96° angegeben.

Zincke[2]) konnte bei der Wiederholung der Smith'schen Versuche in höchst geringer Ausbeute einen bei 100—102° schmelzenden Körper isoliren, welcher bei der Oxydation α-Naphtochinon lieferte. Er führt des letzteren Entstehung auf einen nicht zu beseitigenden Gehalt an Naphtalin zurück und ist der Ansicht, dass der Kohlenwasserstoff jedenfalls nicht β-Phenylnaphtalin sei, weil er durch Oxydation nicht in das Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ übergehe.

Den zweiten Kohlenwasserstoff erhielt Graebe[3]) beim Glühen von Chrysochinon mit Natronkalk. Nach Schmidt[4]) bildet er Blättchen vom Schmelzpunkt 104—105°. Die Identificirung dieses Kohlenwasserstoffes mit α- oder β-Phenylnaphtalin würde für die Constitution des Chrysens ausschlaggebend sein, allein Bamberger und Burgdorf[5]) ist es nicht gelungen, die Angaben von Graebe und Schmidt, dass bei dieser Reaction ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Phenylnaphtalins und dem angegebenen Schmelzpunkt entsteht, zu bestätigen.

Der dritte Kohlenwasserstoff bildet sich nach Zincke und Breuer[6]) bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Phenylglycol und Phenylacetaldehyd. Er krystallisirt in glänzenden, sehr leichten Blättchen vom Schmelzpunkt 101—101.5°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und wird in essigsaurer Lösung durch Chromsäure zu einem charakteristischen Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ oxydirt. Auf Grund seiner Entstehung und seiner mannigfachen Metamorphosen wurde er von Zincke[7]) schliesslich als β-Phenylnaphtalin angesprochen.

Nach unserer Methode bilden sich die beiden der Theorie nach möglichen Phenylnaphtaline bei der Einwirkung von festem Diazobenzolchlorid auf Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid und zwar überwiegt die Menge des α-Phenylnaphtalins diejenige seines Isomeren um das Neunfache.

[1]) Diese Berichte 12, 1397, 2050. [2]) Ann. d. Chem. 240, 143.
[3]) Diese Berichte 6, 66. [4]) Journ. für prakt. Chem. [2] 9, 285.
[5]) Diese Berichte 23, 2437.
[6]) Diese Berichte 11, 1403; Ann. d. Chem. 226, 23.
[7]) Ann. d. Chem. 240, 137.

$$C_6H_5 . N_2 . Cl + C_{10}H_8 = C_6H_5 . C_{10}H_7 + N_2 + HCl.$$

Daneben entsteht Chlorbenzol und etwas Benzol-azo-naphtalin.

$$C_6H_5 . N_2 . Cl = C_6H_5 . Cl + N_2.$$

$$C_6H_5 . N_2 . Cl + C_{10}H_8 = C_6H_5 . N_2 . C_{10}H_7 + HCl.$$

Das aus 110 g salzsaurem Anilin und 100 g Isoamylnitrit nach den Angaben von Knoevenagel[1]) erhaltene Diazobenzolchlorid wurde allmählich in geschmolzenes und mit etwas frisch bereitetem Aluminiumchlorid versetztes Naphtalin unter Umschütteln eingetragen. Sobald die lebhafte Stickstoff- und Salzsäureentwicklung vorüber war, wurde das dunkelfarbige, noch flüssige Reactionsproduct zur Zerstörung etwa nebenbei gebildeten Benzol-azo-naphtalins mit Zinnchlorür und Salzsäure erwärmt und dann mit Benzol geschüttelt. Die Benzollösung wurde zur Beseitigung der unorganischen Salze und der Säure mit Wasser gewaschen, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und der fractionirten Destillation unterworfen. Nach dem Abdestilliren des Chlorbenzol-haltigen Benzols stieg das Thermometer schnell über 200°. Von 200—250° folgte unreines Naphtalin. Der über 250° siedende Antheil wurde unter vermindertem Druck rectificirt und lieferte nach dem Abdestilliren noch darin enthaltenen Naphtalins bei 160 mm Druck gegen 260—262° einen flüssigen und bei höherer Temperatur einen erstarrenden Körper im Gesammtgewicht von 54.5 g. Dieselben wurden in der Weise von einander getrennt, dass das Gemenge in einer Kältemischung gekühlt und sodann der flüssige vom festen Körper abgesaugt wurde. Eine weitere Trennung und Reinigung liess sich durch wiederholtes Ausfrieren und durch Krystallisation aus verdünntem, heissem Alkohol bewirken.

α-Phenylnaphtalin.

Der flüssige Kohlenwasserstoff erstarrt in der Kälte nicht krystallinisch, sondern wird nur sehr zähflüssig. Er besitzt eine gelbliche Farbe, schwache blaue Fluorescenz und naphtalinähnlichen Geruch, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig und siedet bei 324—325°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}$.

Proc.: C 94.12, H 5.88.
Gef. » » 94.11, » 5.79.

Die Bestimmung der Moleculargrösse nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung im Beckmann'schen Apparat mit Benzol als Lösungsmittel ergab:

Molecülargewicht: Ber. 204.
Gef. 196.

[1]) Diese Berichte 23, 2996.

Nach dem Luftverdrängungsverfahren von V. und C. Meyer wurden folgende Werthe erhalten:

Moleculargewicht: Ber. 204.
Gef. 193.4, 198.4.

Oxydation. 5 g flüssiges Phenylnaphtalin wurden in 200 ccm verdünnter Natronlauge suspendirt und mit kleinen Portionen 5proc. Permanganatlösung versetzt. Bald trat auch beim Erwärmen keine Entfärbung mehr ein, erst nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erfolgte weitere Oxydation des Kohlenwasserstoffes. Als diese zum Stillstande gekommen war, wurde die Flüssigkeit mit schwefliger Säure entfärbt, alkalisch gemacht und vom ausgeschiedenen Manganschlamm abfiltrirt. Das Filtrat schied beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure eine gelblich gefärbte Säure ab, welche aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle wiederholt umkrystallisirt wurde.

Diese Säure bildete nach dem Trocknen mit Fliesspapier lange, farblose, spiessige Nadeln vom Schmelzpunkt 93—94°; nach dem Trocknen bei 100° waren die Krystalle opak und schmolzen nun bei 127—128°. Wurde die Säure mit rauchender Schwefelsäure behandelt und die gebildete Sulfosäure mit Aetznatron verschmolzen, so wurde Alizarin erhalten.

Hierdurch ist die Säure zur Genüge als *o*-Benzoylbenzoësäure charakterisirt. Der flüssige Kohlenwasserstoff ist somit *α*-Phenylnaphtalin.

β-Phenylnaphtalin.

Der feste Kohlenwasserstoff krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in feinen, glänzenden Blättchen, die sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht lösen. Er schmilzt bei 101—102°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und der schwache Geruch seines Dampfes erinnert an den des Diphenyls und Diphenylamins.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}$.
Proc.: C 94.12, H 5.88.
Gef. » » 94.37, » 5.78.

Bei der Bestimmung der Moleculargrösse nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung im Apparat von Beckmann mit Benzol als Lösungsmittel wurde gefunden:

Moleculargewicht: Ber. 204.
Gef. 192.

Wird der Kohlenwasserstoff in warmem Eisessig gelöst und diese Lösung mit einer solchen von Chromsäure in Eisessig versetzt, so verwandelt er sich in einen bei Abschluss des Tageslichtes aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 109—110° krystallisirenden Körper, welcher identisch ist mit dem Chinon $C_{16}H_{10}O_2$,

welches von Zincke und Breuer durch Oxydation ihres Kohlenwasserstoffes aus Phenylglycol und Phenylacetaldehyd gewonnen worden ist. Da diese Forscher nun gezeigt haben, dass jenes Chinon durch verdünnte Natronlauge in das Oxychinon $C_{10}H_9(OH)O_2$, und letzteres bei der Oxydation in alkalischer Lösung mittels Permanganat in die Phenylglyoxyl-*o*-carbonsäure, $HOOC . C_6H_4 . CO . COOH$, übergeht, da ferner bei dem gleichartigen Verhalten über die Identität unserer Kohlenwasserstoffe kein Zweifel obwalten kann, so sind dieselben nichts anderes als β-Phenylnaphtalin, und es hat sich somit Zincke's Ansicht über die Constitution seines Kohlenwasserstoffes als vollständig richtig erwiesen.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Dresden.

236. Hans Rupe und Carl Maull: Ueber einige Derivate der Camphersäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Mai.)

Die Einwirkung von Brom auf Camphersäure ist seit Wreden's bekannter Arbeit[1]) nicht näher studirt worden.

Dieser Forscher erhielt durch Erhitzen von Camphersäure mit Brom im geschlossenen Rohr Bromcamphersäureanhydrid; allerdings, wie auch später von Fittig und Woringer[2]) hervorgehoben wurde, in stets unbefriedigender Ausbeute, überdies konnten immer nur kleine Mengen Camphersäure auf einmal verarbeitet werden.

Wir versuchten deshalb, ob die vortreffliche Volhard'sche Methode[3]), nach welcher die α-Monobromsubstitutionsproducte der aliphatischen Säuren leicht und in guter Ausbeute dargestellt werden können, nicht auch hier zum Ziele führen werde.

Dies ist in der That der Fall:

Als wir auf Camphersäureanhydrid[4]) Brom und Phosphor unter ziemlich genauer Befolgung der von Volhard für die Darstellung der Monobrombernsteinsäure ausgearbeiteten Vorschrift einwirken liessen, erhielten wir in befriedigender Ausbeute Bromcamphersäureanhydrid, welches sowohl gemäss der Analyse als nach allen seinen

---

[1]) Ann. d. Chem. 163, 323. [2]) Ann. d. Chem. 227, 1.

[3]) Ann. d. Chem. 242, 144.

[4]) Dasselbe wurde zuerst nach der Methode von Maissen Fittica, Jahrb. 1880, 381; später, mit besserer Ausbeute, nach der sehr zu empfehlenden Methode von Königs (diese Berichte 26, 817) dargestellt.

Eigenschaften mit dem von Wreden zuerst erhaltenen vollkommen identisch war. Diese Methode hat vor allen den Vortheil, dass beliebig grosse Mengen Camphersäureanhydrid auf einmal bromirt werden können, und somit ist auch die zuerst von Wreden aus dem Bromcamphersäureanhydrid gewonnene Camphansäure[1]), sowie deren Derivate ein leichter zugängliches Material geworden.

Das Brom im Bromcamphersäureanhydrid zeigt eine bemerkenswerthe Beweglichkeit, es setzt sich äusserst leicht, theilweise unter heftiger Reaction, mit gewissen Basen um. So wurden bisher mit Anilin, Paratoluidin, Phenylhydrazin, Piperidin prachtvoll krystallisirende Verbindungen erhalten; die Analyse derselben ergab, dass die Reaction nach folgendem Schema verläuft:

$$C_8H_{13}BrC_2O_3 + 2NH_2R = C_8H_{13}(NHR)C_2O_3 + NH_2R\,.\,HBr.$$

Kocht man das Anilidoanhydrid vom Schmelzpunkt 123° mit verdünnter Natronlauge, so löst es sich und man erhält beim Ansäuern die ebenfalls sehr schön krystallisirende Säure (Schmelzpunkt 154°).

Ganz anders ist das Resultat, wenn man das Anhydrid mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, denn es wird hierbei die Camphansäure gebildet; nach Fittig's grundlegender Untersuchung[2]) ist diese Verbindung das Lacton einer Oxycamphersäure. Wir können deshalb vorläufig annehmen, dass diese Reaction in folgenden Phasen verläuft:

$$C_8H_{13}(NH.C_6H_5)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + H_2O = C_8H_{13}(NH.C_6H_5)<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

$$+ H_2O = C_8H_{13}(OH)<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = C_8H_{13}<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}(COOH) + NH_2C_6H_5.$$

Wreden ist es nicht gelungen, das Brom bei Behandlung des Bromcamphersäureanhydrides mit Natriumamalgam durch Wasserstoff zu ersetzen; man gelangt jedoch leicht zu diesem Ziele, wenn man eine heisse Eisessiglösung dieser Verbindung mit Zinkstaub versetzt, und erhält auf diese Weise Camphersäure zurück. Dagegen gelang es uns bisher nicht, aus dem Bromcamphersäureanhydrid Bromwasserstoff abzuspalten; diese Versuche werden noch fortgesetzt.

Bekanntlich hat Wreden[3]), von der Camphansäure ausgehend, mehrere Methoden zur Darstellung des Tetrahydroxylols angegeben. Da uns jene Säure jetzt in grösserer Menge zu Gebote stand, so haben wir uns mit zweien dieser Methoden näher befasst.

Er erhielt den Kohlenwasserstoff beim Erhitzen der Camphansäure mit Wasser im geschlossenen Rohr bei 180°. Wir haben diesen Versuch mehrere Male unter den verschiedensten Bedingungen wieder-

[1]) loc. cit. [2]) loc. cit. [3]) loc. cit.

holt, konnten jedoch niemals die geringste Spur eines Kohlenwasserstoffes nachweisen; in den Röhren war stets nur sehr geringer Druck. Treibt man den Inhalt derselben mit Wasserdampf über, so reagirt das Destillat stark sauer und man erhält beim Ausschütteln des ätherischen Auszuges mit Sodalösung eine eigenthümlich riechende, ölige Säure, welche in Sodalösung Kaliumpermanganat momentan entfärbt; der Aether lässt beim Verdunsten ein penetrant nach Campher riechendes Oel zurück; beim Destilliren desselben stieg das Thermometer sofort auf 210° und es ging bei dieser Temperatur ein braunes Oel über. Eine grössere Menge Camphansäure fand sich jedesmal unverändert vor. Wir haben es hier wahrscheinlich mit den von Fittig und Woringer[1]) beim Erhitzen des camphansauren Baryts mit Wasser im geschlossenen Rohr als Spaltungsproducte der Camphansäure aufgefundenen Körpern: Lauronolsäure und Campholacton zu thun; auch diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Dagegen erhielten wir bei der Destillation des camphansauren Kalkes nach Wreden's Angabe eine nicht unbeträchtliche Menge eines dunklen Oeles. Dieses liefert nach zweimaligem Fractioniren über metallischem Natrium eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem terpentinölartigen Geruch, Sdp. 118—122°. Wreden's Kohlenwasserstoff siedet bei 119°. Wenn derselbe, wie schon Wreden annimmt, der folgenden Reaction seinen Ursprung verdankt: $C_8H_{14}C_2O_4 = C_8H_{14} + 2CO_2$, so musste er vollständig den Charakter der partiell hydrirten ringförmigen Kohlenwasserstoffe haben. Er wird nun auch durch Kaliumpermanganatlösung sofort oxydirt. Die Dämpfe desselben bräunen schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Augenblicken einen mit einem Tropfen Permanganat getränkten Papierstreifen, der darüber gehalten wird. Eine verdünnte Bromlösung, damit zusammengebracht, wird sofort entfärbt. Dieser Kohlenwasserstoff ist also ganz verschieden von demjenigen, den Wreden[2]) durch Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoff auf 200° erhalten hat. Auch ist dieser letztere neuerdings von Wallach[3]) einer genaueren Untersuchung unterzogen worden; Wallach wies überzeugend nach, dass derselbe Hexahydroxylol, C_8H_{16}, ist.

Das nähere Studium des Tetrahydroxylols aus der Camphansäure möchten wir uns vorbehalten.

[1]) loc. cit.
[2]) Ann. d. Chem. 187, 156, 168; diese Berichte 5, 608; 6, 1379.
[3]) Diese Berichte 25, 921.

237. Theodor Richard Krüger: Ueber Aetherschwefelsäuren secundärer Alkohole.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Entgegen den bisherigen Anschauungen, dass secundäre Alkohole sich mit Schwefelsäure zu Aetherschwefelsäuren nicht verbinden, ist es mir geglückt, solche aus reinem Aethylpropylcarbinol, welches ich durch nascirenden Wasserstoff aus reinem Aethylpropylketon, aus Zinkäthyl und Butyrylchlorid gewonnen, erhalten hatte, darzustellen.

Die Analyse dieses Carbinols ergab auf die Formel $C_6H_{14}O$ stimmende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: C 70.58, H 13.87.
Gef. » » 70.40, » 13.87.

Aethylpropylätherschwefelsaurer Baryt.

Bei der Darstellung dieses Salzes verfährt man am besten so, dass man gleiche Theile Carbinol und Schwefelsäure in zwei grösseren Reagensröhren in eine Kältemischung stellt. Nach einiger Zeit giesst man dann unter gutem Umrühren nach und nach die Schwefelsäure zu dem Carbinol, wobei die Flüssigkeit zäh und steif wird und eine Reaction anscheinend nicht stattgefunden hat. Nachdem man das Reactionsgemisch einige Stunden in der Kälte hat stehen lassen, erwärmt man dasselbe auf dem Wasserbade bis auf 40—50°, wobei es wieder leichtflüssig wird. Hierauf fügt man ein mehrfaches Volumen Wassers hinzu, giebt reinen kohlensauren Baryt bis zur schwach alkalischen Reaction bei und destillirt das Ganze kurze Zeit, bis die mitgebildeten Kohlenwasserstoffe übergegangen sind. Der Kolbeninhalt wird dann filtrirt und erst bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade, später im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Der so erhaltene äthylpropylätherschwefelsaure Baryt krystallisirt in weissen Nädelchen, ist ausserordentlich leicht in Wasser und auch leicht in Alkohol löslich, aus welch letzterem Lösungsmittel er durch die gewöhnlichen Fällungsmittel, wie Aether, Chloroform, Petroleumäther, nicht gefällt wird. Man kann ihn durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten, er ist aber nicht sehr beständig und zersetzt sich leicht unter Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{26}S_2O_8Ba$.
Procente: C 28.85, H 5.21, Ba 27.46.
Gef. » » 28.00, » 5.43 » 27.30[1]).

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass das Salz noch Spuren von schwefelsaurem Baryt enthalten haben muss, welche den Kohlenstoffgehalt heruntergedrückt haben. In Wirklichkeit löst sich auch das

[1]) Berechnet aus dem nach der Verbrennung im Schiffchen verbliebenen Rückstande.

Salz in Wasser unter Hinterlassung von Spuren schwefelsauren Baryts. Zersetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure und destillirt, so ist in dem Destillate der Alkohol des Salzes nachzuweisen, während sich im Rückstande im Kölbchen unter Trübung nach und nach eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Baryt abscheidet. Es ist dies ein Zeichen, dass wirklich ein ätherschwefelsaures Salz vorgelegen hat und kein isomeres sulfonsaures.

Aethylpropylätherschwefelsaures Strychnin.

Bringt man die wässrigen Lösungen der berechneten Mengen von reinem schwefelsaurem Strychnin und dem Barytsalze der Aethylpropylätherschwefelsäure zusammen, bis aller Baryt als schwefelsaurer Baryt gefällt ist, lässt dann absitzen, filtrirt und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation ein, so scheidet sich das äthylpropylätherschwefelsaure Strychnin aus der Lösung in schönen wasserhellen, monoklinen oder rhombischen Täfelchen aus, welche sich in Wasser, namentlich in erwärmtem, leicht lösen. Die Lösung des Salzes giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag oder irgend welche Trübung; dieselbe tritt jedoch in erheblichem Maasse ein, wenn die Lösung mit Salzsäure erwärmt wird. Sie enthält also keine freie Schwefelsäure.

Eine Analyse des mehrfach umkrystallisirten Salzes ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{28}S_2O_8:(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2$.

Procente: C 62.79, H 6.97. SO_4 18.60.

Gef. » » 62.66, » 6.92. » 18.64.

Das Morphinsalz hingegen, welches auch dargestellt wurde, war so unbeständig und leicht zerfliesslich, dass die Analysen genaue Werthe nicht ergaben.

Jedenfalls ist ein Zweifel, dass auch secundäre Alkohole Aetherschwefelsäuren bilden können, wie die vorliegende Untersuchung zeigte, umsomehr ausgeschlossen, da ein synthetisch dargestellter Alkohol angewandt wurde. Bonis[1]) hat aus Methylhexylcarbinol allerdings auch eine Aetherschwefelsäure erhalten, doch hat er den Alkohol nicht synthetisch dargestellt, sondern aus Ricinusöl gewonnen. Die Angaben in Beilstein's Handbuch, dass nur primäre Alkohole Aetherschwefelsäuren geben, sind daher nicht mehr zutreffend.

Noch sei zu bemerken, dass die Aetherschwefelsäuren aus secundären Alkoholen sich leichter in den Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure zersetzen, als die aus normalen Alkoholen dargestellten.

Leipzig, im Mai 1893.

[1]) Compt. rend. 38, 935—937.

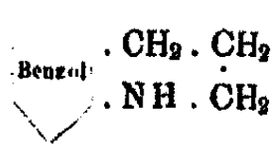
238. Eug. Bamberger und W. Dieckmann: Ueber das Tetrahydrür des Isochinolins[1]).

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

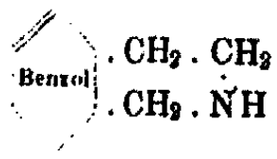
XI. Mittheilung: Ueber hydrirte Chinoline.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Während sich Chinolin und Isochinolin bekanntlich in ihren Eigenschaften ausserordentlich nahestehen, müssen ihre Tetrahydrüre zufolge den früher erörterten Hydrirungsgesetzen erhebliche Unterschiede aufweisen: dasjenige des Chinolins ist functionell ein Alkylanilin, das isomere aber sollte seiner chemischen Natur nach zu den Benzylaminbasen gehören:



T-H-Chinolin



T-H-Isochinolin.

Dass diese tiefgreifenden Unterschiede thatsächlich bestehen, hat der Eine von uns auf Grund einiger Reagensglasversuche schon vor längerer Zeit annehmen dürfen. Eine in der Zwischenzeit mit grösserem Materialaufwand angestellte Versuchsreihe hat die chemische Natur des Tetrahydroisochinolins unzweifelhaft im Sinne obiger Auffassung klargelegt. Der Beweis ist auf den folgenden Blättern enthalten.

Tetrahydroisochinolin ist in jeder Beziehung eine echte »Benzylaminbase« und als solche dem Piperidin sehr nahe verwandt, wenn auch der basische Charakter in Folge des mit dem alicyclischen System verbundenen Benzolrings nicht ganz so stark ausgeprägt sein mag wie beim Piperidin. Es reagirt alkalisch, zieht mit Begierde Kohlensäure an, vereinigt sich mit Schwefelkohlenstoff momentan zum Dithiocarbaminat, bildet mit Diazokörpern unter keinen Umständen Farbstoffe, sondern lediglich Diazoamidoverbindungen — kurzum es ist das getreue Ebenbild des Piperidins und steht im schroffsten Gegensatz zu dem alkylanilinartig reagirenden Tetrahydrochinolin. Von dieser Thatsache haben wir — wie aus dem experimentellen Theil zu ersehen ist — auch eine praktische Nutzanwendung machen können, indem sie es ermöglicht, aus einem etwa 60 pCt. Chinolin enthaltenden »Rohisochinolin« auf ziemlich mühelosem und schnellem Wege reines Isochinolintetrahydrür darzustellen.

Indem wir bezüglich des speciellen Verhaltens dieser Base auf das Folgende verweisen, heben wir nur noch den Verlauf der Oxydation besonders hervor, welcher bis in alle Einzelheiten den von

[1]) Auszug aus der Dissertation von W. Dieckmann. München 1892.

Schotten [1]) und Baum [2]) beim Piperidin resp. Coniin gemachten Beobachtungen entspricht.

Unter der Einwirkung einer alkalischen Permanganatlösung verwandelt sich Benzoyltetrahydroisochinolin in Ortho-ω-Benzoylamidoäthylbenzoësäure

$$\begin{matrix} .CH_2 . CH_2 \\ .CH_2 . N(CO C_6 H_5) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} .CH_2 . CH_2 . NH(CO C_6 H_5) \\ .COOH \end{matrix}$$

welche in ihrem chemischen Charakter der benzoylirten Amido-Valeriansäure $\begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH(CO C_6 H_5) \\ CH_2 . COOH \end{matrix}$ und der benzoylirten Homoconiinsäure $\begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH(C_3 H_7) . NH(CO C_6 H_5) \\ CH_2 . COOH \end{matrix}$ so ähnlich ist, dass uns die Angaben von Schotten und Baum über diese beiden Säuren für die weitere Untersuchung direct als Wegweiser dienen konnten.

Erhitzt man die aus Tetrahydroisochinolin erhaltene Säure mit Salzsäure auf 150—160°, so spaltet sie sich in Benzoësäure und das Chlorhydrat der Ortho-ω-Amidoäthylbenzoësäure, welch' letztere durch Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd in freiem Zustand isolirbar ist — freilich nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, da die schon bei der Homopiperidinsäure und Homoconiinsäure beobachtete Tendenz zur Anhydrisirung (Lactambildung) hier in wesentlich verstärktem Maasse auftritt. Verdampft man die wässerige Lösung auf dem Wasserbad, so bleibt fast ausschliesslich das Anhydrid zurück:

$$\begin{matrix} .CH_2 — CH_2 \\ .COOH\ NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} .CH_2 . CH_2 \\ .CO . NH \end{matrix} + H_2O,$$

welches wir als »Dihydroisochinolon« oder »Hydroisocarbostyril« bezeichnen. Selbst das Chlorhydrat der Amidosäure geht bei längerem Erwärmen der wässerigen Lösung in dieses Lactam über, dessen Bildung auch durch überschüssige Salzsäure nicht verhindert wird, denn man findet es bei der mittels Salzsäure ausgeführten Verseifung der Benzoylsäure neben dem Chlorhydrat der Amidosäure vor. Nur durch Ausschluss von Wasser — aber selbst dann nicht vollständig — war die Lactambildung zu vermeiden. Die trockene Amidosäure kann über concentrirter Schwefelsäure verweilen, ohne sich zu verändern; auf den Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie in Wasser und Dihydroisochinolon.

[1]) Diese Berichte 16, 643; 17, 2545; 21, 2235.
[2]) Diese Berichte 17, 2548; 19, 500.

Man kann zu letzterem auch direct von der benzoylirten Säure aus gelangen, wenn man dieselbe der Destillation unterwirft; sie zerfällt alsdann im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix}\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH(CO C_6H_5)\\ \cdot COOH\end{matrix} = C_6H_5 \cdot COOH + \begin{matrix}\cdot CH_2 \cdot CH_2\\ \cdot CO \cdot NH\end{matrix}$$

Wie schon aus seiner Bildungstendenz zu erwarten, erweist sich das bicyclische System des Dihydroisochinolons als sehr beständig. Das Schotten-Baum'sche Reagenz greift es ebensowenig an wie concentrirte, auf 150° erhitzte Salzsäure. Erst bei längerem Kochen mit Kalilauge wird die Amidosäure regenerirt, wovon man sich leicht mit Hülfe von Benzoylchlorid und Natronlauge überzeugen kann. Die grosse Beständigkeit des Isochinolons vereitelte auch alle Versuche, die Amidosäure durch Abspaltung des Carboxyls in das entsprechende Amin

$$\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

zu verwandeln[1]). Bei verschiedenen Destillationen über Kalk und Soda, zu welchen wir sowohl die Säure als ihr Anhydrid verwendeten, trat als Hauptproduct immer nur Dihydroisochinolon auf, während Andeutungen für die Entstehung der gesuchten Base lediglich in dem stark ammoniakalischen Geruch zu finden waren, der diese Destillationen zu begleiten pflegt[2]).

Die Vermuthung, dass sich zwischen der Ortho-ω-amidoäthylbenzoësäure und ihrem Lactam ähnliche pharmakologische Beziehungen wiederfinden würden wie zwischen der unschädlichen Homopiperidinsäure und dem giftigen Piperidon, hat Hr. Dr. R. Heinz, welcher unserer Bitte um diesbezügliche Versuche auf's Liebenswürdigste entsprach, bestätigt. Er theilt uns darüber Folgendes mit:

[1]) Daher ist auch die Constitution des Hydroisochinolons (und dementsprechend der Amidosäure) noch nicht als absolut sicher festgestellt zu betrachten. Die Oxydation könnte auch in folgendem Sinne verlaufen:

$$\begin{matrix}\cdot CH_2 \cdot CH_2\\ \cdot CH_2 \cdot NH\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}\cdot CH_2 \cdot COOH\\ \cdot CH_2 \cdot NH_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}\cdot CH_2 \cdot CO\\ \cdot CH_2 \cdot NH\end{matrix}$$

Diese Spaltungsrichtung ist indess aus verschiedenen Analogiegründen unwahrscheinlich.

[2]) Bei diesen Destillationen trat auch etwas Benzaldehyd auf, welchen wir in Form seines Phenylhydrazons in reinem Zustand abschieden (Schmelzpunkt 152.5°).

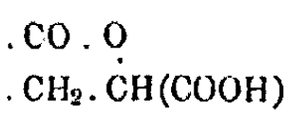
»Die freie Amidosäure ist in relativ grossen Dosen (0.05 g für einen kleinen Frosch) gänzlich unwirksam; bei welchen Mengen physiologische Wirkungen auftreten, war bei der geringen Quantität des übersandten Materials zu constatiren nicht möglich.

Das Hydroisocarbostyril erwies sich dagegen schon in Dosen von $^1/_2$—1 cg wirksam; es verursacht (beim Frosch) Ungeschicklichkeit der Bewegungen bis curareartige Lähmung des Bewegungsapparats. (Beim Kaninchen war auf 0.1 g eine ganz geringe Erweiterung der Pupille zu constatiren.) Das Hydroisocarbostyril besitzt mithin in der That viel intensivere physiologische Wirkungen als die Amidosäure. Jedoch darf man hieraus keine allgemeinen pharmakologischen Schlüsse ziehen. Dass nämlich die Amidosäure weniger wirksam ist, ist nichts Wunderbares, indem merkwürdiger Weise die Säuren überhaupt keine oder doch nur sehr schwache Wirkung haben, so die Fettsäuren, die Sulfonsäuren etc. . . .«

Im Gewande der oben benutzten Formel erscheint das Dihydroisochinolon als Wasserstoffadditionsproduct des kürzlich von Bamberger und Kitschelt aufgefundenen Isocarbostyrils $\begin{matrix}CH\\ |\\ C.(OH)\end{matrix}\!\!\begin{matrix}CH\\ |\\ N\end{matrix}$.

Der experimentelle Nachweis dieser Beziehungen wollte uns indessen nicht gelingen. Wir haben versucht, sowohl Isocarbostyril durch Reduction in das Chinolon als auch umgekehrt dieses durch Oxydation in Isocarbostyril zu verwandeln; beides war ohne Erfolg. Bei verschiedenen Reductionsversuchen blieb Isocarbostyril unverändert.

Ebensowenig glückte die Darstellung des Dihydroisochinolons aus der (später zu beschreibenden) Dihydroisocumarincarbonsäure



Darstellung des Tetrahydroisochinolins.

Reducirt man Isochinolin nach der Vorschrift von Hoogewerff und van Dorp (Rec. trav. chim. 4, 125, 5, 305) mit Zinn und Salzsäure, so entzieht sich ein nicht unerheblicher Theil der Hydrirung, so dass die Operation wiederholt werden muss. Wir fanden es daher zweckmässiger, die Wischnegradsky-Ladenburg'sche Methode anzuwenden. Bei Anwendung von 15 gr Base, 30 g Natrium und 300 gr kochendem, absolutem Alkohol erzielten wir vollständige Reduction.

Das nach einer dieser Methoden erhaltene Hydrirungsproduct enthielt — selbst wenn man Kahlbaum'sches, bei 18° schmelzendes

Isochinolin benutzte — eine gewisse Menge Tetrahydrochinolin; man kann sich durch die auf Zusatz von Diazosulfanilsäure zur schwach sauren Lösung eintretende Röthung leicht davon überzeugen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Chlorhydrats aus absolutem Alkohol, wie es von Hoogewerff und van Dorp empfohlen ist, lässt sich das Hydrochinolin beseitigen. Zweckmässiger ist es, die Trennung auf das verschiedene Verhalten der beiden Basen gegen Diazobenzolsulfosäure oder gegen Schwefelkohlenstoff zu gründen: Chinolintetrahydrür vereinigt sich in schwach saurer Lösung mit dem Diazokörper zu einem tiefrothen (bei früherer Gelegenheit beschriebenen[1]) Azofarbstoff, Isochinolintetrahydrür dagegen bleibt unter diesen Bedingungen unverändert. Wesentliche Unterschiede treten auch im Verhalten gegen ätherischen Schwefelkohlenstoff auf: das Isochinolinderivat wird augenblicklich als Dithiocarbaminat gefällt, das Chinolinderivat bleibt in unverändertem Zustand im Aether zurück. Es hat sich als praktisch erwiesen, beide Methoden folgendermaassen zur Darstellung von reinem Tetrahydroisochinolin aus »Rohisochinolin« zu combiniren.

Käufliche Base, welche nach Angabe der Bezugsquelle etwa 60 pCt. Chinolin enthielt, wurde durch einmaliges Fractioniren zunächst an Isochinolin angereichert und dann mit Natrium und Alkohol reducirt. Das Gemisch der in bekannter Weise isolirten Tetrahydrüre wurde in trockenem Aether gelöst und mit Schwefelkohlenstoff unter Kühlung versetzt. Das sofort ausfallende Dithiocarbaminat wird nach halbstündigem Stehen abgesaugt und mit Aether gewaschen; im Filtrat verbleibt Tetrahydrochinolin, durch Salzsäuregas leicht abscheidbar.[2]) Da sich vom letzteren dem Niederschlag stets geringe Mengen beimischen, muss man die Schwefelkohlenstoffbehandlung wiederholen (nachdem die Base zuvor aus dem Carbaminat regenerirt ist) oder letzteres durch Krystallisation aus Alkohol reinigen, oder aber — und dieses ist am empfehlenswerthesten — man lässt eine Trennung mittels Diazobenzolsulfosäure nachfolgen. Zu dem Zweck wird der Schwefelkohlenstoffniederschlag durch Kochen mit starker Salzsäure in seine Generatoren zerlegt und die regenerirte Base in schwach saurer Lösung einen Tag mit fein aufgeschlemmter Diazosulfanilsäure in Berührung gelassen. Uebersättigt man alsdann mit Natronlauge, so führt ein durch die Flüssigkeit geleiteter Dampfstrom völlig reines Tetrahydroisochinolin mit sich, während die geringe Menge Chinolintetrahydrür, welche in der Schwefelkohlenstofffällung vorhanden war, als Farbsalz in Rückstand verbleibt.

[1]) Ann. d. Chem. 257, 24.

[2]) Sollten noch geringe Mengen unreducirter Basen vorhanden sein, so werden auch diese im Filtrat verbleiben.

Von der Reinheit des so erhaltenen Präparats überzeugt man sich durch Diazosulfanilsäure; dieselbe darf nicht die geringste Färbung erzeugen. Die Angaben von Hoogewerff und van Dorp könnten wir genau bestätigen. Hinzuzufügen ist Folgendes:

In einer nicht allzu verdünnten Lösung des Chlorhydrats erzeugt:

Queckeilberchlorid: einen weissen, in kaltem Wasser schwer löslichen Niederschlag eines Doppelsalzes, welches — aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt — bei 151° schmilzt.

Kaliumbichromat: weder Fällung noch Färbung (Unterschied von den Hydrochinolinbasen).

Bromwasser: eine intensiv gelbe, ölige, in heissem Wasser lösliche Fällung; bei stärkerer Verdünnung nur Gelbfärbung.

Ferrocyankalium: nach dem Ansäuern einen weissen, in heissem Wasser leicht löslichen und beim Erkalten in feinen Nadeln auskrystallisirenden Niederschlag.

Benzochinon[1]): nach kurzer Zeit eine allmählich nachdunkelnde, himbeer- bis biuretrothe Färbung, die beim Erwärmen in Carmoisin umschlägt.

Chlorkalk: eine starke Trübung in Folge der Bildung eines öligen, mit Aether extrahirbaren Chlorimides, dessen alkoholische Lösung auf Zusatz von Anilin und Salzsäure eine anfangs grüne, beim Erwärmen durch Violettroth in Bordeaux übergehende Färbung annimmt.

Wässrige Pikrinsäure: einen in kaltem Wasser fast unlöslichen, gelben Niederschlag des Pikrats. Durch Krystallisation aus reichlichen Mengen kochenden Wassers oder aus Alkohol erhält man es in Form glasglänzender, gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 195°.

Analyse: Ber. Procente: N Ber. = 15.47.
Gef. » Gef. = 15.96.

Diazoamidobenzoltetrahydroisochinolin, $C_9H_{10}N \cdot N_2C_6H_5$.

1.5 g in Wasser suspendirter Base wurden unter Wasserkühlung zu einer Lösung der molecularen Menge Diazobenzolnitrat und überschüssigem Natriumacetat gesetzt. Nach kurzer Zeit schied sich — besonders an den Gefässwandungen — die Diazoamidoverbindung in dicken Flocken aus, welche nach einigen Stunden abgesogen, auf Porcellan getrocknet und durch Umkrystallisiren aus Ligroïn in farblosen, wasserklaren, langen, platten Prismen vom Schmelzpunkt 61.5° in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurden. Sie bräunten sich allmählich an der Luft — ebenso wie die durch Umkrystallisiren aus

[1]) Auch die Hydrochinoline geben — in Wasser suspendirt oder in alkoholischer mit etwas Eisessig versetzter Lösung — charakteristische Färbungen mit Chinon; Tetrahydrochinolin z. B. eine tief blauviolette. Diese recht empfindliche Reaction scheint nicht bekannt zu sein.

absolutem Alkohol erhaltenen atlasglänzenden, prismatischen Krystalle. Einfacher wird die Diazoamidoverbindung beim Versetzen einer frisch bereiteten Diazobenzolchloridlösung mit einer Lösung der molecularen Menge Chlorhydrat und überschüssigem Natriumacetat erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 17.72.
Gef. » » 17.97.

Die Substanz zeigt alle typischen Reactionen der Diazoamidoverbindungen: Rothfärbung mit schmelzendem Resorcin, violettrothe Färbung auf Zusatz von Eisessig und α-Naphtylamin, Spaltung durch Säuren in Stickstoff, Phenol und die ursprüngliche Base etc. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie nicht; Pikrinsäure fällt (nicht sehr schwer in Aether lösliche) Nadeln eines Pikrats. Wir machen besonders darauf aufmerksam, dass hier eine völlig farblose Diazoamidoverbindung vorliegt[1]).

Nitrosotetrahydroisochinolin, $C_9H_{10}N-NO$.

Wird in guter Ausbeute erhalten beim Aufkochen einer verdünnten salzsauren Lösung des Tetrahydroisochinolins mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines gelbbraunen Oels, das beim Schütteln mit kaltem Wasser erstarrt. Nach dem Extrahiren mit Aether, Trocknen der ätherischen Lösung und Abdampfen des Aethers hinterbleibt das Nitrosotetrahydroisochinolin als bald erstarrendes Oel, das durch Umkrystallisiren aus Ligroïn in fast farblosen, stark lichtbrechenden, flachen Nadeln von schwach aromatischem, zimmtähnlichen Geruch und dem Schmelzpunkt 53° erhalten wird.

Das Nitrosotetrahydroisochinolin ist leicht löslich in den organischen Solventien; auch conc. Salzsäure nimmt es unschwer auf, Wasser scheidet es aus dieser Lösung unverändert wieder aus.

Analyse Ber. Procente: N 17.28.
Gef. » » 17.31.

Tetrahydroisochinolyldithiocarbaminsaures Tetrahydroisochinolin,

$$CS<\begin{matrix}NC_9H_{10}\\SH,\ NHC_9H_{10}.\end{matrix}$$

Schwefelkohlenstoff erzeugt in der absolut ätherischen Lösung des Tetrahydroisochinolins momentan und quantitativ einen schneeweissen Niederschlag von Tetrahydroisochinolyldithiocarbaminsaurem Tetrahydroisochinolin, welcher nach kurzem Stehen abgesogen, mit Aether gut ausgewaschen und zur Vermeidung der sonst bald eintretenden Bräunung möglichst schnell auf Porcellan gestrichen wird.

[1]) Vergl. diese Berichte 24, 2073. Auf S. 492, Jahrgang 26 dieser Berichte muss es übrigens in der Anmerkung statt »Tetrahydrochinolin« heissen: «Tetrahydroisochinolin«.

Das Salz stellt ein äusserst leichtes, stark elektrisches weisses Pulver dar, und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in dem es ziemlich löslich ist, in rosettenförmig gruppirten Nadeln erhalten, die nach vorhergehendem Sintern unter starker Bräunung bei 173 bis 174° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 18.71.
Gef. » » 18.87.

Concentrirte Salzsäure zerlegt die Verbindung schon in der Kälte in Schwefelkohlenstoff und salzsaures Tetrahydroisochinolin. Nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs durch längeres Kochen lässt sich die Base aus dem rückständigen Chlorhydrat wiedergewinnen; darauf beruht die oben angegebene Reinigungsmethode des Tetrahydroisochinolins.

In der verdünnten alkoholischen Lösung der Verbindung erzeugt Kupferacetat rothbraune Flocken, Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der in viel heissem Alkohol löslich ist, Bleiacetat weisse, voluminöse Flocken, die auch beim Kochen nicht sichtbar zersetzt werden, Silbernitratlösung einen voluminösen, sich beim Erwärmen schwärzenden, hellcitronengelben Niederschlag.

Tetrahydroisochinolylharnstoff, $CO<^{NH_2}_{NC_9H_{10}}$.

Beim Vermischen äquivalenter Mengen des Chlorhydrats und cyansauren Kalis in wässriger Lösung scheidet sich nach wenigen Minuten der oben bezeichnete Harnstoff in weissen, glänzenden Blättchen ab, welche die ganze Flüssigkeit allmählich breiartig erfüllen. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser wird er in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 169° erhalten. In Aether ist er äusserst schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 15.91.
Gef. » » 15.97.

Phenyltetrahydroisochinolylharnstoff, $CO<^{NHC_6H_5}_{NC_9H_{10}}$.

0.5 g Base wurden in wasserfreiem Aether gelöst und mit der äquivalenten Menge Phenylcyanat unter Kühlung versetzt. Der nach kurzer Zeit als bald erstarrendes Oel ausfallende Körper bildete nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol feine, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 144°. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: N 11.11.
Gef. » » 11.32.

Phenyltetrahydroisochinolylthioharnstoff, $CS<^{NHC_6H_5}_{NC_9H_{10}}$.

Beim Vermischen äquivalenter Mengen von Tetrahydroisochinolin und Phenylsenföl entsteht unter starker Erwärmung die in der Ueber-

schrift bezeichnete Substanz als bald erstarrender Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol die Form feiner, glänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 140° annimmt und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der zuvor beschriebene Körper zeigt.

Analyse: Ber. Procente: N 10.45.
Gef. « « 10.64.

Methylirung des Tetrahydroisochinolins.

Verschiedene Versuche, die Methylirung des Tetrahydroisochinolins nach der von Ladenburg empfohlenen Methode (Behandlung der in Wasser suspendirten Base mit methylschwefelsaurem Kali) zu erreichen, führten nicht zum Ziel. Obgleich die alkalische Reaction des Gemisches nach mehrstündigem Kochen verschwunden war, erwies sich die alsdann isolirte Base als unverändertes Ausgangsmaterial. Behandlung mit äquimolecularen Mengen Jodmethyl in ätherischer Lösung ergab nur Spuren von Methyltetrahydroisochinolin; ein Theil war in das quaternäre Jodid übergeführt, während der Rest sich unverändert wieder vorfand. Das mittels Ferrocyankalium in üblicher Weise isolirte quaternäre Salz wurde durch Umkrystalliren aus absolutem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 189° erhalten, welche sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen und durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt werden.

Natronlauge salzt es aus der wässrigen Lösung aus. Bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (Indicator: Kaliumchromat) wurden auf 0,2596 g 9 ccm verbraucht.

Analyse: Ber. Procente: J 43.85.
Gef. » « 43.84.

Acetyltetrahydroisochinolin

wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler als dickes, unter 70 mm Druck bei 220—25° siedendes, farbloses Oel erhalten, das erst nach wochenlangem Stehen zu einem Brei schön ausgebildeter, wasserklarer Krystalle erstarrte, die nach dem Waschen mit Ligroïn bei 46° schmolzen. Aus der Lösung in Ligroïn wurde es nur bei Anregung durch einen fertig gebildeten Krystall in starrer Form erhalten. Unlöslich in Wasser, löst es sich leicht in den üblichen organischen Solventien.

Analyse: Ber. Procente: N 8.00.
Gef. » « 7.99.

Benzoyltetrahydroisochinolin.

Die Benzoylirung erfolgt glatt nach der Schotten-Baum'schen Methode. Gewöhnlich wurden 20 g Base mit etwa 15 g Kali in der gleichen Menge Wasser gelöst und allmählich unter Umschwenken und Eiskühlung mit 25 — 30 g Benzoylchlorid versetzt, worauf

sich die Benzoylverbindung als dickes, zähes Oel am Boden absetzte.

Nach dem Verdünnen mit Wasser und kurzem gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad zum Zweck der Verseifung überschüssigen Benzoylchlorids wurde mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung je 2 Mal mit verdünnter Natronlauge und Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung hinterliess das Benzoylproduct in fast quantitativer Ausbeute als dickes Oel, aus dem sich erst nach monatelangem Stehen kleine, anscheinend rhombische, stark lichtbrechende Krystalle abschieden, die nach dem Waschen mit Alkohol den Schmelzpunkt 129° zeigten.

Erhitzen der Base mit Benzoylchlorid am Rückflusskühler auf 140—160° bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung führte zum gleichen (aber durch harzige Beimengungen verunreinigten) Product.

Benzoylhydroisochinolin siedet bei circa 50 mm Druck unter fortschreitender Bräunung bei 245 — 250°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.9.
Gef. » » 5.68.

Oxydation des Benzoyltetrahydroisochinolins.

Je 3 g wurden in ½ Liter Wasser suspendirt und bei einer Temperatur von 70—80° unter beständigem, am besten durch eine Turbine bewirkten Umrühren allmählich mit einer Lösung von 6 g Kaliumpermanganat und 1 g krystallisirter Soda in etwa 160 g Wasser versetzt, wobei vor weiterem Zusatz von Permanganat die völlige Entfärbung der über dem ausgeschiedenen Braunstein stehenden Flüssigkeit abgewartet wurde. Die Oxydation war in spätestens 12 Stunden beendigt. Aus dem Braunsteinfiltrat wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether neben Spuren unveränderten Benzoylproductes eine nicht unbeträchtliche Menge Benzamid gewonnen, welches nach Verdampfen des Aethers und Umkrystallisiren aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln erhalten wurde und durch den Schmelzpunkt von 126—127° sowie durch die Zerlegbarkeit in Ammoniak und Benzoësäure leicht zu identificiren war.

Die vom Benzamid befreite wässrige Lösung wurde auf etwa 250 ccm eingedampft und noch heiss mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sofort ein krystallinischer weisser Niederschlag entstand, der die ganze Flüssigkeit erfüllte und sich bei Erkalten noch erheblich vermehrte.

Aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, erschien er beim Erkalten in feinen, filzartig verwobenen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 172°; in kaltem Wasser sind dieselben fast unlöslich, aus heissem Essigäther scheiden sie sich in Nadeln oder kurzen Prismen vom gleichen Schmelzpunkt aus. Ausser den Eigenschaften einer

starken Säure zeigen sie zugleich auch schwach basischen Charakter, indem sie sich in concentrirter Salzsäure lösen und durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgefällt werden.

Alkohol, Aceton und Eisessig nehmen die Säure nur in der Wärme reichlich auf, halten jedoch beim Erkalten nicht unbeträchtliche Mengen in Lösung. Aether und Chloroform lösen auch in der Hitze nur wenig; die Unlöslichkeit in Benzol und Ligroin eignet sich besonders zur Trennung von Benzoësäure.

Die Analyse ergab auf die Formel $C_{16}H_{15}NO_3$ stimmende Resultate:

Analyse: Ber. Procente: N 5.2, C 71.38, H 5.58.
Gef. » » 5.33, » 71.29, » 5.85.

Lösungen der Schwermetalle (Eisen, Quecksilber, Zinn, Zink, Kobalt, Nickel etc.) erzeugen in den Lösungen der Alkalisalze Fällungen, welche meist auch in heissem Wasser — nicht ohne theilweise Verharzung — sehr schwer löslich sind. Analysirt wurden Silber-, Kupfer-, Baryum- und Bleisalz.

Das Silbersalz fällt als flockiges, krystallinisches, auch in kochendem Wasser wenig lösliches Präcipitat aus, welches durch grosse Lichtbeständigkeit ausgezeichnet ist.

Die Analyse des gut ausgewaschenen, nicht umkrystallisirten Salzes ergab folgende Resultate:

Analyse: Ber. Procente: Ag 28.72, C 51.07, H 3.72.
Gef. » » 28.72, 28.87, « 50.95, » 3.70.

Das als flockiger, weisser Niederschlag erhaltene Bleisalz wurde direct der Analyse unterworfen:

Analyse: Ber. für 1 Mol. H_2O
Procente: H_2O 2.36.
Gef. » » 2.14, 2.32 (Verlust im Exsiccator, schneller bei 110—120°).

Analyse: Ber. Procente: Pb 27.86.
Gef. » » 28.12 (wasserfreies Salz).

Chloroform und Alkohol lösen grosse Mengen des Salzes, beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet es sich amorph wieder aus. Aether löst nur Spuren.

Das Kupfersalz wurde als hellblauer, flockiger Niederschlag erhalten. Ein Theil geht beim Erwärmen mit Wasser unter Verharzung des Restes in Lösung und scheidet sich im Filtrat in kleinen, glänzenden Blättchen aus.

Das nicht umkrystallisirte Salz wurde direct analysirt:

Analyse: Ber. für 2 Mol. Procente: H_2O 5.75.
Gef. » » 5.36 (bei 120°).
Ber. für wasserfreies Salz Procente: Cu 10.68.
Gef. » » 10.59.

Das Baryumsalz ist leicht löslich in Wasser. Nach dem Eindampfen der durch genaue Neutralisation der Säure mit Barytwasser erhaltenen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in Aggregaten feiner, perlmutterglänzender Blättchen aus, die durch Waschen mit Chloroform von Spuren anhaftender Säure befreit werden.

Analyse: Ber. für 6 Mol. H_2O
Procente: H_2O 13.83.
Gef. » » 14.19 über conc. Schwefelsäure.
Ber. für wasserfreies Salz Procente: Ba 20.36.
Gef. » » 20.33.

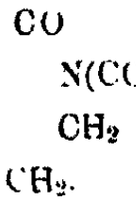
Das durch Neutralisirung der Säure mit Kalkwasser erhaltene Kalksalz bildet ziemlich leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen.

Das etwas eingeengte Filtrat der benzoylirten Amidoäthylbenzoësäure gab an Aether ein durch Chloroform unschwer zerlegbares Gemenge von Benzoësäure und Phtalsäure ab; letztere — in Chloroform unlöslich und sowohl als solche wie in Form des Anhydrids leicht identificirbar — gab vor dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thiophen und Schwefelsäure eine deutliche Färbung, welche wohl die gleichzeitige Entstehung von geringen Mengen einer Ketonsäure vermuthen lässt; dieselbe zu isoliren, war nicht möglich.

In der ausgeätherten wässrigen Lauge liess sich Oxalsäure mittels Gypswasser nachweisen.

Neben etwa 50—60 pCt. Benzoylamidoäthylbenzoësäure waren zu isoliren: 15 pCt. Benzoësäure, 6 pCt. Benzamid, 20 pCt. Phtalsäure und geringe Mengen Oxalsäure.

Benzoylhydroisocarbostyril,



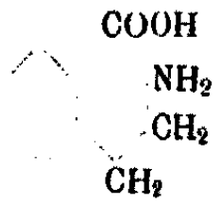
1 g Säure wurde 2 Stunden lang am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid gekocht. Aus dem Reactionsproduct schied sich auf Zusatz von Wasser ein Oel aus, das beim Schütteln sehr bald erstarrte. Nach dem Uebersättigen der Flüssigkeit mit Ammoniak wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der Aether hinterliess ein bald krystallinisch erstarrendes Oel, das durch Umkrystallisiren aus heissem 96 procentigem Alkohol in bis 4 cm langen, farblosen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 132° erhalten wurde. Aus der alkoholischen Mutterlauge krystallisirte auf Zusatz von Wasser noch eine beträchtliche Menge feiner Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt aus.

Die Analyse ergab auf die Formel des Anhydrids der Benzoylsäure stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: C 76.49, H 5.18, N 5.58.
Gef. » » 76.33, » 5.24, » 5.66.

Unlöslich in Wasser und conc. Salzsäure, löst sich das Benzoylhydroisocarbostyril leicht in Eisessig, Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Natronlauge wird die Benzoylgruppe abgespalten unter Bildung von Benzoësäure und Hydroisocarbostyril, das durch Ausziehen der alkalischen Lösung mit Aether isolirt und im ätherischen Auszug durch die Alkaloïdreagentien (s. unten) leicht nachgewiesen werden kann.

Amidoäthylbenzoësäure,



Beim Erhitzen der Benzoylsäure mit conc. Salzsäure im Rohr auf 150—160° wird die Benzoylgruppe quantitativ abgespalten. 5 g Säure wurden mit etwa 30 ccm conc. Salzsäure 12 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit langstrahlig krystallisirter Benzoësäure erfüllt, und nur wenn die Dauer oder Temperatur zur völligen Spaltung nicht ausgereicht hatte, fand sich daneben unveränderte Benzoylsäure als leicht erkennbare, körnige Abscheidung vor, die bei längerem Erhitzen ebenfalls zerlegt wurde. Bei Temperaturen unter 150° verläuft die Spaltung erheblich langsamer; höhere Temperatur scheint die Bildung des Anhydrids zu begünstigen. Der Röhreninhalt wurde nach dem Verdünnen mit Wasser von der Hauptmenge der Benzoësäure abfiltrirt, das Filtrat mehrfach ausgeäthert und auf dem Wasserbade verdampft.

Der ätherische Auszug hinterliess nach Entfernung der Benzoësäure durch Ausschütteln mit wässrigem Ammoniak und nachdem er über Potasche getrocknet war, ein nach kurzem Stehen erstarrendes Oel, das sich als Hydroisocarbostyril erwies. Derselbe Körper fand sich neben salzsaurer Amidosäure auch im Verdampfungsrückstand des ausgeätherten Röhreninhalts. Nach Entfernung der Salzsäure im Vacuum über Kali wurde der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und mit Aether gefällt; auf diese Weise wurde das Chlorhydrat der Amidosäure in farblosen, krystallinischen Blättchen erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol den Schmelzpunkt 199—200° zeigten. Die alkoholisch ätherischen Mutterlaugen hinterliessen beim Verdampfen erhebliche Mengen Hydroisocarbostyril. Eine mit der Darstellung freier Amidosäure (durch Entchlorirung mit frisch gefälltem Silberoxyd) verbundene Chlorbestimmung ergab auf die Formel $C_9H_{11}NO_2.HCl$ stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 17.60.
Gef. » » 17.43.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und wird durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt.

Die Ausbeute an salzsaurer Amidosäure wird dadurch stark herabgedrückt, dass ein grosser Theil beim Verdampfen der wässrigen Lösung und auch schon während der Spaltung in Hydroisocarbostyril übergeht. Aus 10 g Benzoylsäure wurden statt der berechneten 7.5 g meistens nur 3 g Chlorhydrat, neben der etwa gleichen Menge Hydroisocarbostyril erhalten.

Das ziemlich schwer lösliche, aus heissem Wasser gut umkrystallisirbare Chloroplatinat der Amidosäure besteht aus feinen gelben Nadeln und schmilzt ziemlich scharf unter Bräunung und Zersetzung bei 230°.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{11}NO_2,HCl)_2PtCl_4 + 2(H_2O)$.
Procente: HO_2 4.64, Pt 25.03.
Gef. » » 4.51, » 25.10. (Exsiccatorverlust).

Zur Darstellung der freien Amidosäure wurde ihr Chlorhydrat in warmer wässriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt. Das Filtrat vom Chlorsilber — von gelöstem Metall durch Schwefelwasserstoff befreit[1]) — hinterliess nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein gelbliches, erst nach längerer Zeit erstarrendes Oel — ein Gemenge der gesuchten Amidosäure und ihres (grossentheils während des Eindampfens erzeugten) Anhydrids. Die erstere, welche nur in geringer Menge zugegen war, schied sich auf Zusatz von Aether zur absolut alkoholischen Lösung als krystallinische Fällung ab, während die alkoholisch-ätherische Lösung das Dihydroisochinolon (Anhydrid der Säure) als öligen Rückstand hinterliess; es erwies sich als identisch mit der oben erwähnten Substanz, welche bei der Verseifung der benzoylirten Säure mittels Salzsäure entstanden und durch Ausäthern der salzsauren Lösung isolirt worden war.

Diese Anhydrisirung der Amidosäure bei der Entchlorung durch Silberoxyd liess sich fast vollständig vermeiden, als man in alkoholischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur operirte.

Die von Chlor und Silber befreite alkoholische Lösung schied beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure feine Nadeln der Amidosäure in guter Ausbeute ab, während die Mutterlauge (nach dem Ausfällen des Restes mit Aether) als Verdampfungsrückstand nur geringe Mengen Hydroisocarbostyril hinterliess.

Durch Umkrystallisiren aus absolutem oder mässig verdünntem Alkohol wird die Amidosäure in farblosen, glänzenden, stark lichtbrechenden Nädelchen erhalten, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens innerhalb 160—165° schmelzen. Sie sind in Wasser spielend leicht, etwas weniger in Alkohol löslich. Beim Erhitzen über den

[1]) Das Schwefelsilber schied sich bisweilen in colloïdaler und daher nicht filtrirbarer Form ab; man musste alsdann zur Trockniss eindampfen und den Rückstand wieder mit Wasser aufnehmen.

Schmelzpunkt findet unter Aufschäumen Wasserverlust statt, indem sich Hydroisocarbostyril bildet, welches leicht durch die Alkaloïdreactionen erkannt werden kann; die freie Säure zeigt die letzteren nicht. Diese Wasserabspaltung bei der Schmelztemperatur macht es erklärlich, dass Proben der gleichen Krystallisation je nach der Schnelligkeit des Erhitzens im Capillarröhrchen zwischen den oben angegebenen Grenzen schwankende Schmelzpunkte zeigten.

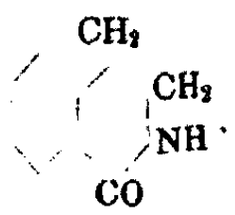
Die mit Mineralsäuren und Schwermetallen gebildeten Salze der Amidosäure sind in Wasser leicht löslich.

Wie die beim Verdampfen der wässrigen Lösungen gemachten Erfahrungen zeigen, tritt schon hierbei Wasserabspaltung in sehr erheblichem Grade ein. In absolut alkoholischer Lösung und im Vacuum über Schwefelsäure zeigt sich die Säure beständig.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab folgende Analysenzahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 65.45, H 6.67, N 8.48.
Gef. » » 65.27, » 6.72. » 8.61.

Dihydroisochinolon oder Hydroisocarbostyril,



Die Tendenz zur Bildung des Anhydrids ist sehr gross. Erhalten wurde es beim Kochen des Benzoylanhydrids mit Natronlauge, beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Amidosäure und ihres Chlorhydrats und selbst bei der Spaltung der Benzoylsäure durch conc. Salzsäure. Zur Darstellung eignet sich am besten die Zerlegung der Benzoylsäure durch Destillation. Bei etwa 260° zerfällt sie in Benzoësäure und Hydroisocarbostyril, indem zugleich etwas Benzonitrilgeruch auftritt. Das zunächst destillirende Gemisch erstarrt in der Vorlage krystallinisch, oberhalb 300° aber geht ein dickflüssiges, nur sehr langsam krystallisirendes Oel über, während sehr geringe Mengen harziger Substanzen im Destillationsgefäss zurückbleiben.

Nach der Behandlung mit Wasserdampf (zum Zweck der Entfernung des Benzonitrils) wurde das Destillat mit Aether aufgenommen, durch Ausschütteln mit Ammoniak von Benzoësäure befreit und über Pottasche getrocknet. Das beim Abdampfen des Aethers hinterbleibende gelbliche Oel erstarrt nach einiger Zeit in strahlig-krystallinischen, eisblumenartig die Gefässwand überziehenden Massen. Beim Kochen mit leicht flüchtigem Ligroïn geht es allmählich in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in glasglänzenden, rosettenförmigen Nadeln aus, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 70 bis 71° zeigen.

Die Analysenresultate stimmen auf die Formel C_9H_9NO.

Analyse: Ber. Procente: C 73.47, H 6.12, N 9.52.
Gef. » » 73.75, » 6.23, » 9.62.

Das Hydroisocarbostyril löst sich ziemlich leicht in Wasser, besonders heissem, und wird durch Zusatz von Alkalien aus dieser Lösung ausgeschieden. Die Lösung in conc. Salzsäure trübt sich auf Zusatz von Wasser und wird durch Hinzufügen von mehr Wasser wieder klar. Aether extrahirt aus dieser verdünnten salzsauren Flüssigkeit die gelöste Substanz. Alkohol, Chloroform und Aether nehmen Hydroisocarbostyril leicht auf. Es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und destillirt unzersetzt oberhalb 300°.

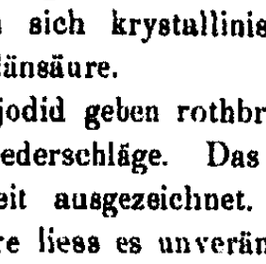
Auch sehr verdünnte wässrige Lösungen geben mit den specifischen Alkaloïdreagentien charakteristische Fällungen. So erzeugt Phosphorwolframsäure einen weissen flockigen Niederschlag, löslich in heissem Wasser und beim Erkalten sich krystallinisch wieder ausscheidend. Aehnlich Phosphormolybdänsäure.

Jod-Jodkalium und Kalium-Wismuthjodid geben rothbraune voluminöse, in heissem Wasser lösliche Niederschläge. Das Hydroisocarbostyril ist durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Längeres Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure liess es unverändert; auch nach viertelstündigem Kochen mit zehnprocentiger Kalilauge wurde der grösste Theil wiedergewonnen; nur geringe Mengen waren in das Kalisalz der Amidosäure verwandelt, wie die Bildung der leicht nachweisbaren Benzoylsäure bei Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge bewies.

Methylirungsversuche, unter Anwendung von Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung bei 100° ausgeführt, blieben erfolglos.

Zur sicheren Aufklärung der Constitution wäre es von Wichtigkeit gewesen, Beziehungen zwischen dem von Bamberger und Kitschelt aufgefundenen Isocarbostyril [1]) und dem von uns erhaltenen Hydroisocarbostyril experimentell nachzuweisen. Die Reduction des Isocarbostyrils gelang aber weder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure noch durch Behandlung mit Natriumamalgam. Auch das umgekehrte Problem — Ueberführung des wasserstoffreicheren Körpers in den wasserstoffärmeren — liess sich nicht lösen.

Acetylhydroisocarbostyril,



durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt, wird als schnell erstarrendes Oel erhalten, welches aus verdünntem Alkohol in glän-

[1]) Diese Berichte 25, 1145.

zenden Krystallen vom Schmelzpunkt 100° anschiesst. Unlöslich in Wasser, löst es sich leicht in heissem Alkohol und kommt beim Erkalten grossentheils wieder heraus.

Analyse: Ber. Procente: N 7.41.
Gef. » » 7.33.

239. Spencer U. Pickering: Die Gefrierpunkte von Chlornatriumlösungen.

(Eingegangen am 6. April.)

In einer Mittheilung aus Professor Ostwald's Laboratorium hat kürzlich Hr. Harry Jones [1]) einige Bestimmungen der Gefrierpunkte schwacher Lösungen von Chlornatrium veröffentlicht, welche seiner Ansicht nach zu Schlussfolgerungen führen, die den von mir aus meinen Resultaten [2]) gezogenen diametral entgegengesetzt sind. Hr. Jones hat sich offenbar grosse Mühe gegeben, Resultate zu erzielen, welche den höchsten Grad von Genauigkeit aufweisen, doch hat er sich mit einer sehr oberflächlichen Prüfung dieser Resultate begnügt, und ich glaube, dass sie bei richtiger Prüfung sich als Bestätigungen meiner eigenen Ergebnisse in allen wichtigen Einzelheiten erweisen werden.

Um den Gegenstand so wenig als möglich zu compliciren, wird es gut sein, vorläufig Hrn. Jones Schätzung der Genauigkeit seiner eigenen Beobachtungen zu acceptiren, doch sollte diese Annahme meiner Ansicht nach mit einigem Vorbehalt gemacht werden, da das Thermometer, welches er anwendet, zehnmal empfindlicher ist, als irgend ein Instrument, das irgend ein anderer Physiker sich zu verschaffen im Stande gewesen ist; auch hat er bisher kaum irgend welche Einzelheiten betreffs seiner Eigenschaften und die bei seiner Herstellung angewandten Vorsichtsmaassregeln gegeben.

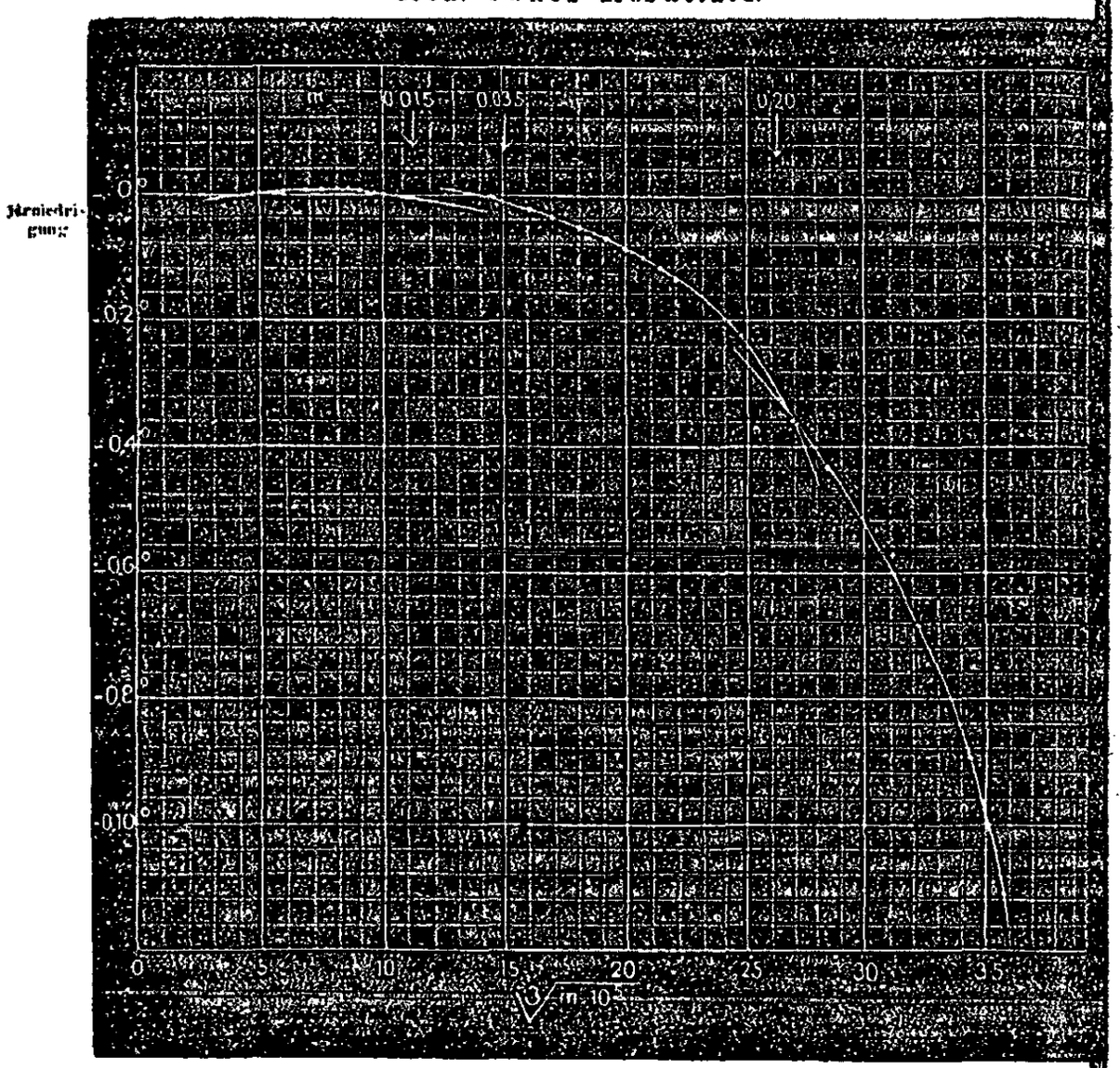
Hr. Jones zieht den Schluss, dass seine Resultate in keiner Weise Knicke andeuten, und es ist auch kaum wahrscheinlich, dass sie solche aufweisen können da sie nicht weiter geprüft sind als durch Eintheilung in drei willkürliche und nicht übereinander greifende Abtheilungen, und da jede dieser Abtheilungen in einem gänzlich verschiedenen Maassstab aufgezeichnet worden ist. Es ist nur nöthig, die Resultate in einer geeigneten Weise aufzuzeichnen, um zu sehen, dass sie thatsächlich die Existenz von Knicken sehr deutlich an-

[1]) Diese Berichte 26, 547 u. Zeitschrift für physik. Chemie 11, 110.
[2]) Diese Berichte 25, 1314.

zeigen, und noch mehr, dass sie Knicke anzeigen, welche an denselben Punkten liegen wie die, auf welche aus meinen Resultaten geschlossen wurde. In Figur I zeige ich das Ergebniss der Prüfung seiner Werthe mittels eines biegsamen Drahtes nach Abzug von 0.03 m (m = Gramm-Moleküle im Liter) von seinen Werthen und bei Aufzeichnung derselben nach der Kubikwurzel aus m.

Figur I.

Hrn. Jones Resultate.



Meine Resultate zeigten einen Knick bei ungefähr 0.21 m, die von Hrn. Jones zeigen einen solchen bei 0.19 m; meine zeigten ferner einen Knick bei 0.016 oder bei 0.035 m, möglicherweise bei diesen beiden Concentrationen, bei Hrn. Jones findet sich einer bei einem Punkte zwischen 0.01 und 0.02 m, und ferner obgleich es nicht möglich ist, dass die Versuche die Existenz eines Knickes auch bei 0.035 m beweisen, da sich zwischen dieser Concentration und 0.01 m nur zwei experimentelle Punkte befinden, so lässt doch die Nichtübereinstimmung dieser zwei Punkte mit der Curve stark darauf schliessen, dass ein weiterer Krümmungswechsel zwischen 0.03 und 0.04 m existirt.

Die so gelieferte Bestätigung meiner eigenen Resultate schien so zufriedenstellend, dass ich die genaueren von Hrn. Jones Resultaten (von m = 0 bis m = 0.106) einer mathematischen Prüfung von durchdringenderer Natur unterworfen habe.

Um die Rechnungen zu vereinfachen, habe ich die Werthe auf Concentrationen von Lösungen beschränkt, welche sich durch ganze Zahlen ausdrücken lassen, mit Hülfe einer ebenen Curve, welche die Schnelligkeit der Veränderung der Depression bei Veränderung der Stärke darstellt, und die man durch die dazu aus Hrn. Jones' Resultaten abgeleiteten Werthe ziehen kann. Die auf diese Weise ausgeführte Correction erreicht nur bei den neun stärkeren Lösungen eine merkliche Grösse und der bei ihrer Anwendung gemachte Fehler wird thatsächlich sehr gering sein.

Den mittleren experimentellen Fehler habe ich nach der graphischen Methode [1]) bestimmt, welche sorgfältig bei den nicht reducirten Originalwerthen des Hrn. Jones angewandt wurde. Mit Auslassung der beiden Punkte bei m = 0.02 und 0.03, welche ausnahmsweise grosse Fehler aufweisen (es ist das eine natürliche Folge der in der Nähe derselben befindlichen Knicke), wurde dieser Fehler zu 0.000071° gefunden, und zwar war er durchweg gleichmässig.

Diese Schätzung erhält eine unabhängige Bestätigung aus den Differenzen zwischen den zwei Versuchsreihen des Hrn. Jones; diese führen zu dem Werth 0.000085° als mittlerer Fehler der Mittelwerthe, welche aus denselben abgeleitet sind nach Abzug der sechs letzten Bestimmungen, bei welchen ein constanter Fehler in der einen oder anderen Reihe sich bemerklich zu machen beginnt (und welcher hinreichend ist, um den geringen Ueberschuss der obigen Schätzung über den nach der graphischen Methode erhaltenen Betrag zu erklären) [2]).

Wenn man nun eine Parabel mit vier Constanten aus den zwanzig Bestimmungen des Hrn. Jones, von welchen er behauptet, sie bildeten eine vollkommen einheitliche Curve, ableitet — oder vielmehr nur ein Viertel von der ganzen Reihe, auf welche er diese Behauptung bezieht — so findet man, dass der Fehler der Punkte im Vergleich mit derselben 10000 mal grösser ist, als er sein sollte, indem jedes Fehleranzeichen bei weitem grösser ist als dasjenige, welches eine getreue Wiedergabe aufweisen würde [3]).

[1]) Diese Berichte 24, 3332 u. 25, 1100.

[2]) Die Differenzen der ersten zehn Bestimmungen geben genau denselben Werth wie die graphische Methode.

[3]) Ueber die Einzelheiten der Methode zur Berechnung dieser Fehler siehe diese Berichte 25, 1101 und Phil. Mag. 33, 438. e_1 = mittlerer scheinbarer Fehler der Punkte; e_2 = Fehler, welche sich aus dem Vorhandensein von Punkten mit ausnahmsweise grossen Fehlern ergeben; e_3 = Fehler

	Eine Gleichung von			
	0 bis 0.11 m [1])	0 bis 0.01 m [2])	0.04 bis 0.11 m [3])	0.02 bis 0.11 m [4])
e_1	0.000352	0.000069	0.000069	0.000082
e_2	333	1	1	1.12
e_3	6.2	1	1	1
E	0.7259	0.000069	0.000069	0.0000092
	Relativer Fehler:			
	10225	0.97	0.97	1.3

Andererseits zeigen zwei Gleichungen, welche die Knicke bei $m = 0.015$ bezw. 0.035 aufweisen, d. h. eine Gleichung von 0 bis 0.01 und eine zweite von 0.04 bis 0.11 eine höchst genaue Uebereinstimmung mit dem bekannten experimentellen Fehler, und dass sogar trotzdem in denselben nur drei Constanten angewandt sind, indem der Gesammtfehler der Punkte nach diesen Gleichungen in beiden Fällen das 0.97fache des experimentellen Fehlers beträgt. Selbst die beiden Punkte ($m = 0.02$ und 0.03), welche nach meinen eigenen Resultaten auf einer dritten Curve zwischen den beiden andern liegen, können nicht in diese eingeschlossen werden, ohne dass der scheinbare Fehler auf das 1.3fache des experimentellen Fehlers anwächst. Diese Uebereinstimmung ist ferner nicht einfach eine Folge der geringen Anzahl von Punkten, welche zur Ableitung der Gleichungen gedient haben, sondern die Ursache davon liegt in dem thatsächlichen Vorhandensein von Krümmungswechseln an den in Rede stehenden Stellen, denn zehn beliebig ausgewählte Punkte liefern keine ähnlichen Resultate; so führen die zehn Punkte von $m = 0.007$ bis 0.07 zu einer Gleichung, deren Gesammtfehler 3.73 mal grösser ist als der experimentelle Fehler [5]), und selbst die Einführung einer Extra-Constante [6]) vermag den Gesammtfehler nicht weiter als auf das 2.24fache von der Grösse, welche er haben sollte, zu verringern.

Eine mehr zufriedenstellende Bestätigung bezüglich der Existenz jener besonderen Knicke, welche meiner Ansicht nach durch meine Versuche angezeigt wurden, kann man sich kaum denken.

---

welcher aus den Gruppen von Fehlern mit den gleichen Vorzeichen hervorgeht; E = Gesammtfehler $= e_1 \prec e_2 \prec e_3$; relativer Fehler = Gesammtfehler bezogen auf den mittleren experimentellen Fehler als Einheit.

[1]) $y = 0.036785\,x - 0.0004375\,x^2 + 0.00002346\,x^3 : x = 100$ m.

[2]) $y = 0.0037485\,x - 0.000013939\,x^3 : x = 1000$ m.

[3]) $y = 0.14139 + 0.034676\,x - 0.000054762\,x^2 : x = 100\ (m - 0.04)$.

[4]) $y = 0.07155 + 0.034992\,x - 0.00006252\,x^2 : x = 100\ (m - 0.02)$.

[5]) $y = 0.025534 + 0.0035392\,x - 0.00000091206\,x^2 : x = 100\ (m - 0.007)$.
$e_1 = 0.000126$, $e_2 = 2.1$, $e_3 = 1$, $E = 0.000265$.

[6]) $y = 0.025511 + 0.0035475\,x - 0.0000012843\,x^2 + 0.0000000040062\,x^3 : x = 100\ (m - 0.007)$.

Der Kürze wegen habe ich davon Abstand genommen, die beschwerlichen Einzelheiten der Prüfung wiederzugeben, doch stelle ich dieselben Hrn. Jones gerne zur Verfügung, falls er sie verlangen sollte.

In der Uebereinstimmung zwischen den Resultaten des Hrn. Jones und den von Kohlrausch berechneten Werthen für die elektrische Leitfähigkeit liegt keinerlei Grund, irgend welchen Zweifel an dem Vorhandensein dieser Knicke aufkommen zu lassen. Ueber diese Uebereinstimmung lässt sich nach den Angaben, welche Hr. Jones gemacht hat, sehr wenig sagen, da er den Vergleich nur bei drei Concentrationen durchgeführt hat. In der Tabelle gebe ich die beobachteten und berechneten Werthe durchweg für die ganze Reihe der untersuchten Lösungen; die letzteren Werthe sind aus dem Mittel der geebneten Curven abgeleitet, welche durch die sieben experimentellen Punkte von Kohlrausch gezogen worden sind und welche nach mehreren verschiedenen Maassstäben aufgezeichnet wurden. Ein Blick auf die Columne der Differenzen zeigt, dass die Uebereinstimmung der zwei Reihen von Werthen weit davon entfernt ist, eine absolute zu sein, sie ist ziemlich gut bis zu $m = 0.1$ bis 0.15 (meine eigenen Resultate zeigten eine annähernde Uebereinstimmung bis zu $m = 0.13$), aber selbst, wenn wir die Berechtigung dazu anerkennen, eine constante und regelmässige Correction als Folge des Verhandenseins constanter und regelmässiger Fehlerquellen (und solche existiren zweifellos) anzubringen, so kann man doch kaum behaupten, dass die Uebereinstimmung innerhalb des experimentellen Fehlers liege über eine Depression von 0.1^0 ($m = 0.03$) hinaus, d. h. nur innerhalb eines Fünfzehntels der ganzen untersuchten Strecke.

In dieser Strecke stimmen die Resultate des Hrn. Jones mit meinen eigenen nicht ganz überein; es besteht zwischen denselben eine mehr oder weniger constante Differenz von 0.002^0, und obgleich es für die Schlussfolgerungen nur wenig in Betracht kommen mag, ob seine oder meine Beobachtungen der Wahrheit näher kommen, so kann ich doch kaum die etwas gewaltsame Art acceptiren, in welcher er mit diesen Differenzen verfahren ist, indem er versichert, seine eigenen Resultate seien innerhalb 0.0005^0 correct, und den Rest der Differenz »Pickering's Minimalfehler« nennt. Er hätte wenigstens diesen »Minimalfehler« nicht so stark betonen sollen als einen Fehler, welcher in einem Falle über 50 pCt. der gemessenen Gesammtgrösse beträgt, ohne darauf hinzuweisen, dass diese 50 pCt. nur 0.002^0 repräsentirten und dass dieser Messung von mir kein besonderes Gewicht beigelegt wurde, ebensowenig wie irgend einer anderen Einzelbestimmung; dieselbe wurde lediglich als ein Punkt unter vielen angesehen. Hr. Jones drückt sein Erstaunen darüber aus, dass ich

irgend welche Schlussfolgerungen aus Resultaten gezogen habe, welche einen »Minimalfehler« aufweisen, der in einer gewissen Region bis zu 4 bis 11.4 pCt. der Gesammtdepression beträgt, aber er vergisst dabei, dass die 0.0005°, welche er geneigt ist, sich selbst als seinen Fehler anzurechnen, in dieser selben Region 1.4—13.3 pCt. betragen, und dennoch zieht er aus seinen Resultaten Schlussfolgerungen.

Depression des Gefrierpunktes des Wassers durch Natriumchlorid (Jones).

m	k	Depression		
		Gefunden	Berechnet	Differenz
0	10290	—	—	—
0.001	10080	0.00375°	0.00374	+ 0.00001
0.002	9980	0.0075	0.00745	+ 0.00005
0.002999	9914	0.01105	0.01113	— 0.00008
0.004	9855	0.0146	0.01480	— 0.00020
0.004998	9804	0.0184	0.01845	— 0.00005
0.005995	9760	0.02205	0.02207	— 0.00002
0.006995	9722	0.0254	0.02571	— 0.00031
0.007985	9681	0.02905	0.02929	— 0.00024
0.008985	9655	0.0326	0.03292	— 0.00032
0.01	9620	0.03605	0.03657	— 0.00052
0.02	9369	0.07155	0.07188	— 0.00033
0.0298	9196	0.1056	0.10609	— 0.00049
0.0395	9073	0.13975	0.14078	— 0.00103
0.04955	8971	0.17435	0.17530	— 0.00095
0.05975	8895	0.20955	0.21054	— 0.00099
0.0697	8820	0.24395	0.24464	— 0.00069
0.0790	8763	0.2759	0.27645	— 0.00055
0.0882	8706	0.3072	0.30774	— 0.00054
0.0973	8655	0.33835	0.33858	— 0.00023
0.1063	8609	0.3688	0.36898	— 0.00018
0.1500	8410	0.517	0.5152	+ 0.0018
0.1925	8254	0.658	0.6557	+ 0.0023
0.2329	8127	0.795	0.7878	+ 0.0072
0.3000	7959	1.023	1.0055	+ 0.0175
0.3350	7853	1.137	1.1162	+ 0.0208
0.4000	7748	1.350	1.3252	+ 0.0248
0.4300	7695	1.448	1.4204	+ 0.0276
0.4585	7690	1.541	1.5142	+ 0.0268

Obgleich eine mangelnde Uebereinstimmung bei den verdünntesten Lösungen ein starkes Argument gegen die Dissociationstheorie bilden mag, so kann doch selbst die vollkommenste Uebereinstimmung, besonders wenn sie sich nur auf eine so kurze Strecke wie 0.1° erstreckt, nur ein sehr schwaches Argument zu Gunsten derselben sein. Bei jeder Theorie der Lösungen muss nothwendigerweise eine Beziehung zwischen den verschiedenen Eigenschaften derselben Lösungen herrschen, und die Dissociationstheorie kann doch wohl kaum als bewiesen angesehen werden, lediglich aus dem Grunde, weil der mathe-

matische Ausdruck, welchen sie für diese Beziehung giebt, bei Lösungen von ausserordentlicher Verdünnung correcte Resultate liefert, zumal ich gezeigt habe[1]), dass die chemische Theorie der Lösungen zu einem genau gleichen Ausdruck führen würde.

Das Vorhandensein plötzlicher Krümmungswechsel ist thatsächlich der Punkt, auf den es ankommt, denn solche Krümmungswechsel sind unvereinbar mit der sogenannten physikalischen Theorie der Lösungen, und hierin befinden sich die Resultate des Hrn. Jones in der vollkommensten Harmonie mit meinen eigenen. Die Uebereinstimmung der Kohlrausch'schen Werthe mit denen des Hrn. Jones, soweit dieselbe reicht, beeinflusst diesen Punkt in keiner Weise, und selbst wenn diese Uebereinstimmung sich noch weiter erstreckte (was wohl möglich wäre, wenn unsere Daten bezüglich der Leitfähigkeit zahlreicher wären), so würde er dennoch nicht davon beeinflusst werden, ausser wenn man zeigen könnte, dass die Werthe für die Leitfähigkeit selbst sich durch eine vollkommen regelmässige Curve ohne Knicke darstellen lassen. Gegenwärtig scheint nicht viel Aussicht dazu vorhanden zu sein, dass das der Fall ist, denn die vorhandenen Werthe für die Leitfähigkeit, sowohl bei Chlornatrium wie auch bei anderen Substanzen, weisen sehr deutlich auf das Vorhandensein von Knicken hin, obgleich sie im Allgemeinen zu spärlich sind, als dass sie eine Bestimmung der genauen Lage derselben gestatteten.

[1]) Diese Berichte 24, 3629.

Berichtigungen:

Jahrgang 25, Registertheil, S. 1203, l. Sp., Z. 15 v. u. lies: »Schuster, Fr.« anstatt »Schunk u. Marchlewski, L.«

» 26, Heft 8, S. 1029, Z. 14 v. u. lies: »an« statt »aus«.

» » » » » 1030, » 6 v. u. lies: »2.5 g salpetrigsaurem Kali« statt »25 g Salpetersäure«.

» » » » » 1031, » 15 v. o. lies: »Benzolsulfonhexahydronicotins« statt »Hexahydronicotins«.

» » » » » 1032, » 3 u. 8 v. o. lies: »150°« statt »130°«.

» » » » » 1033, » 11 v. o. lies: »1.2 g« statt »12 g«.

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

Sitzung vom 29. Mai 1893.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Scholtz, Dr. Max, Breslau;
Büschler, Dr., Rostock;
Hostmann, G., Stuttgart;
Sabatier, Prof. M., } Nancy.
Brancovici, Emile, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Lesinsky, Joseph, Plöckstr. 51, } Heidelberg (durch P. Jannasch und L. Gattermann);
Locke, James, Anlage 3, }
Fritz, Franz, Theaterplatz, Erlangen (durch O. Fischer und M. Busch).

Nach Erledigung der geschäftlichen Aufgaben des Abends begrüsst der Vorsitzende das auswärtige Mitglied, Hrn. Lothar Meyer aus Tübingen, und bittet ihn, den angekündigten allgemeinen Vortrag zu halten, welcher bereits in diesem Hefte zum Abdruck gelangt ist. Nachdem der Vortragende geschlossen hat, dankt ihm der Vorsitzende Namens der Gesellschaft; die Darlegung der Erfahrungen, ob und inwieweit das natürliche System der Elemente den Vorträgen über anorganische Chemie zweckmässig zu Grunde gelegt werden könne, sei zumal für alle Docenten unserer Wissenschaft von besonderem Interesse.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: F. Tiemann.

Mittheilungen.

240. Lothar Meyer: Ueber den Vortrag der anorganischen Chemie nach dem natürlichen Systeme der Elemente.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Was ich im Folgenden der Gesellschaft mitzutheilen unternehme, ist nichts Neues, weder der Sache, noch auch im Wesentlichen der Form nach; es ist nur die Empfehlung einer methodischen Auffassung, welche meiner Ansicht nach bisher nicht die Berücksichtigung gefunden hat, welche sie beim Unterrichte der anorganischen Chemie zu finden verdiente.

Als vor einem Menschenalter die anfangs so schroff zurückgewiesene und missachtete Eintheilung der organischen Chemie nach Typen und Reihen sich endlich Bahn gebrochen hatte, wurden bekanntlich längere Zeit hindurch die beiden grossen Abschnitte der beschreibenden Chemie von vielen, besonders älteren Lehrern nach ganz verschiedenen, sich gradezu widersprechenden Regeln, sogar unter Benutzung verschiedener Atomgewichte, vorgetragen, und es dauerte recht lange Zeit, bis dieser unhaltbare Zustand endlich überwunden wurde. Gleichwohl ist auch heute noch die Art, wie die anorganische Chemie vorgetragen wird, von der für die organische üblichen stärker verschieden, als es für die Gewinnung der einheitlichen Uebersicht des ganzen weiten Gebietes, die wir unseren Schülern zu verschaffen haben, nützlich und zweckmässig wäre. Die hohe Bedeutung, ja die Unentbehrlichkeit jener Eintheilung nach Typen und Reihen für den Unterricht der organischen Chemie wird heute kein Chemiker mehr bestreiten wollen; aber das Bestreben, eine dieser analoge Systematik auch im Vortrage der anorganischen Chemie zu benutzen, scheint mir viel weniger lebhaft zu sein, als zu wünschen wäre.

Die Grundlage einer solchen Systematik wurde zwar schon vor mehr als 60 Jahren von Doebereiner[1]) durch die Aufstellung seiner Triaden gelegt: doch hat es sehr lange gedauert, bis diese Anfänge sich zu einem geschlossenen Ganzen entwickelten. Es ist freilich nicht zu leugnen, dass die Versuche zur Weiterentwicklung des Systemes, ebenso wie in der organischen, so auch in der anorganischen Chemie zunächst gar manche unreife Frucht zeitigten, und dass daher das Misstrauen, mit dem sie aufgenommen wurden, nicht ohne Berechtigung war; aber es ist doch bemerkenswerth, dass auch jetzt noch das sogenannte periodische oder besser natürliche System der Ele-

[1]) Pogg. Ann. 1829 15, 301.

mente, trotzdem man seine Berechtigung seit mehr als 20 Jahren anerkennt, theils gar nicht, theils nur unvollständig in Vorträgen und Lehrbüchern zur Geltung kommt.

Betrachtet man die verschiedenen Hand- und Lehrbücher, welche gegenwärtig in Gebrauch sind, so trifft man auf die verschiedenste Anordnung des Materiales. Könnte man die Dispositionen zusammenstellen, nach welchen alljährlich die anorganische Chemie auf unseren Hochschulen vorgetragen wird, so dürfte die Verschiedenheit keine geringere, vielleicht sogar eine noch viel grössere sein. Man könnte fast den Ausdruck, den A. Laurent[1]) vor einem halben Jahrhundert von der organischen Chemie gebrauchte, heute auf die anorganische anwenden: »que l'arbitraire y règne sans partage«. Die von Leopold Gmelin in seinem Handbuche benutzte Methode, nach welcher bei jedem einzelnen Elemente alle Verbindungen, die es mit den vorher abgehandelten bildet, beschrieben werden, so dass das Material lawinenartig anschwillt, ist wohl kaum noch unverändert in Gebrauch. Dagegen dürfte es noch sehr häufig vorkommen, dass erst alle Nichtmetalle in beliebiger Reihenfolge unter Anstellung zahlreicher Experimente besprochen und hinterher in fliegender Hast alle Metalle nebst ihren sämmtlichen Salzen in monotonem Einerlei abgehandelt oder auch wohl zum grossen Theile wegen Zeitmangels weggelassen werden.

Die Zusammenfassung der Metalle zu Gruppen dürfte aber kaum jemals auch nur in zwei Lehrbüchern oder in zwei Hörsälen in ganz gleicher Weise geschehen. Dass bei dieser Zerfahrenheit der Systematik dem Studirenden die Uebersicht erschwert und das Behalten der sehr verschiedenen Zusammensetzung der chemischen Verbindungen fast unmöglich gemacht wird, liegt auf der Hand. In der That klagen fleissige Studirende darüber, dass, im Gegensatze zu der so wohlgeordneten organischen Chemie, die fast regellosen Einzelheiten der anorganischen sehr schwer zu merken seien.

Es erlaubt nun zwar das natürliche System der Elemente die anorganische Chemie ebenso übersichtlich darzustellen wie die organische. Trotzdem erzielt es in den Lehrbüchern meist nur einen Achtungserfolg, indem es erwähnt und erläutert wird; zur Grundlage der Eintheilung wird es bis jetzt nur in einer kleineren Anzahl dieser Bücher gemacht, und auch da zum Theile noch in verstümmelter oder willkürlich abgeänderter Gestalt. Es würde aber verfehlt sein, wollte man die Nichtbenutzung derselben auf Gleichgültigkeit der Verfasser und Lehrer zurückführen. Ein Theil der Schuld mag allerdings daran liegen, dass seit geraumer Zeit die tonangebenden Chemiker ihre Aufmerksamkeit mehr der organischen als der anorganischen Chemie zugewandt haben; aber der Hauptgrund der Nicht-

[1]) Méthode de chimie S. 27.

benutzung jenes streng durchgeführten Systemes ist doch darin zu suchen, dass es so ganz ohne Weiteres im Unterrichte der Anfänger nicht anwendbar ist.

Bei der Einführung in das Studium der Chemie muss man nothwendig von den nächstliegenden und einfachsten Vorgängen und Erscheinungen ausgehen, um das gerade in dieser Wissenschaft im Anfange besonders schwierige Verständniss nicht noch weiter zu erschweren. Andererseits aber ist es unerlässlich, den den meisten Zuhörern noch ganz unbekannten Gegenstand in einer die Aufmerksamkeit stark anregenden, gefälligen und des guten Eindrucks sicheren Form einzuführen, also gleich auffallende und glänzende Erscheinungen zu zeigen. Die Nothwendigkeit, diese beiden oft mit einander in Widerspruch gerathenden Gesichtspunkte gleichzeitig zu berücksichtigen, ist eine entschiedene Erschwerung. Dieselbe ist für den Vortrag der organischen Chemie nicht mehr vorhanden, weil die Zuhörer hier durch die voraufgegangene anorganische schon eingeführt sind.

Sehen wir uns nun aber das natürliche System der Elemente in seiner gewöhnlichen Form an:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li	Be	B	C	N	O	F	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	–	Ru Rh Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
Cs	Ba	La	Ce	—	—	—	
—	—	Yb	—	Ta	W	—	
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	Os Jr Pt
—	—	—	Th	—	U	—	

so wird es uns schwer zu entscheiden, wo man anfangen soll. Scheinbar am nächsten läge es, mit Familie I zu beginnen, sei es mit der leichten oder der schweren Gruppe derselben. Obschon dies dem durch lange Erfahrung erprobten Gebrauche, von den Nichtmetallen auszugehen, widerspricht, habe ich es doch einmal versucht, aber nicht zweckmässig befunden. Man könnte nun die Reihenfolge umkehren und mit Familie VII, den Salzbildern, den Anfang machen, an diese VI, V, IV u. s. w. anreihen und so zu den Metallen gelangen. Es würde dieser Gang an den vielfach gebräuchlichen sich anlehnen, nach welchem im Anfange etwa Wasserstoff, Chlor, dann Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff abgehandelt zu werden pflegen. Aber auch diese Reihenfolge hätte ihre Schattenseiten. Besonders ist zu betonen, dass Chlor- und Ueberchlorsäure, Schwefel-, Salpeter- und Phosphorsäure, überhaupt die Oxyde dieser Familien nicht zu den einfacheren Verbindungen gehören, also in den Anfang nicht passen,

hier vielmehr mit ihrer vielatomigen Zusammensetzung den systematischen Fortschritt von einfachen zu verwickelteren Verhältnissen geradezu umkehren würden.

Wir können nicht umhin, die unumstössliche Thatsache zu berücksichtigen, dass unter den Nichtmetallen gerade diejenigen die sauerstoffreichsten und zugleich die zahlreichsten Oxyde bilden, deren Wasserstoffverbindungen die einfachsten von allen sind. Um zu einer pädagogisch und didaktisch zweckmässigen und richtigen Eintheilung und Anordnung unseres Stoffes zu gelangen, müssen wir daher einige Kunstgriffe anwenden, die an sich freilich wohl nicht so gar schwer zu finden sind, sich aber doch nicht so ganz von selbst darbieten. Mir wenigstens hat es nicht gelingen wollen, sie gleich richtig aufzufinden. Obschon ich bereits vor mehr als dreissig Jahren begonnen habe, mich mit der Weiterbildung des Doeberein er'schen Systemes zu beschäftigen, so habe ich doch später wohl zehn oder zwölf mal den Gang meines Vortrages der anorganischen Chemie sehr eingreifenden Aenderungen unterworfen, ehe ich zu der Anordnung gelangt bin, welche ich seit einer ziemlich langen Reihe von Jahren befolge. Mit den kleinen Kunstgriffen, die ich dabei anwende, lässt sich die Anordnung nach dem natürlichen Systeme ganz glatt und ohne Ausnahmen in der Weise durchführen, dass der Zuhörer ganz wie in der organischen Chemie stets von den einfacheren zu den verwickelter zusammengesetzten Verbindungen fortschreitet, die sich auf diesem Wege bietenden Analogien und Verschiedenheiten klar erkennt und schliesslich spielend eine solche Uebersicht über die grosse Mannichfaltigkeit des Stoffes gewinnt, dass er sich die Zusammensetzung und damit auch das Verhalten einer beliebigen Verbindung, einer Säure, eines Chlorides u. s. w., leicht selbst herleiten kann, sobald er nur die Stellung des darin enthaltenen Elementes im Systeme sich gemerkt hat; ganz ebenso, wie er die Formel eines bestimmten Gliedes einer Reihe einander homologer organischer Verbindungen aus der allgemeinen Schablone der Reihe und der Ordnungszahl des Gliedes abzuleiten vermag.

Um zu zeigen, wie ich dieses Ziel zu erreichen suche, bin ich genöthigt, in möglichst gedrängter Kürze der Gesellschaft die Disposition vorzulegen, nach welcher ich schon seit längerer Zeit die anorganische Chemie vortrage und, trotz sehr zahlreich eingefügter Experimente, das ganze Gebiet derselben in wenig mehr als achtzig Stunden meinen Zuhörern vorführe, also mit einer Zeitersparniss, über die ich mich im Anfange selbst gewundert habe.

Ich beginne meine Vorträge mit der Besprechung des Verhältnisses der Chemie zu den anderen Naturwissenschaften, zeige, dass sie einerseits unter den beschreibenden die fundamentalste ist, da sie

die letzten Bestandtheile aller Naturkörper zu beschreiben hat, andererseits aber ebenso unter den speculativen oder Gesetzeswissenschaften dieselbe Stellung einnimmt, da sie zusammen mit der Physik die elementarsten Vorgänge zu erforschen hat, aus denen sich alle Naturerscheinungen zusammensetzen.

Das Verhältniss der Chemie zur Physik wird an einer Reihe von Versuchen erläutert, die paarweise einander parallel gehen, der eine einen physikalischen, der andere einen chemischen Vorgang erläuternd, z. B.: Platindraht glüht in einer Flamme, Magnesiumdraht verbrennt in derselben; Eisen wird magnetisch gemacht, Eisen rostet; Schwefel wird durch Reiben elektrisch, Phosphor wird durch Reibung entzündet; Salpeter löst sich in Wasser und krystallisirt unverändert wieder aus, Zink löst sich in Schwefelsäure und krystallisirt als Zinkvitriol u. dergl. mehr.

Nachdem dann die Eintheilung der Chemie, ihre verschiedenen Anwendungen auf andere Wissenszweige besprochen, die Literatur in ziemlicher Ausführlichkeit vorgelegt worden, gebe ich einen knappen Ueberblick über die Geschichte unserer Wissenschaft. Alterthum, Alchymisten und Jatrochemiker werden kurz vorgeführt; nur bei van Helmont's Lehre, dass ein Metall, um aus einer Lösung abgeschieden zu werden, in derselben vorhanden sein muss, wird ein wenig länger verweilt. Etwas ausführlicher wird die Phlogistontheorie besprochen; zunächst alles, was für sie spricht, angeführt, dann aber ihre Schwächen kritisirt und Lavoisier's Lehre begründet.

Diese führt naturgemäss zur Untersuchung der Luft und der Natur des Sauerstoffes, der nun zunächst von allen Stoffen zuerst in der allgemein üblichen Art vorgeführt wird. Nebenher lernen die Zuhörer auch den Stickstoff oberflächlich kennen und ihn von einigen gasförmigen Verbrennungsprodukten, namentlich denen des Kohlenstoffes und des Schwefels unterscheiden. Bei Besprechung der ursprünglichen Lehre Lavoisier's giebt seine mangelhafte Erklärung der Verbrennungswärme Anlass, die experimentellen Beweise Rumford's, dass die Wärme eine Bewegungsform sei, darzulegen.

Zur völligen Entkräftung der phlogistischen Lehre muss die Natur der Stoffe, welche für mehr oder weniger reines Phlogiston gehalten wurden, untersucht werden, also vor allem die Natur des Wasserstoffes. Auch mit diesem werden demnach die üblichen Versuche angestellt. Die Eudiometrie giebt dabei Anlass zur Besprechung der Volumverhältnisse, nach denen sich die Gase verbinden, und ferner auch der Methoden zur Bestimmung der Dichte, durch welche Volum auf Gewicht umgerechnet wird. Auch die Elektrolyse wird vorgeführt als ein Mittel zur Trennung der Bestandtheile der Stoffe.

Das Wasser wird ausführlich beschrieben, besonderer Nachdruck auf die Constanz seiner Zusammensetzung gelegt und eine kurze Geschichte der Stoechiometrie und der Atomtheorie eingeflochten.

Nachdem an dem Beispiele des Wassers und der Luft die von Lavoisier durchgeführte Unterscheidung von Elementen und ihren Verbindungen erläutert worden ist, wird es den Zuhörern leicht verständlich, dass es ausser den drei bereits besprochenen Elementen, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, ihrer noch viele giebt. Ich kann daher, dem Beispiele meines hochverehrten Lehrers Bunsen folgend, jetzt eine gedrängte Uebersicht aller bis jetzt bekannt gewordenen Elemente geben. Dies hat den grossen Vortheil, dass es in der Folge nicht stört, wenn einmal im Laufe des Vortrages eine Verbindung eines noch nicht genauer beschriebenen Elementes erwähnt oder bei den Versuchen benutzt wird; denn die Zuhörer brauchen sich dabei nur der ihnen vorgeführten Uebersicht zu erinnern. Diese Uebersicht wird nun in ungefähr drei Stunden in folgender Ordnung gegeben. An die schon beschriebenen drei Gase reihen sich zunächst die ebenfalls gasförmigen oder doch leicht flüchtigen und leicht schmelzbaren Nichtmetalle:

Fluor, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen und Phosphor.

Von diesen werden nur die allerhervorstechendsten Eigenschaften angeführt, namentlich die Fähigkeit der Salzbilder und des Schwefels, gleich dem Sauerstoffe, Verbrennungen zu unterhalten, andererseits aber auch die Brennbarkeit des Schwefels und des Phosphors gezeigt.

Es folgen dann die schwer oder nicht schmelzenden Nichtmetalle:

Kohlenstoff, Silicium, Bor,

an welche sich die Halbmetalle, und zwar zunächst die leicht schmelzbaren:

Tellur, Germanium, Arsen, Antimon und Wismuth,

darauf die streng flüssigen:

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Ruthenium und Osmium

anreihen. Mit diesen zusammen bilden einerseits Rhodium und Iridium, andererseits Mangan den Uebergang zu den eigentlichen, d. h. dehnbaren Metallen der Platin- und der Eisengruppe:

Platin, Palladium, Eisen, Kobalt und Nickel.

Als weniger strengflüssig folgen:

Kupfer, Silber und Gold,

die besten Leiter der Wärme und der Elektrizität; dann die acht leicht schmelzbaren Schwermetalle:

Zink, Kadmium, Quecksilber, Gallium, Indium, Thallium, Zinn und Blei.

Den Schluss bilden die leichten Metalle, zunächst das Aluminium mit seinen seltenen Verwandten, dann Magnesium und Beryllium, endlich die Metalle der alkalischen Erden:

Calcium, Strontium, Baryum,

und die der Alkalien:

Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium.

Von jedem dieser Elemente wird nur so viel vorgetragen, als zur Charakteristik erforderlich und ausreichend ist. Dabei wird möglichst an bekannte Dinge des täglichen Lebens angeknüpft und, weil es so zweckmässig erscheint, auch einiges Geschichtliche mitgetheilt.

Naturgemäss reiht sich an diese Uebersicht der Elemente die Frage, ob sie wohl die einzigen Bestandtheile der Erde und des ganzen Weltalls sein möchten. In der Beantwortung derselben folge ich wieder dem Bunsen'schen Vortrage, der mir einst einen sehr tiefen Eindruck gemacht hat, lange bevor der Altmeister seinen damaligen Betrachtungen durch die im Bunde mit Kirchhoff entwickelte Spectralanalyse eine zuvor ungeahnte Ausdehnung gegeben hat. Bunsen wies uns hin auf die Kleinheit des uns unmittelbar zugänglichen Gebietes, eine sehr dünne Schicht der Erdoberfläche, folgerte dann aber aus der Zusammensetzung der an den verschiedensten Orten der Erde aus dem Inneren hervorgebrochenen krystallinischen Gesteine, dass bis in grosse Tiefen hinab in der Erde nur dieselben Elemente vorkommen, die uns auch die Oberfläche bietet, und schloss ebenso aus der Analyse der zahlreichen Meteorsteine, dass wohl das ganze Planetensystem aus ziemlich denselben Elementen bestehen werde. Mittels der Spectralanalyse dehnen wir jetzt diese Folgerung auf fast die ganze unserem Auge erreichbare Welt aus.

Gelegentlich der Betrachtung der Erdoberfläche pflege ich an dieser Stelle die Schätzungen von F. W. Clarke[1]) mitzutheilen, nach welchen der unserer Untersuchung zugängliche Theil der Erde zu 99 pCt. aus den neun Elementen: O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, H besteht, während alle übrigen zusammen nur ein einziges Procent ausmachen.

Nachdem die Zuhörer so eine Uebersicht über die Natur und die Verbreitung der chemischen Elemente gewonnen, gehe ich zu einer Besprechung der Regeln über, nach welchen sie Verbindungen eingehen.

Die Entstehung und Entwickelung der Stoechiometrie und der Atomtheorie wird in kurzen Zügen historisch vorgeführt, ebenso die elektrochemische Theorie, so viel heute von ihr noch verwerthbar ist. Besonders wird der Gegensatz zwischen positiv und negativ erläutert

---

[1]) Phil. Soc. of Washington, Bull. Vol. XI. pg. 131 (1889).

und der Einfluss des Contactes auf den chemischen Umsatz experimentell gezeigt. Hierbei wird Gelegenheit genommen, den Zuhörern die Gesetze der galvanischen Ströme, soweit sie später hier Anwendung finden sollen, ins Gedächtniss zurück zu rufen, namentlich aber Faraday's Gesetz der Elektrolyse in allgemeinen Umrissen zu erläutern.

Den elektrolytischen Aequivalenten werden die auf anderen Wegen gefundenen gegenüber gestellt, namentlich die thermochemischen nach der Regel von Dulong und Petit ermittelten. Die Beziehungen beider zum chemischen Aequivalentgewichte werden an einigen bekannten Stoffen gezeigt, zugleich auch der Isomorphismus kurz erwähnt und an die schon bei der Synthese des Wassers benutzte Regel Avogadro's erinnert. Beim Vortrage aller dieser Lehren wird auf die spätere Anwendung derselben verwiesen. Ihre vorläufige Kenntniss ist aber nöthig, da jetzt die Atomgewichte und ihre Beziehungen zu einander als Grundlage der systematischen Anordnung der Elemente und ihrer Verbindungen vorgeführt werden sollen, nach welcher dieselben in dem speciellen Theile des Vortrages beschrieben werden.

Bevor in diesen Theil eingetreten wird, erhalten die Zuhörer noch eingehende Rathschläge über die Art, in welcher sie studiren sollen, um die landläufigen Fehler zu vermeiden, welche dem Studium der Chemie den Ruf verschafft haben, dass es unendlich schwierig sei.

Da die Zuhörer mit dem Begriffe des Atomgewichtes und den Regeln, nach denen es bestimmt wird, nach den vorhergehenden Betrachtungen vertraut sind, so kann ich die stets an der Wand des Hörsaales hängende Tafel des natürlichen Systemes der Elemente [1]) jetzt erläutern, wobei ich zugleich noch ein zweites, auf einen drehbaren Cylinder aufgezogenes Exemplar zu benutzen pflege.

Nach diesen Vorbereitungen könnte es jetzt vielleicht doch noch als das Einfachste erscheinen, mit der Betrachtung der ersten Familie, also der Alkalimetalle, zu beginnen. Dies habe ich in der That, wie schon gesagt, vor Jahren einmal versucht, und auch möglich, aber nicht zweckmässig befunden, weil man genöthigt wird, zu viele den Zuhörern noch nicht bekannte Stoffe in die Betrachtung einzuflechten. Die herkömmliche Art, von den Nichtmetallen auszugehen, bietet so viele Vorzüge, dass sie wohl kein Lehrer gern aufgeben würde. Es ist dies aber auch gar nicht nöthig; man kann vielmehr ganz streng nach dem periodischen Systeme vortragen, ohne mit jener alten Ueberlieferung zu brechen.

[1]) Das natürliche System der Elemente zusammengestellt von Lothar Meyer und Karl Seubert. Lithogr. Tafel. Leipzig, Breitkopf und Härtel. 1 Mk. 50 Pfg.

Als Einheit der Atomgewichte, auf deren Zahlenwerthen das natürliche System der Elemente beruht, dient uns bekanntlich seit langer Zeit nur der Wasserstoff. Es erscheint daher vollkommen gerechtfertigt, die Betrachtung mit den Verbindungen dieses Elementes zu beginnen. Wie dies in geschickter, übersichtlicher und daher lehrreicher Art geschehen kann und muss, hat bekanntlich A. W. Hofmann in mustergültiger Weise in seiner »Einleitung in die moderne Chemie« gezeigt. Im Grossen und Ganzen diesem Vorbilde folgend, wenn auch mit mancherlei Abänderungen im Einzelnen, führe ich meinen Zuhörern die vier Haupttypen der Wasserstoffverbindungen:

$$HR,\ H_2R,\ H_3R,\ H_4R$$

vor, indem ich selbstverständlich mit dem einfachsten Typus beginne, also mit den Wasserstoffverbindungen der Familie VII, d. i. der Salzbilder.

Die Stellung dieser Elemente im Systeme wird dabei zunächst nicht besonders betont, sondern nur darauf aufmerksam gemacht, dass sie alle einer Familie angehören, und zugleich ihre Voranstellung damit begründet, dass ihre Wasserstoffverbindungen, wie sich bald zeigen werde, die einfachsten von allen seien.

Die experimentelle Behandlung dieser Wasserstoffverbindungen lässt sich leicht durchführen ohne viele den Zuhörern noch unbekannte Dinge herbeiziehen zu müssen. Eine gewisse Kenntniss der Elemente haben sie in der Einleitung gewonnen, Kochsalz und seine Homologen sind allgemein bekannt oder doch leicht bekannt zu machen. Die ausserdem noch nothwendige Schwefelsäure ist als »Vitriolöl« ebenfalls bekannt; ihre Zusammensetzung wird einfach angegeben und auf den später zu gebenden Beweis verwiesen.

Man könnte nun mit dem Fluorwasserstoff als dem ersten Gliede beginnen. Ich ziehe es aber vor, mit dem Chlorwasserstoff anzufangen, der in bekannter Weise vorgeführt, reducirt, oxydirt, synthetisch dargestellt und elektrolysirt wird. Die Volumenverhältnisse werden hierbei stark betont und mit denen des Wassers und seiner Bestandtheile in Parallele gestellt.

An den Chlorwasserstoff reiht sich zweckmässig dann der Fluorwasserstoff und die nach abweichender Methode zu gewinnenden beiden letzten Glieder der Reihe, der Brom- und Jodwasserstoff.

Vom nächsten Typus H_2R ist das Wasser bereits behandelt, worauf nur zu verweisen ist. Das Wasserstoffsuperoxyd, das im Anschlusse an dasselbe behandelt werden könnte, wird kurz erwähnt und auf seine spätere Besprechung beim Baryumsuperoxyd verwiesen. Die Darstellung beginnt also mit dem Schwefelwasserstoffe, dessen Gewinnung der des Chlorwasserstoffes vollkommen analog erscheint. Selen- und Tellurwasserstoff werden nur erwähnt, der Wasserstoff-

schwefel dagegen ebenso wie der aus ihm dargestellte flüssige Schwefelwasserstoff gezeigt.

Vom dritten Typus werden alle bekannten Glieder NH_3, PH_3, AsH_3 und SbH_3 experimentell vorgeführt, denselben aber auch die wasserstoffärmeren Verbindungen derselben Elemente N_2H_4, N_3H, P_2H_4, P_4H_2 u. s. w. angereiht und ihre Zusammensetzung erklärt.

Ebenso werden beim vierten Typus ausser dem Grubengase und dem Siliciumwasserstoffe, den einzigen Repräsentanten desselben, auch die höheren Kohlenwasserstoffe kurz erwähnt und gezeigt, ihre Betrachtung jedoch in die organische Chemie verwiesen.

Die Wasserstoffverbindungen der Metalle werden hier noch nicht besprochen, sondern, soweit überhaupt, erst bei den betreffenden Metallen.

Nachdem die vier Typen vorgeführt worden, verweise ich wieder auf die Atomgewichtstafel und gebe die Uebersicht:

$HF = 1 + 19.06 = 20.6$		$H_2O = 2 + 15.96 = 17.96$	
$HCl = 1 + 35.37 = 36.37$		$H_2S = 2 + 31.98 = 33.98$	
$HBr = 1 + 79.76 = 80.76$		$H_2Se = 2 + 78.87 = 80.87$	
$HJ = 1 + 126.54 = 127.54$		$H_2Te = 2 + 125 = 127$	
$H_3N = 3 + 14.01 = 17.01$		$H_4C = 4 + 11.97 = 15.97$	
$H_3P = 3 + 30.96 = 33.96$		$H_4Si = 4 + 28.3 = 32.3$	
$H_3As = 3 + 74.9 = 77.9$		—	
$H_3Sb = 3 + 119.6 = 122.6$		—	

aus welcher die Abhängigkeit des chemischen Werthes vom Atomgewichte und damit auch die des chemischen Verhaltens deutlich hervorgeht. Gleichsam wie von selbst ergiebt sich nun die Verallgemeinerung, dass ganz ähnliche Beziehungen im ganzen natürlichen Systeme der Elemente gelten, sobald wir, statt der meist fehlenden Wasserstoffverbindungen, die mit den einwerthigen Salzbildern betrachten.

Der bisher geschilderte Gang des Vortrages ist so eingerichtet, dass er gerade vor den Weihnachtsferien abschliesst. Im neuen Jahre beginnt die systematische Beschreibung aller natürlichen Familien streng in der Reihenfolge, wie sie durch die Atomgewichte gegeben ist. Jedoch ist hier wohl zu beachten, dass es sich pädagogisch durchaus nicht empfiehlt, die nur durch einige wenige Eigenschaften, insbesondere den chemischen Werth und den Isomorphismus ihrer Verbindungen mit den Hauptgruppen verknüpften Nebengruppen zugleich mit jenen abzuhandeln. Dieselben bleiben daher zunächst ganz bei Seite.

Um eine geordnete Uebersicht streng durchzuführen und das Material gleichförmig zu vertheilen hat man gewisse Regeln zu befolgen, welche bestimmen, bei welchem ihrer Bestandttheile jede einzelne

Verbindung zu besprechen und zu beschreiben ist. So hat man z. B. die Wahl, ob man die Salze nach den Metallen, die sie enthalten, oder nach den Säuren ordnen soll. In seinem noch jetzt nach einem halben Jahrhundert in vielen Dingen mustergültigen Lehrbuche hat bekanntlich Berzelius beide Anordnungen benutzt, indem er im dritten Bande zuerst eine charakterisirende Uebersicht aller Säuren gab, dann aber ihre einzelnen Salze nach den Metallen geordnet beschrieb. Wer diesen letzteren Abschnitt oder auch ähnlich angeordnete später erschienene Hand- und Lehrbücher vom Standpunkte der Gegenwart aus betrachtet, kann nicht verkennen, dass die Aufzählung aller seiner Salze bei einem Metall sich einerseits zu einer stets willkürlichen und daher regellosen und unübersichtlichen Anhäufung der verschiedensten Typen und Formen gestaltet, andererseits aber endlose Wiederholungen nöthig macht, die die Zeit des Vortragenden so in Anspruch nehmen, dass wohl mancher Lehrer in dem Wuste stecken bleibt oder nur im Fluge das letzte Stück seines Weges durcheilt, um nicht durch das endlose Einerlei sich und seine Zuhörer über Gebühr zu ermüden. So empfehlenswerth die Anordnung nach den Metallen für die analytische Chemie sein kann, so wenig geeignet ist sie für den allgemeinen Vortrag der Experimentalchemie. Was die Natur des Metalles zum Verhalten der Salze beiträgt, lässt sich in der Regel unter einige wenige ganz bestimmte Gesichtspunkte zusammenfassen und meistens auf die Eigenschaften seiner Oxyde, Sulfide und Hydrate zurückführen. Man kann daher das Verhalten der Salze eines Metalles sehr wohl charakterisiren, ohne dieselben alle eines nach dem anderen speciell zu beschreiben. Zudem ist es für den Anfänger viel schwieriger dem Vortrage zu folgen, wenn in der Reihe der betrachteten Verbindungen nur das Metall überall dasselbe ist, die negativen Ionen der Salze aber in buntester Reihe wechseln, als wenn der Typus, die Schablone des ganzen Gerüstes erhalten bleibt, und nur die leichtfassliche Vertretung des Wasserstoffes durch verschiedene Metalle vorgeführt wird.

Es kommt hinzu, dass der Isomorphismus grosser Gruppen von Salzen zwar ebensowohl beim Wechsel der positiven wie der negativen Bestandtheile bestehen kann, dass jedoch Metalle aus den verschiedensten Familien sich isomorph vertreten können, während die negativen Elemente isomorpher Verbindungen regelmässig mit seltenen Ausnahmen einer und derselben Familie angehören. Diese und ähnliche Erwägungen bestimmen mich, die Salze stets bei ihren Säuren abzuhandeln.

Da aber die sogenannte Wasserstoffsäure vom Typus der Salzsäure, des Schwefelwasserstoffes u. s. w. schon besprochen sind, erstreckt sich diese Regel natürlich nicht auf sie, sondern nur auf die Sauerstoffsalze und die ihnen analogen Sulfosalze u. s. w.

Darnach ergiebt sich nun ein klar übersichtliches Schema, das bei jeder einzelnen Familie Anwendung findet, soweit nicht historische Betrachtungen oder sonstige Erwägungen im einzelnen Falle kleine Abweichungen zweckmässig erscheinen lassen.

Nach dem Vorkommen, der Gewinnung und den Eigenschaften der Elemente jeder Familie, werden deren Verbindungen in derselben Reihenfolge wie früher die des Wasserstoffes besprochen, also zuerst die mit Familie VII, d. i. mit F, Cl, Br, J; dann die mit VI, d. i. O, S, Se, Te und zugleich mit den Oxyden die Hydrate und ebenso die Sulfhydrate. Wo sie von Bedeutung sind, werden auch die Verbindungen mit V, d. i. N, P u. s. w. und auch die mit IV, C, Si etc. abgehandelt. Damit ist für jede einzelne Verbindung ihr Platz im Systeme fest und sicher bestimmt.

Diese Gleichförmigkeit des Schematismus zwingt natürlich nicht zu einer gleichförmigen Besprechung aller Abtheilungen, sondern lässt vollkommene Freiheit, das Wichtige ausführlich zu behandeln und das Unwichtige kurz abzuthun oder ganz zu übergehen.

Früher bin ich nun so verfahren, dass ich erst aus der rein empirischen Besprechung der einzelnen Familie das Schema ihrer Verbindungen und damit den chemischen Werth der Elemente herleitete, um inductiv zur Erkenntniss des allgemeines Gesetzes hinzuführen. Ich habe aber mit der Zeit einsehen müssen, dass die auf den Vorbildungsanstalten üblichen Lehrmethoden unsere Studirenden geneigt machen, mehr mit dem Gedächtnisse als mit dem Verstande unsere Vorträge aufzunehmen, und bin daher zu einem mehr deductiven, dogmatischen Verfahren übergegangen. Demnach gebe ich für jede Familie zunächst die typischen Formeln an, nach welchen ihre Verbindungen zusammengesetzt sind, also z. B. für die Alkalimetalle:

I. RCl, R_2O, ROH, R_2S, RSH etc.,

und für die Metalle der alkalischen Erden:

II. RCl_2, RO, RO_2H_2, RS, RS_2H_2 u. s. w.

Damit wissen die Zuhörer sogleich, was sie zu erwarten haben; doch wird ihnen natürlich die Begründung, warum wir z. B. für Chlorcalcium $CaCl_2$ und nicht mehr die alte Gmelin'sche Formel $CaCl$ schreiben, nicht vorenthalten.

Indem wir die specielle Betrachtung mit der Familie der Alkalimetalle beginnen, finden wir Gelegenheit zu mancher lehrreichen Mittheilung aus der Geschichte der Chemie ebenso wie zur Erläuterung wichtiger Forschungsmethoden. Die Elektrolyse, die stoechiometrische Ermittelung der Atom- und Aequivalentgewichte, die Acidi- und Alkalimetrie finden hier Anwendung und Erklärung. Die Einwerthigkeit der Alkalien sowie der früher besprochenen Wasserstoffsäuren, macht die Darstellung zu der allereinfachsten. Es wird nicht ver-

säumt zu betonen, dass der positive Charakter der Elemente mit dem Atomgewichte steigt.

Als Anhang zu den Alkalien wird das Ammoniak nochmals erwähnt, seine Salze und ihr Isomorphismus mit den Kalisalzen besprochen und dabei der Begriff eines zusammengesetzten Radicales, hier des Ammoniums, erläutert.

In der zweiten Familie der Erdmetalle Be, Mg, Ca, Sr, Ba, ist vieles der ersten ganz analog, sodass eine kurze Vergleichung genügt. Nachdem Entdeckung, Vorkommen und Gewinnung besprochen, wird bei der Beschreibung der Eigenschaften ein besonderer Nachdruck auf die specifische Wärme und das Gesetz von Dulong und Petit gelegt und aus diesem die Zweiwerthigkeit der Familie hergeleitet. Das Beryllium giebt dabei Anlass, die Ausnahmen von dem genannten Gesetze zu erwähnen und den Nachweis der Zweiwerthigkeit aus der Dampfdichte des Chlorides abzuleiten. Als zweiwerthige Basen bieten die Hydrate Gelegenheit, die Beziehung des Aequivalentgewichtes zum Atomgewichte zu besprechen und beide scharf zu unterscheiden. Auch hier wird das Wachsen des positiven Charakters mit dem Atomgewichte betont. Als Wechselwirkung mit Familie I wird die Darstellung der Alkalihydrate mittels der der alkalischen Erden ebenso wie der umgekehrte Umsatz experimentell gezeigt.

Natürlich werden auch die Superoxyde, besonders das des Baryums, und als Anhang zu diesen das früher ausgelassene Wasserstoffsuperoxyd besprochen.

Bei den Sulfiden werden die Leuchtsteine vorgezeigt.

Die III. Familie, Bor, Aluminium, Scandium, Yttrium, Lanthan und die anderen meist nach unsicheren Erdmetalle umfassend, wird zweckmässig in einer etwas anderen Weise behandelt. Der Verbindungstypus ist zwar für alle gleich; aber die Eigenschaften des Bors und seiner Verbindungen weichen, trotz der analogen Zusammensetzung, doch so sehr von den anderen ab, dass es sich empfiehlt, das Bor und seine Verbindungen allein und für sich vorweg zu beschreiben. Beim Chloride des Bors wird die sinnreich ausgedachte Oerstedt'sche Methode seiner Darstellung besprochen, obschon sie heute nicht mehr für die ausgiebigste gilt. Die Borsäure oder das Trihydrat zeigt in der Reihe:

$$LiOH > BeO_2H_2 > BO_3H_3$$

eine so weitgehende Schwächung des basischen, positiven Charakters, dass es sich als schwache Säure darstellt, also sein Wasserstoff durch Metalle ersetzbar ist.

Die geringe Stärke des Säurecharakters zeigt sich aber in der Zersetzung der borsauren Salze durch Wasser und in der Bildung der Anhydrosalze: BO_2Na, $B_4O_7Na_2$ u. s. w. Letztere Bildung wird als

eine häufig zu beobachtende Erscheinung hier eingehend besprochen, so dass später bei anderen Säuren auf sie verwiesen werden kann.

Von den Metallen der Familie wird natürlich besonders das Aluminium behandelt, unter wiederholtem Hinweis auf die Analogien, welche seine Verbindungen mit denen des Bors zeigen, namentlich das Chlorid, das Hydrat mit seiner Natur einer schwachen Säure u. s. w.

Die sehr seltenen Glieder der Familie werden kurz behandelt; zugleich aber angegeben, dass dem Lanthan das in Familie IV stehende Ce nahe verwandt ist, und wahrscheinlich alle die ungenügend bekannten zwischen La und Ba stehenden Elemente den Charakter von Erdmetallen haben. Ob das Didym wirklich, wie einige Autoren wollen, in die fünfte Familie zu stellen sei, ist mir noch etwas zweifelhaft. Bei der grossen Aehnlichkeit aller dieser Erdmetalle unter einander ist es jedenfalls zweckmässig, sie alle hier zu besprechen, soweit dies überhaupt in einem elementaren Vortrage geschieht.

Gelegentlich der Betrachtung dieser sowie der vorhergehenden und folgenden Familien wird wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass die Elemente mit den kleinsten Atomgewichten, Li, Be, B ziemlich selten, die auf sie folgenden aber bis etwa zum Eisen hin fast ausnahmslos häufig und weit verbreitet sind, während alle höheren Atomgewichte als etwa Fe = 56 besitzenden wieder viel seltener auf der Erdoberfläche gefunden werden. Ich benutze dabei die schon erwähnte von Fr. W. Clarke gegebene Tafel der Häufigkeit der Elemente.

Die Elemente der vierten Familie: C, Si, Ti, Zr, (Ce), Th werden wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften zusammen nach Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften beschrieben; dann aber bei der Betrachtung der Verbindungen die des Kohlenstoffes vorweggenommen, weil sie von denen der anderen Glieder in vielen Beziehungen erheblich abweichen.

Von den Halogenverbindungen des Kohlenstoffes werden nur die typischen CCl_4 u. s. w. etwas ausführlicher, die übrigen sehr kurz behandelt und für dieselben auf die organische Chemie verwiesen. Ganz ausführlich werden dagegen die Oxyde des Kohlenstoffes betrachtet, besonders die Kohlensäure nebst ihren Salzen. Die Betrachtung der Carbonate giebt wieder Veranlassung zur Vergleichung mit den Boraten der vorigen Familie. Da das Normalhydrat des Kohlenstoffes CO_4H_4 sein würde, so erscheinen alle Carbonate als Anhydrosalze vom Typus $CO_3H_2 = CO_4H_4 - H_2O$. Sie werden gruppenweise behandelt, zuerst die der Alkalien, dann die grossen isomeren Gruppen des Kalkspathes und des Arragonites und schliesslich noch einige andere, soweit sie besonders berücksichtigungswerth

sind. Es stört dabei nicht, dass die in diesen Salzen enthaltenen Metalle z. Th. noch nicht ausführlicher beschrieben sind, da eine ungefähre Kenntniss derselben schon in der Einleitung gegeben wurde.

Nach der Kohlensäure wird das Kohlenoxyd, der Schwefelkohlenstoff, das Phosgen, an dieses anschliessend auch der Harnstoff, wenn auch nur kurz, besprochen. Das zugehörige carbaminsaure Ammonium wurde schon bei den Carbonaten der Alkalien gezeigt und erklärt.

Den Schluss der Besprechung der Kohlenstoffverbindungen bildet das Cyan als Kohlenstoffstickstoff mit seinen Abkömmlingen.

Nach den Verbindungen des Kohlenstoffes folgen die der übrigen Elemente der vierten Familie, zunächst die Fluoride, Chloride u. s. w., dann die Oxyde und Hydrate oder Anhydride und Säuren. Die Silicate liefern zahlreiche Beispiele von Anhydrosalzen der Polykieselsäuren, die nach Typen von Mineralien gruppirt und charakterisirt werden. Als Silicate finden auch die Thonwaaren, Porcellan und Glas hier ihre richtige Stelle.

Titan, Zirconium und Thorium werden nur kurz behandelt. Ob das Cerium wirklich hierher gehört, bleibt etwas im Zweifel, es ist daher schon mit der dritten Familie besprochen worden.

Beim Uebergange von der vierten zur fünften Familie zeigt sich ein eigenthümlicher sprungweiser Wechsel der Eigenschaften. An den bis jetzt noch niemals geschmolzenen Kohlenstoff reiht sich der gasförmige, äusserst schwer zu verdichtende Stickstoff; an das ebenfalls sehr strengflüssige Silicium der leicht schmelzbare Phosphor. Alle bisher betrachteten Elemente sind zudem ausgezeichnet durch ihre grosse Affinität zum Sauerstoffe: sie sind alle sehr schwer zu reduciren. Diese Eisenschaft zeigt auch noch der Phosphor, nicht aber der Stickstoff, dessen Oxyde bekanntlich sehr leicht Sauerstoff abgeben. Dagegen reihen sich an das Titan und Zirconium nach der Grösse der Atomgewichte Vanadin und Niob an, zu denen als dritter Glied sich das Tantal gesellt, dessen Analogon in Familie IV noch zu entdecken ist. Wir hätten demnach, wenn wir auch Familie VI mit hineinziehen, folgende Gruppirung:

C = 11,97	N = 14,01	O = 15,96
Si = 28,3	P = 30,96	S = 31,98
Ti = 48,0	V = 51,1	Cr = 52,0
Zr = 90,4	Nb = 93,7	Mo = 95,9
—	Ta = 182	Co = 183,6
Th = 231,9	—	U = 238,8

Wenn auch unverkennbar das Vanadin mit seinen Verbindungen sich dem Phosphor in mancher Hinsicht nahe anreiht, so ist gegen

vorstehende Gruppirung doch gar mancherlei einzuwenden, besonders wenn man auch noch die entsprechende der Familie VI hinzunimmt. Könnte es vielleicht noch zulässig scheinen, den Phospor vom Arsen zu trennen, um ihn mit dem Vanadin zusammenzustellen, so wird doch Niemand Selen und Schwefel auseinander reissen wollen, um letzteren dem Chrom zuzugesellen. Es ist daher ersichtlich, dass wir die angegebene Gruppirung nicht verwenden können. Eine etwas eingehendere Betrachtung zeigt auch sehr bald den Grund dieser scheinbaren Schwierigkeit.

Schon Titan und Zircon sind dem Silicium nicht völlig homolog. Auf der bekannten Curve der Atomvolumina stehen sie auf fallendem Aste, während die beiden ersten Glieder, Kohlenstoff und Silicium (zusammen mit Bor und Aluminium) Minima des Atomvolumens darstellen. Noch grösser aber ist der Unterschied zwischen Phosphor und Vanadin, denn ersterer findet sich auf steigendem Aste und ist demnach leicht schmelzbar und flüchtig, letzteres aber auf fallendem Aste als äusserst strengflüssiges Element. Wir haben demnach mit Stickstoff und Phosphor die flüchtigen, leicht schmelzbaren Elemente Arsen, Antimon und Wismuth zu einer Familie zu vereinigen und ebenso in den beiden folgenden Familien zu verfahren. Demnach sind von der fünften Familie ab die fünf- (oder vier-)gliedrigen Hauptgruppen aus dem leicht schmelzbaren und (bis auf den Phosphor) leicht reducirbaren, die Nebengruppen aus den strengflüssigen, schwer reducirbaren Elementen zu bilden:

N = 14.01	O = 15.96	F = 19.06	
P = 30.96	S = 31.98	Cl = 35.37	
V = 51.1	Cr = 52.0	Mn = 54.8	
As = 74.9	Se = 78.87	Br = 79.76	
Nb = 93.7	Mo = 95.9	—	
Sb = 119.6	Te = 125.0	J = 126.54	
Ta = 182	W = 183.6	—	
Bi = 208.9	—	—	
—	U = 238.8	—	

Diese Anordnung entspricht, wenigstens in den leicht reducirbaren Hauptgruppen, der auf den Döbereiner'schen Triaden ruhenden allgemein üblichen Eintheilung.

Bei der Besprechung dieser Gruppen ist nun zunächst auf die Eigenthümlichkeit aufmerksam zu machen, dass der chemische Werth gegen positive und negative Elemente hier verschieden ist, nämlich:

	in IV	in V	in VI	in VII
gegen positive	4	3	2	1
gegen negative	4	5	6	7.

Wird schon hierdurch eine grössere Mannichfaltigkeit der Verbindungen dieser Gruppen erzeugt, so kommt noch hinzu, dass in Folge des negativen Charakters dieser Elemente ihre Affinität zu anderen negativen Elementen so schwach ist, dass sie häufig die ihrem Werthe entsprechende Anzahl negativer Atome (z. B. von Chlor) nicht fest zu halten vermögen. Beispielsweise geben bekanntlich in Familie V nur P, Nb, Sb und Ta normale Chloride der Formel RCl_5, während VCl_3, NCl_4 und $BiCl_3$ kein weiteres Chlor mehr aufnehmen. Noch auffälliger ist dies in Familie VI, wo nur das eine normale Chlorid WCl_6 bekannt ist, das noch dazu leicht Chlor verliert, und in VII, wo bis jetzt überhaupt kein Chlorid RCl_7 hat dargestellt werden können.

Um durch diese etwas mehr entwickelten Verhältnisse die Zuhörer sicher hindurch zu führen, sind hier mehr als bisher die niederen Chloride zu besprechen und auf die allgemeinen Schablonen zurückzuführen, z. B.:

$SbCl_5$	$TeCl_4$	JCl_3
$SbCl_3$	$TeCl_2$	JCl_1

Die Besprechung der einzelnen Glieder wird natürlich, je nach ihrer Wichtigkeit, mehr oder weniger ausführlich gehalten.

Die Oxyde und Hydrate bieten weniger Unregelmässigkeiten; doch ist auch ihre Zusammensetzung etwas schwieriger zu erfassen und zu behalten als die in den ersten vier Familien vorkommenden.

Die Hydroxylverbindungen werden als Anhydrosäuren aufgefasst, wodurch sich von selbst die Schablonen ergeben:

IV	V	VI	VII
RO_4H_4	(RO_5H_5)	(RO_6H_6)	(RO_7H_7)
RO_3H_2	RO_4H_3	(RO_5H_4)	RO_6H_5
RO_2	RO_3H_1	RO_4H_2	RO_5H_3
		RO_3	RO_4H_1

Analog werden die Polysäuren erläutert, z. B.:

$R_2O_7H_6$	$R_2O_7H_4$	$R_2O_7H_2$	R_2O_7
$R_2O_6H_4$	$R_2O_6H_2$	R_2O_6	
$R_2O_5H_2$	R_2O_5		

In ähnlicher Weise lässt sich auch die Zusammensetzung der sauerstoffärmeren Säuren leicht übersichtlich machen, z. B.:

$$PO_3H_3 \qquad SO_3H_2 \qquad ClO_3H_1$$

Diese regelmässigen Formeln sind jedenfalls übersichtlicher als die Darstellung in vielen Lehrbüchern, wo z. B. die verschiedenen Ueberchlorsäuren durch die Formeln:

$$HClO_4 + 2H_2O, \quad HClO_4 + H_2O, \quad HClO_4$$

statt durch die typischen, ihrem Verhalten entsprechenden:

$$H_5ClO_6 \qquad H_3ClO_5 \qquad H_1ClO_4$$

die Ueberjodsäure aber und ihre Silbersalze der regelmässigen Zusammensetzung:

$$H_5JO_6 \qquad H_3Ag_2JO_6 \qquad Ag_5JO_6$$

als Molecularadditionen von Silberoxyd und Wasser an $AgJO_4$, resp. HJO_4 dargestellt werden, obschon ihr Verhalten mit solcher Auffassung nicht im geringsten übereinstimmt.

Indem ich diese Schablonen hier stark betone, möchte ich mich aber ausdrücklich gegen den Verdacht verwahren, als ob ich in meinen Vorträgen viel Zeit auf dieselben verwendete. Die sehr verbreitete Neigung der Studirenden, lieber die Formeln auswendig zu lernen, als sich die Eigenschaften der Stoffe zu merken, ist mir zu gut bekannt, als dass ich sie noch zu verstärken geneigt wäre. Ich gebe ihnen jene Uebersichten gerade zu dem Zwecke, dass sie lernen, sich die Formeln selbst zu entwickeln, sobald sie von den Stoffen etwas wissen, gerade so, wie dies in der organischen Chemie mit so grossem Nutzen geschieht.

Was nun die Ausführung im Einzelnen angeht, so weichen in Familie V der Stickstoff und seine Verbindungen in ihren Eigenschaften so vielfach von den folgenden Stoffen ab, dass es zweckmässig ist, dieses Element wieder vorweg zu besprechen. Nach den explosiven Halogenverbindungen werden die Sauerstoffverbindungen von der Salpetersäure und den Nitraten ausgehend beschrieben, als deren Zersetzungsproducte die niederen Oxyde folgen.

Daran anschliessend bespreche ich zunächst die anderen Elemente der Gruppe nach Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften, darauf ihre Halogenverbindungen, ihre Oxyde, Hydrate, Oxychloride, Sulfide u. s. w. meist in derselben Ordnung, wie in den früher behandelten Gruppen, soweit nicht aus didaktischen Gründen sich eine Aenderung der Reihenfolge empfiehlt.

In der sechsten Familie ist bekanntlich der Sauerstoff das erste Glied. Da er schon in der Einleitung ausführlich besprochen wurde, bleibt hier nur als Ergänzung das Ozon vorzuführen. Man könnte zwar die Chloroxyde auch wohl als Chloride des Sauerstoffes auffassen, was indessen keinerlei Vorzüge hätte.

Die folgenden Elemente, Schwefel, Selen und Tellur, werden zusammen besprochen, ebenso ihre Verbindungen, natürlich mit starker Bevorzugung des Schwefels. Die Halogenverbindungen geben ein schlagendes Beispiel für den Wechsel der Stärke der Affinität mit dem Atomgewichte, indem ihre Beständigkeit vom Schwefel über das Selen zum Tellur erheblich zunimmt.

Die Betrachtung der Sauerstoffverbindungen beginnt zweckmässig mit dem Dioxyde oder dem Schwefligsäureanhydride, an das die Schwefelsäurefabrication sich anschliesst. Die Sulfate werden wieder,

wie die Carbonate, Nitrate u. s. w., nach isomorphen Gruppen zusammengefasst, wodurch sich Gelegenheit zu mancherlei lehrreichen Uebersichten bietet. Gerade hier zeigt sich der grosse Vortheil, den eine Besprechung der Salze bei den Säuren voraus hat, nicht nur durch die Uebersichtlichkeit, sondern auch in der sehr grossen Zeitersparniss ohne Beeinträchtigung des Stoffes.

Die Elemente der siebenten Familie, F, Cl, Br, J, sind schon gelegentlich ihrer Darstellung aus ihren Wasserstoffverbindungen ziemlich ausführlich beschrieben worden, so dass hier wenig nachzutragen ist. Ihre Verbindungen unter sich sind ebenfalls bald vorgeführt, wobei wiederum betont wird, dass bei grosser Aehnlichkeit der sich verbindenden Elemente die Affinität geschwächt erscheint, so dass die Zahl der Halogene häufig unter der durch den chemischen Werth bestimmten Anzahl bleibt.

Die Betrachtung der Sauerstoffverbindungen der Salzbilder beginnt zweckmässig nicht mit den höchsten, sondern mit den niedrigsten Oxyden und Hydraten, weil diese das Ausgangsmaterial für die Darstellung der höheren bilden. Dass letztere dem Typus siebenwerthiger Elemente entsprechen, ist schon gesagt worden.

Nachdem nun die Hauptgruppen der sieben Familien vorgeführt sind, bleiben noch die Nebengruppen übrig. Diese habe ich früher in derselben Reihenfolge wie jene behandelt, später jedoch eine der Natur der Elemente, wie ich glaube, besser entsprechende Anordnung durchgeführt.

Da von Familie V an die leicht reducirbaren Elemente als Hauptgruppen der Familien behandelt wurden, während sie in den ersten vier Familien die Nebengruppen bilden, so ist zwischen IV und V, wie schon erwähnt wurde, eine Discontinuität entstanden, wie aus folgender Zusammenstellung leicht ersichtlich ist:

IV	Hauptgruppe:	C,	Si,	Ti,	Zr,	—	Th.
	Nebengruppe:		Ge,	Sn,	Pb,		
V	Hauptgruppe:	N,	P,	As,	Sb,	Bi,	
	Nebengruppe:		V,	Nb,	Ta,	—	

Dadurch wird es empfehlenswerth, die Betrachtung der Nebengruppen mit V zu beginnen und mit IV schliessen zu lassen. Wir erhalten dadurch nachstehende Reihenfolge:

V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV
V,	Cr,	Mn,	Fe,	Co,	Ni,	Cu,	Zn,	Ga,	Ge,
Nb,	Mo,	—	Ru,	Rh,	Pd,	Ag,	Cd,	Jn,	Sn,
Ta,	W,	—	Os,	Ir,	Pt,	Au,	Hg,	Tl,	Pb.

Diese Anordnung lässt an die soeben besprochenen Sauerstoffsäuren der Phosphor-, Schwefel- und Chlorgruppe die diesen isomor-

phen Säuren des Vanadins, des Chroms, des Mangans und ihrer Verwandten sich anreihen, während die niederen Oxyde dieser Gruppen den natürlichen Uebergang zu denen der Eisengruppe bilden, deren sauerstoffreichere Verbindungen meist sehr unbeständig sind.

Bei der Beschreibung und Besprechung der Elemente und Verbindungen dieser drei Nebengruppen V, VI und VII werden natürlich, ihrer Wichtigkeit entsprechend, Chrom und Mangan bevorzugt, die anderen wesentlich kürzer behandelt.

Die jetzt folgenden, gewöhnlich als Familie VIII zusammengefassten Gruppen schwer schmelzbarer Schwermetalle Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt, werden zweckmässig in zwei Abtheilungen besprochen, erst Eisen, Kobalt und Nickel und daran anschliessend die Platinmetalle.

Jetzt bleibt zum Schlusse noch ein Dutzend ziemlich leicht schmelzbarer Schwermetalle übrig, deren Besprechung sich sehr vereinfachen lässt, wenn man Gleichartiges zusammenfasst. Ich pflege Vorkommen, Entdeckung, Gewinnung und Eigenschaften aller dieser zwölf Metalle in übersichtlicher Zusammenstellung vorzuführen, was sich namentlich auch für die nach der Natur der Erze und der Metalle zu variirenden hüttenmännischen Verfahren empfiehlt, zumal man damit manche unnütze Wiederholung vermeidet.

Die Beschreibung der Verbindungen wird sehr erleichtert durch den Hinweis auf die Hauptgruppen derselben Familien, denen sie analog sind. Wir haben z. B. für die normalen Chloride die Uebersicht:

$CuCl$	$ZnCl_2$	$GaCl_3$	$GeCl_4$
$AgCl$	$CdCl_2$	$JnCl_3$	$SnCl_4$
$AuCl$	$HgCl_2$	$TlCl_3$	$(PbCl_4)$.

Natürlich werden die Abweichungen von diesen Schablonen wie $CuCl_2$, $AuCl_3$ ausdrücklich hervorgehoben, zugleich aber auch auf die z. Th. vorhandene Schwäche der Affinitäten hingewiesen, die $TlCl_3$ leicht zu $TlCl$ und Cl_2 zerfallen und $PbCl_4$ (wenigstens im isolirten Zustande) garnicht entstehen lässt. Auch hier werden, was zu bemerken kaum nöthig ist, die wichtigen Verbindungen ausführlich, die anderen kurz behandelt.

Wenn der hier skizzirte Gang des Vortrages gewiss nicht der einzig mögliche und jedenfalls noch mancher Verbesserung fähig ist, so glaube ich doch, nach meiner Kenntniss der Lehrbücher und nach gelegentlichen Erkundigungen nach der systematischen Ordnung, in welcher die anorganische Chemie vorgetragen zu werden pflegt, vielleicht hoffen zu dürfen, dass mancher der Herren Collegen meine auf

langjährige Erfahrung gestützten Vorschläge nicht gleich von der Hand weisen, sondern sie einmal mehr oder weniger vollständig praktisch erproben und schliesslich vielleicht durch eine noch besser und leichter an das natürliche System der Elemente sich anschliessende Art des Vortrages ersetzen werde. Dies würde mir selbst nur zur Freude gereichen.

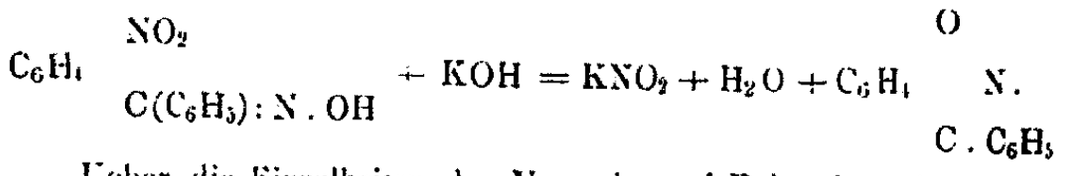
241. Victor Meyer: Ueber die Indoxazengruppe [1].

(Eingegangen am 8. Mai.)

I. Indoxazenbildung aus Nitrokörpern.

In Cathcart's und meinen früheren Mittheilungen über die Indoxazengruppe ist die Thatsache mitgetheilt, dass das Halogen der orthosubstituirten Benzophenonoxime mit grösster Leichtigkeit durch Alkali als Halogenwasserstoff abgespalten wird. Diese Abspaltung vollzieht sich bei den Bromiden leicht, bei den Chloriden langsamer, aber ebenfalls vollständig beim mehrstündigen Kochen; bei den Jodiden so leicht, dass eine fast vollständige Entjodung sogar bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Versucht man, *o*-Monojodbenzophenon bei Zimmertemperatur in stark alkalischer Lösung zu oximiren, so erhält man nach Versuchen des Hrn. Thorp fast nur Phenylindoxazen.

Da es für die Gewinnung gewisser Indoxazene wünschenswerth war, statt von Halogenverbindungen von Nitroderivaten ausgehen zu können, so habe ich Hrn. List veranlasst, das Verhalten des *o*-Nitrobenzophenonoxims gegen Alkali zu prüfen. Das Oxim, aus dem Keton durch salzsaures Hydroxylamin bei 120° erhalten, spaltet mit der grössten Leichtigkeit salpetrige Säure ab und liefert Indoxazen nach der Gleichung:



$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\C(C_6H_5):N.OH\end{cases} + KOH = KNO_2 + H_2O + C_6H_4\begin{cases}O\\N.\\C.C_6H_5\end{cases}$$

Ueber die Einzelheiten des Versuches sei Folgendes mitgetheilt: Aus dem nach den Angaben von Geigy (diese Berichte 18b, 2403) hergestellten *o*-Nitrobenzophenon wurde das Oxim durch zweitägiges Erhitzen in der Bombe auf 125° mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol erhalten. Der Inhalt der Bomben wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein Oel abschied, das nach wenigen Stunden zu einem Kuchen erstarrte; dieser wurde auf Thon abgepresst. Da immer

[1] Nach Versuchen von O. List, J. Marcusson und W. A. Bone.

noch etwas Keton unverändert geblieben war, wurde der Kuchen mit verdünnter Natronlauge in der Kälte verrieben, wobei das Oxim sich mit rother Farbe löste. Das Keton wurde abfiltrirt, das Oxim durch Kohlensäure oder verdünnte Salzsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet weisse Nadeln und ist in Alkohol leicht löslich. Beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 130° spaltet es sich in Keton und Hydroxylamin.

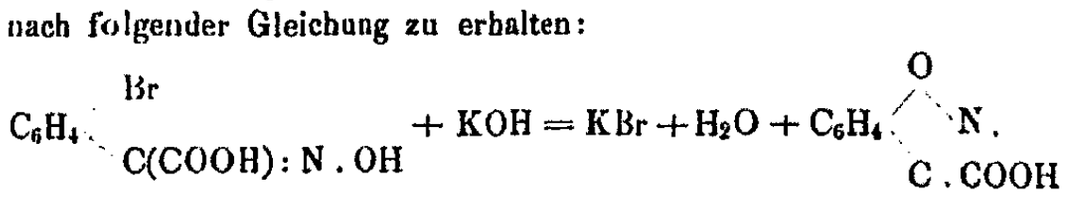
Analyse: Ber. Procente: N 11.57.
Gef. » » 11.63.

Dieses Oxim wurde nun mit Natriumhydroxyd behandelt auf 1 Mol. Oxim 4 Mol. Natron im fünffachen Gewicht Wasser gelöst. Beim Kochen schied sich nach wenigen Minuten ein rothes Oel ab, welches bald erstarrte. In der alkalischen Lösung waren grosse Mengen von salpetriger Säure nachzuweisen. Das Product wurde aus Alkohol umkrystallisirt und ergab schöne Krystalle von reinem Phenylindoxazen.

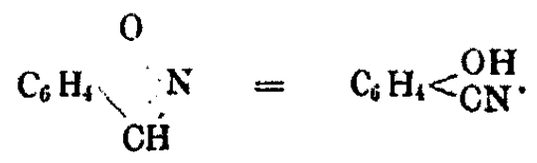
Analyse des Phenylindoxazens:
Ber. Procente: N 7.18.
Gef. » 7.36.

II. Versuche, aus orthosubstituirten Benzoylameisensäuren Indoxazencarbonsäure zu erhalten.

Hr. Russanow[1]) hatte im vorigen Sommer im hiesigen Laboratorium die überraschende Beobachtung gemacht, dass die Versuche, zu einer Indoxazencarbonsäure und damit zu dem phenylfreien Indoxazen zu gelangen, nur Salicylsäure gaben. Ausgehend vom Oxim der *o*-Brombenzoylameisensäure hoffte er Indoxazencarbonsäure nach folgender Gleichung zu erhalten:



Aus dem Umstande, dass statt ihrer nur Salicylsäure entstand, war zu schliessen, dass das im phenylirten Zustande so ausserordentlich beständige Indoxazen als solches nicht oder wenig beständig sei, und, wenigstens in alkalischen Flüssigkeiten, sogleich in das Nitril der Salicylsäure übergehe:



Diese Umlagerung habe ich im hiesigen Laboratorium nach mehreren Richtungen studiren lassen.

[1]) Diese Berichte 25, 3297 ff.

Da Hr. Russanow bei seinen Versuchen freies Alkali angewandt hatte, welches jene eingreifende Umwandlung bewirkte, so schien es von Interesse, das Experiment mit einem milder wirkenden Agens zu wiederholen. Hr. Marcusson unternahm es daher, die Orthobrom-, später die nach den oben mitgetheilten List'schen Beobachtungen noch besser verwendbare *o*-Nitrobenzoylameisensäure in ihr Oxim überzuführen und sie der Einwirkung von kochendem Wasser, Sodalösung und schliesslich von Alkali auszusetzen. Der Versuch bestätigte jene merkwürdige Neigung zur Umlagerung und ergab neue Anzeichen für die Nichtbeständigkeit des nicht substituirten Indoxazens.

Oxim der *o*-Nitrobenzoylameisensäure.

Das Oxim wurde dargestellt durch zweitägiges Stehenlassen einer wässrigen Lösung der Orthonitrophenylglyoxylsäure mit drei Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und sechs Molekülen Kali. Beim Ansäuern fiel ein Oel aus, das schnell krystallisirte und sich aus warmem Wasser umkrystallisiren liess. Die Krystalle zeigten eine schwach braune Färbung, die sich auch durch Behandeln mit Thierkohle nicht entfernen liess.

Analyse: Ber. Procente: N 13.33.
Gef. » » 12.76.

Einwirkung von kochendem Wasser, von Alkalien und von Soda auf das Oxim.

Als das Oxim eine Stunde mit Wasser gekocht wurde, verwandelte es sich glatt in *o*-Nitrobenzonitril, was sich nach folgender Gleichung erklärt:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2\\C(NOH).COOH\end{matrix} = CO_2 + H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2\\CN\end{matrix}.$$

Der so erhaltene Körper schmolz bei 109° C. und erwies sich in allen Eigenschaften mit jenem Nitril identisch.

Mit Alkali gekocht, ging das Oxim glatt in Salicylsäure über, nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2\\C(NOH).COOH\end{matrix} + KOH + H_2O$$
$$= KNO_2 + CO_2 + NH_3 + C_6H_4{<}\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}.$$

Da somit das Alkali, wie in Russanow's Versuchen, zugleich verseifend gewirkt hatte, so wurde statt seiner eine Sodalösung angewandt. Beim Kochen des Oxims mit dieser trat eine Umsetzung ein, genau entsprechend derjenigen, welche Hr. Russanow theils beobachtet, theils vorausgesagt hatte: eine Verseifung etwa entstehenden Nitrils konnte jetzt nicht eintreten und also Salicylsäure nicht erhalten werden. Statt ihrer gewann Hr. Marcusson glatt das

Nitril derselben, mit den Eigenschaften, wie sie von Tiemann angegeben worden sind. Diese Substanz charakterisirt man, wenn sie in nur kleinen Mengen vorliegt, am besten durch Ueberführung in ihr, von Hrn. Bone dargestelltes Nitroderivat (s. unten), welches durch Krystallform, Schmelzpunkt und Reaction mit Eisenchlorid leicht erkannt werden kann. Die Umsetzung entspricht den Gleichungen:

I. $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\C(NOH).COOH\end{matrix} = HNO_2 + CO_2 + C_6H_4<\begin{matrix}O\\CH:N\end{matrix}$
(unbeständig)

II. $C_6H_4<\begin{matrix}O\\CH:N\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$.

Das durch Nitrirung erhaltene Nitrosalicylnitril schmolz bei 189° und glich in jeder Hinsicht dem im Nachstehenden beschriebenen Bone'schen Körper.

Versuche mit *o*-Chlorbenzaldoxim.

Schon früher theilte ich mit, dass die Indoxazenreaction überhaupt nur eintritt, wenn das orthosubstituirte Benzoyl mit einem negativen Radicale in Verbindung steht. Während *o*-Brombenzophenonoxim leicht reagirt, ist es unmöglich, *o*-Brombenzaldoxim in die Reaction zu verwickeln. Das Gleiche constatirte Claus für orthosubstituirtes Acetophenon. Um nun die Reaction dennoch beim Benzaldehyd durchführen zu können und somit, wenn dies überhaupt möglich, zu einem phenylfreien Indoxazen zu gelangen, wurde statt des o-Chlorbenzaldehyds selbst dessen Nitroderivat angewandt und dies in Oxim verwandelt. Dass das Chlor bei Gegenwart einer Nitrogruppe abspaltbar sein würde liess sich von vornherein annehmen und wurde in der That bestätigt. Die Versuche wurden von Hrn. Bone auf meine Veranlassung ausgeführt. Die Darstellung des *o*-Chlorbenzaldehyds, seines Nitroderivates und dessen Oxims hatten wir eben bewirkt, als die Abhandlung von Erdmann[1]) erschien, welcher für die Gewinnung dieser Körper Vorschriften giebt. Diese letzteren haben auch wir mit Vortheil benutzt. Das Oxim des *o*-Chlornitrobenzaldehyds geht beim Kochen mit Alkali glatt in Nitrosalicylsäure über, welche sowohl in freiem Zustande, als auch in Gestalt des Silbersalzes rein erhalten und analysirt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 222—224° C. (statt 228°), mit Eisenchlorid gab sie eine rothe Farbenreaction. Die Analyse des Silbersalzes ergab:

Ber. Proc.: 37.25.
Gef. « 37.84, 37.51.

Demgemäss verhält sich das Oxim genau wie nach Russanow's Versuchen dasjenige der *o*-Brombenzoylameisensäure, indem es nach den Gleichungen reagirt:

[1]) Ann. d. Chem. 272, 151.

$$C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}Cl\\CH:NOH\end{matrix} = HCl + C_6H_3(NO_3)<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$$

$$C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} + 2H_2O = C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix} + NH_3.$$

Da somit Aetzalkali eine zu energisch verlaufende, mit Verseifung verbundene Reaction hervorrief, so haben wir statt dessen kochende Sodalösung angewandt. Hierbei konnte Verseifung nicht eintreten, und war die Bildung von Nitroindoxazen zu erwarten. In der That lieferte das Nitrochlorbenzaldoxim beim Kochen mit Soda keine Nitrosalicylsäure, sondern eine, aus heissem Wasser in schönen, langen gelben Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 190° C., welche mit Eisenchlorid eine schön rothe Färbung gab. Die Analysen lieferten Zahlen, welche zu der Formel des Nitroindoxazens

$$C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}O\\\diagup\quad\diagdown\\CH\end{matrix}\!\!>N$$

führen:

Analyse: Ber. Procente: C 51.20, H 2.44, N 17.07.
Gef. » » 50.07, » 2.94, » 17.27.

Allein die Eisenchloridreaction und der Umstand, dass die Substanz in Alkalien löslich ist, legten die Annahme nahe, dass statt des gesuchten Körpers das Nitril der Nitrosalicylsäure, $C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}$, vorliege. Das ist in der That der Fall. Da diese Substanz noch nicht bekannt war, haben wir sie zum Vergleiche aus Salicylnitril dargestellt. Für die

Gewinnung von Salicylnitril

lagen bisher mehrere Wege vor[1]), allein keiner derselben bietet eine recht bequeme Methode zur Darstellung desselben. Wir haben das folgende Verfahren als zur Gewinnung sehr praktisch gefunden: Salicylaldehyd wird in sein Oxim verwandelt und letzteres mit Essigsäureanhydrid gekocht. Hierbei erhält man zuerst das Acetat des Salicylnitrils, welches durch Verseifen mit 10procent. Kalilauge leicht die Acetylgruppe abspaltet und in Salicylnitril übergeht. Ueber die beste Ausführung des Versuches hat Hr. Bone Folgendes festgestellt:

Etwa 5 g Salicylaldoxim wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden am Rückflusskühler auf 140° erhitzt und darauf in das fünffache Volumen Wasser eingegossen. Es scheidet sich dann ein braunes Oel ab, welches von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, vorsichtig mit 10 procentiger Kalilauge erwärmt wird, bis Alles in Lösung gegangen ist. Darauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und

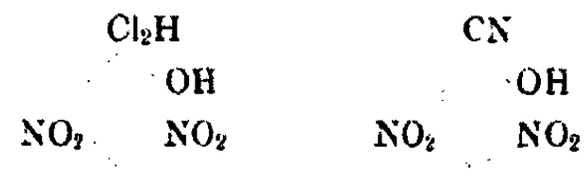
[1]) Tiemann, diese Berichte 20, 3082; Victor Meyer, diese Berichte 20, 3289.

extrahirt das sich ausscheidende Oel mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers tritt bald Krystallisation ein. Das Rohproduct schmilzt bei 94°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das erhaltene Nitril besitzt die von Tiemann angegebenen Eigenschaften. Zur Nitrirung wurde dasselbe zunächst in rauchender Salpetersäure gelöst und die Lösung sofort in Wasser gegossen. Es schied sich eine gelbe Masse ab, welche nach dem Umkrystalliren aus heissem Wasser schöne, gelbe Tafeln bildet. Der Schmelzpunkt lag bei 175°. Dieser Körper giebt keine Färbung mit Eisenchlorid. Durch die Analyse erwies er sich als Dinitrosalicylnitril.

Analyse: Ber. Procente: N 20.10.
Gef. » » 20.13.

Die Constitution dieses Körpers ergab sich durch seine Verseifbarkeit zu einer Dinitrosalicylsäure, welche bei 171° schmilzt und eine rothe Färbung mit Eisenchlorid giebt. Diese Säure und das Nitril haben die Constitution 1, 2, 3, 5.



Um zu dem gesuchten Mononitroproduct zu gelangen, lösten wir das Salicylnitril in gewöhnlicher conc. Salpetersäure unter Abkühlung auf 15°. Nach einstündigem Stehen wurde in Wasser gegossen und der sich ausscheidende gelbe Körper aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Das so erhaltene Nitril erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit den oben beschriebenen gelben Nadeln, und so ist denn in der That festgestellt, dass das Aldoxim des *o*-Chlornitrobenzaldehyds durch Soda in das Nitril der Nitrosalicylsäure übergeht[1]).

[1]) Dargestellt wurden von Hrn. Bone bei diesem Anlasse noch die Amidoxime des oben beschriebenen Mono- und Dinitrosalicylnitrils. In beiden Fällen erhitzte man eine alkoholische Lösung von ca. 0.5 g des Nitrils mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von 0.3 g salzs. Hydroxylamin, die mit Soda schwach alkalisch gemacht war, 4 Stunden auf 80°. Nach dem Abkühlen scheidet sich sehr bald das Amidoxim ab.

Das Mononitrosalicylamidoxim krystallisirt schwierig. Man reinigt es am besten durch Ueberführung in das Hydrochlorid, welches in schwach gelben Tafeln krystallisirt.

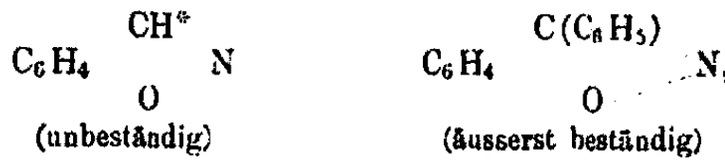
Analyse des Hydrochlorids: Ber. Procente: N 18.00.
Gef. » » 18.02.

Das Dinitrosalicylamidoxim krystallisirt in orangefarbenen Tafeln vom Schmelzpunkt 204°.

Analyse: Ber. Procente: N 23.21.
Gef. » » 23.71.

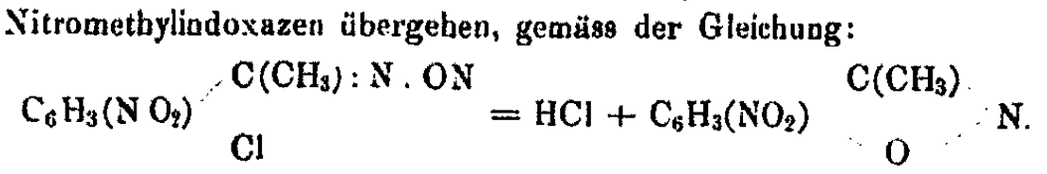
Nach allen diesen Beobachtungen scheint es zweifellos, dass das phenylfreie Indoxazen entweder gar nicht besteht, oder jedenfalls in alkalischen Flüssigkeiten nicht existenzfähig ist. In solchen wird es vielmehr sogleich in das isomere Salicylnitril verwandelt, ebenso wie es im nitrirten Zustande in Form von dessen Nitroderivate erhalten wird.

Da diese mit so ausserordentlicher Leichtigkeit eintretende Umlagerung ohne Zweifel durch die Anwesenheit eines beweglichen (in der Formel mit einem Stern bezeichneten) Wasserstoffatoms bedingt ist:



(unbeständig) (äusserst beständig)

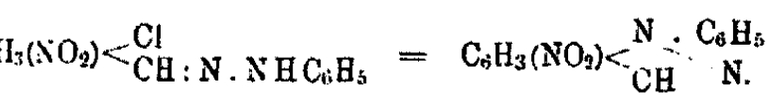
so deutet sich ein einfacher Weg an, um, wenn nicht zum Nitroindoxazen selbst, doch zu den einfachen alkylirten Derivaten desselben zu gelangen, welche aus dem o-bromirten Acetophenonoxim und seinem Homologen nicht zu erhalten sind. Das nitrirte o-Chloracetophenonoxim wird beim Kochen mit Sodalösung, entsprechend den beschriebenen Versuchen von Bone und Marcusson, ohne Zweifel in Ortho-Nitromethylindoxazen übergehen, gemäss der Gleichung:



Bezügliche Versuche sind in Angriff genommen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass durch Versuche von Herrn List ausdrücklich festgestellt worden ist, dass die Indoxazenbildung, welche bei orthosubstituirten Benzophenonoximen so glatt eintritt, in der Meta- und Parareihe gänzlich ausbleibt. Während aus den

Im Anschluss hieran prüfte Hr. Bone auch das Verhalten des Hydrazons des Orthochlornitrobenzaldehyds gegen Alkali, in der Hoffnung, so zu einem Isindazol zu gelangen, nach der Gleichung:



Das noch unbekannte Hydrazon wurde dargestellt, indem der Orthochlornitrobenzaldehyd in wenig Eisessig gelöst und in der Kälte mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt wurde. Sofort entstand ein rother Niederschlag, welcher mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Er bildet schöne rothe Nadeln, die bei 182° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 15.25.
Gef. » » 15.45.

Bei der Behandlung mit Kali trat vollkommene Zersetzung ein.

Orthoderivaten das Halogen oder die Nitrogruppe mit der grössten Leichtigkeit abgespalten wird, zeigt das Metabrom- und Parabrombenzophenonoxim beim Erhitzen mit Alkalien ganz jene Unangreifbarkeit, welche den aromatischen Halogenverbindungen im Allgemeinen eigen ist. Es gelingt nicht, durch Alkalien Halogen aus denselben abzuspalten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

242. A. D. Herzfelder: Ueber Substitution in der aliphatischen Reihe.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Durch das eingehende Studium von 15 Substitutionsvorgängen hatte Victor Meyer in Gemeinschaft mit Kronstein, Franz Müller und Petrenko-Kritschenko nachgewiesen, dass die Bromirung aliphatischer Bromide und die Chlorirung der entsprechenden Chloride bei glattem Verlaufe der Reaction stets so vor sich geht, dass ein Halogenid entsteht, welches die Halogenatome an benachbarten Kohlenstoffatomen enthält. Um diese Regelmässigkeit noch weiter zu prüfen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer weitere Bromirungen und Chlorirungen vorgenommen und hierbei in ganz unerwarteter Weise eine Reaction beobachtet, welche einen von den bisher beobachteten Fällen durchaus abweichenden Verlauf nimmt.

Wie früher gezeigt, entsteht aus Propylenbromid beim Bromiren Tribromhydrin. Da alle Chlorirungen bei den bisherigen Versuchen den Bromirungen vollkommen analog verlaufen waren, so zweifelte ich nicht, dass aus Propylenchlorid Trichlorhydrin entstehen werde. Das ist aber nicht der Fall. Bei Anstellung der Chlorirung unter sehr verschiedenartigen Bedingungen erhielt ich regelmässig ein Chlorid, welches nicht wie Trichlorhydrin bei 158°, sondern vielmehr bei 132° siedet. Die Constitution desselben bestimmte ich mit grosser Wahrscheinlichkeit zu

$$CH_3 - CHCl_2 - CHCl_2.$$

Diese Beobachtung bildet den ersten und bisher einzigen Fall einer Abweichung von der oben erwähnten Regel. Sie bietet deshalb ein besonderes Interesse, weil sich in diesem einen Falle ein gänzlich verschiedenes Verhalten von Chlor und Brom bei der Substitution zeigt.

Durch Einwirkung von Eisen und Brom auf Chloräthyl erhielten V. Meyer und Petrenko-Kritschenko Bromäthyl und Aethylen-

bromid. Um zu prüfen, ob diese Reaction eine allgemeine sei, habe ich sie in 6 analogen Fällen durchgeführt, nämlich mit den Chloriden Propylchlorid, Isopropylchlorid, *N*-Butylchlorid, *i*-Butylchlorid, Tert.-Butylchlorid, *i*-Amylchlorid. In allen Fällen habe ich ein analoges Verhalten beobachtet.

Im Folgenden gebe ich die experimentellen Details meiner Beobachtungen.

I. Chlorirung des Propylenchlorids.

10 g Propylenchlorid, welches nach V. Meyer und Fr. Müller aus Propylchlorid und Antimonpentachlorid dargestellt war, wurden mit der molecularen Menge Antimonpentachlorid versetzt. Die Reaction geht nur langsam, aber von selbst, ohne dass man erwärmen müsste, vor sich, steigert sich aber dann so plötzlich, dass mit Wasser gekühlt werden muss, um ein Hinausspritzen der Substanz durch den Kühler zu verhindern.

Das erhaltene Oel wurde mit Eis zersetzt, mit Wasserdampf destillirt und getrocknet. — Mit grösseren Mengen — 50 g — wiederholt, verläuft die Reaction äusserst gleichmässig. Der Siedepunkt des erhaltenen Products lag bei 132°.

Das Moleculargewicht, durch die Dampfdichte (nach V. Meyer's Methode) bestimmt, ergab sich zu 146.25.

Für ein Trichlorpropan berechnet sich 147.37.

Analyse: Ber. Procente: Cl 72.22, H 3.39, C 24.41.
Gef. » » 72.74, » 3.98, » 24.12.

Um zu sehen, ob Propylchlorid sich anders verhalte als Propylenchlorid wurde das Propylchlorid direct mit 2 Mol. Antimonpentachlorid behandelt. Es entstand fast quantitativ wieder der Körper vom Siedepunkt 132°.

Es wurden nun Versuche zur Chlorirung mit flüssigem Chlor und Eisen angestellt, um den bei der Darstellung von Tribromhydrin aus Propylenbromid nach Kronstein (diese Berichte 24, 4245) angewandten Versuchsbedingungen möglichst nahe zu kommen.

Das flüssige Chlor (aus der Chem. Fabrik Rheinau in Bomben von 5 kg Inhalt bezogen), lässt sich bei Kühlung mit fester Kohlensäure und Aether ganz gut in Röhren einschmelzen.

Das auf diese Weise erhaltene Oel gab beim Fractioniren, ausser einem geringen Theil unveränderten Propylenchlorides, wiederum das Oel vom Siedepunkt 132°. Nur einige Tropfen gingen höher — bis 150° — über.

Es wurde also stets ein bei 132° siedendes Trichlorpropan erhalten.

Unter den verschiedenen Angaben über die Siedepunkte der — sämmtlich beschriebenen — Trichlorpropane findet sich aber der obige nicht.

Um den Körper mit dem Trichlorhydrin zu vergleichen, stellte ich mir dieses — in sehr bequemer Weise — aus Allylchlorid durch Einleiten von Chlor her. Ich fand den Siedepunkt zu 154—156° (uncorrigirt). Nach Carius (Ann. d. Chem. 124, 223) hat das Trichlorhydrin den Siedepunkt 158°. Der obige Körper ist also kein Trichlorhydrin.

Um meine Substanz auch mit dem Chloride, $CH_2Cl \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ vergleichen zu können, habe ich auch die Chlorirung des

Acetonchlorides

ausgeführt.

Das Acetonchlorid, welches nach Friedel und Ladenburg (Ann. d. Chem. 142, 315) aus Aceton und Phosphorpentachlorid dargestellt wurde, wird so stets nur mit geringer Ausbeute erhalten. Zu je 200 g Phosphorpentachlorid, welche durch Eis gekühlt waren, wurden während 5 Stunden je 50 g Aceton zutropfen gelassen. Es dauert dann noch längere Zeit, bis alles Phosphorpentachlorid verschwunden ist. Nun wird auf dem Wasserbade abdestillirt, wobei neben grösseren Mengen leichter flüchtiger Substanz das Acetonchlorid übergeht. Die Hauptmenge desselben bleibt im Phosphoroxychlorid gelöst und scheidet sich, nach dem Zersetzen desselben mit wenig Wasser, als Oel ab. Das so erhaltene Acetonchlorid siedet bei 70°.

20 g Acetonchlorid wurden mit 60 g Schwefelkohlenstoff gemischt und 60 g Antimonpentachlorid zugesetzt. Die Reaction verläuft bei Wasserkühlung lebhaft aber regelmässig und giebt nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus dem Wasserbade den constant bei 121° (uncorrigirt) siedenden Körper von der Constitution:

$$CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl.$$

Da auch dieses sich von meinem, bei 132° siedenden Oele völlig verschieden erweist, so ergiebt sich für dieses mit Wahrscheinlichkeit die Structur:

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl_2.$$

Die älteren Ausgaben (1871) nach welchen dieser Körper bei »ca. 140°« sieden soll, sind demnach zu berichtigen. —

II. Ueberführung der Monochloride in Dibromide nach V. Meyer und Petrenko-Kritschenko.

Bei all den folgenden Bromirungen wurde gleichmässig verfahren. Es wurden stets nur geringe Mengen und in molecularen Verhältnissen in eine Röhre gebracht.

Der Eisendraht (vergl. V. Meyer, Franz Müller und Kronstein) wurde in Spiralform angewandt. Alle Röhren wurden im Wasserbade so lange erhitzt, bis in denselben kein Bromdampf mehr zu bemerken war. Das aus den verschiedenen Röhren ge-

wonnene Oel wurde zusammen verarbeitet, erst mit Wasserdampf destillirt, dann mit ganz verdünnter Natronlauge wiederholt gewaschen, im Scheidetrichter getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Zuletzt wurde das Oel so lange der fractionirten Destillation unterworfen, bis der Siedepunkt constant blieb.

Das bei den Brombestimmungen erhaltene Bromsilber wurde im Wasserstoffstrom ausgeglüht, um zu untersuchen, ob es nicht etwa Chlorsilber enthalte, ob also alles Chlor durch Brom substituirt sei.

Bei sämmtlichen Versuchen erhielt ich, analog den Beobachtungen von V. Meyer und Petrenko-Kritschenko, Bibromide der Formel

. . . $CHBr-CH_2Br$ . . .,

nur aus dem Isoamylchlorid konnte blos ein Monobromid erhalten werden.

Propylchlorid gab nach 4stündigem Erhitzen ein Product, dessen Hauptmasse bei 138—141° siedete. Es war also hauptsächlich Propylenbromid entstanden.

Analyse: Ber. Procente: Brom 79.03.
Gef. » » 77.09.

Isopropylchlorid (Siedep. 36—37°) gab nach 8stündigem Erhitzen mit Brom und Eisen ein constant 138—141° siedendes Oel und eine Nebenfraction 190—200°.

Das Product ist also hauptsächlich Propylenbromid.

Analyse: Ber. Procente: Brom 79.03.
Gef. » » 77.01.

Beim normalen Butylchlorid erfordert die Reaction 4 Stunden. Mehr als die Hälfte des erhaltenen Oeles siedet zwischen 160—170°. Ein kleiner Theil zeigte den Siedepunkt 200°.

Der Siedepunkt des erwarteten *n*-Butylenbromides, $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br.$, liegt nach Wurtz bei 156°6.

Analyse: Ber. Procente: Br 74.06.
Gef. » 74.03.

Im Wasserstoffstrome ausgeglüht, ergab das Bromsilber einen Gehalt von Silber:

Analyse: Ber. Procente: Ag 57.4.
Gef. « » 57.2.

Isobutychlorid gab nach 6stündigem Erhitzen ein Oel, von welchem nach oft wiederholter Destillation ungefähr ein Drittheil bei 148° siedete. Dieser Theil ist Isobutylenbromid, $(CH_3)_2CBr.$ (Sdp. 148°). Nebenfractionen wurden erhalten bei 200° und bei 205—215°.

Analyse: Ber. Procente: Br. 74.06.
Gef. « » 75.0

Das Bromsilber enthielt:

Analyse: Ber. Procente: Ag 57.40,
Gef. » » 57.47.

Das tertiäre Butylchlorid gab nach 3 Stunden ein Oel, welches im weitaus grössten Theil den Siedepunkt 145—150° zeigte.

Die Vor- und Nachfractionen bestanden nur aus wenigen Tropfen. Das erwartete Isobutylenbromid $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2Br$ hat den Siedepunkt 148°.

Analyse: Ber. Procente: Br 74.06.
Gef. » 74.11.

Das Bromsilber enthielt:

Analyse: Ber. Procente: Ag 57.4.
Gef. » » 57.8.

Isoamylchlorid (Sdp. 99—100°) wurde $3^1/_2$ Stunden erhitzt. Das gereinigte Oel siedet zu ungefähr $^1/_3$ bei 120°. Von da stieg das Thermometer regelmässig, es gingen aber nur Zersetzungsproducte über.

Der Siedepunkt 120° entspricht dem Isoamylmonobromide

$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$.

Analyse: Ber. Procente: Br 52.96.
Gef. » » 53.10.

Im Wasserstoffstrome reducirt ergab das Bromsilber:

Analyse: Ber. Procente; Ag 57.4.
Gef. » » 57.77.

Ein Dibromid wurde in diesem Falle nicht erhalten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

243. Frank H. Thorp: Ueber das Verhalten der *o*-Benzoylbenzoësäure gegen Hydroxylamin.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Im Laufe einer Untersuchung über die Oxime ortho-substituirter Benzophenone, mit welcher ich auf Veranlassung von Hrn. Professor V. Meyer seit längerer Zeit beschäftigt bin, habe ich auch die *o*-Benzoylbenzoësäure auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft und dabei ein unerwartetes Resultat erhalten.

Beim Erhitzen von *o*-Benzoylbenzoësäure mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und etwas absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 130° während 8 Stunden wurde ein Körper erhalten, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 191—193° schmolz. Nach dem Sublimiren und nochmaligen Umkrystallisiren aus Eisessig bildet er schöne, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 202—203°.

Dieser Körper ist unlöslich in Alkalien und Wasser und lieferte beim Erhitzen während 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 130° mit concentrirter Salzsäure *o*-Phtalsäure und salzsaures Anilin.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9O_2N$

Procente: C 75.33, H 4.03, N 6.28.

Gef. « « 74.98, « 4.17, « 6.40.

Die nahe liegende Vermuthung, der Körper sei Anthrachinonmonoxim, erwies sich als nicht haltbar, weil das von H. Goldschmidt[1]) beschriebene Anthrachinonmonoxim mit diesem Körper durchaus nicht übereinstimmt.

Dagegen stimmt der Körper in Eigenschaften und Zusammensetzung mit Phtalanil überein. Die Erklärung dieses Resultates ist darin zu suchen, dass das zunächst gebildete Benzoylbenzoësäureoxim bei der hohen Temperatur und Gegenwart von Salzsäure durch die Beckmann'sche Umlagerung nach der folgenden Gleichung umgewandelt ist.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\C(C_6H_5):N.OH\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CO.NH.C_6H_5.\end{matrix}$$

So entsteht zunächst Phtalanilsäure, und damit stimmen auch die Eigenschaften der zuerst erhaltenen Substanz, welche bei 191 bis 193° schmolz, überein.

Dann ist beim Sublimiren ein Molekül Wasser abgespalten worden und Phtalanil hat sich gebildet nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,OH\\CO.NH\end{matrix}\!\!>C_6H_5 = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>N.C_6H_5.$$

Phtalanil schmilzt bei 203°, bildet aus Eisessig krystallisirt schöne Nadeln, ist unlöslich in Alkalien, Wasser u. s. w. und sublimirt leicht[2]).

Das Oxim, $C_6H_5.C(NOH).C_6H_4.COOH$.

Benzoylbenzoësäure scheint mit Hydroxylamin in der Kälte sehr schwer zu reagiren, und erst nach sieben Wochen langem Stehen und schliesslichem einstündigem gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade in wässriger alkoholischer Lösung wurde das Oxim gebildet. Ich verwandte dazu, nach der Auwers'schen Vorschrift, 3 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 9 Mol. Kali. Das gleiche Oxim erhält man mit Leichtigkeit, wenn man die Säure einige Zeit ohne Alkohol in stark alkalischer Lösung mit Hydroxylamin kocht.

Nach Verdünnung der Lösung und schwachem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fiel das Oxim aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, sehr hübsche Nadeln bildete, die bei 159—160° schmolzen.

[1]) Diese Berichte 16, 2179.

[2]) Lomont, Gerhardt, J. 1847/48, 605.
Döbner, Ann. d. Chem. 210, 267.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_3N$.

Proc.: N 5.81.

Gefunden » » 6.10.

Das Oxim ist sehr leicht löslich in Alkalien und fällt mit Säuren unverändert wieder aus. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, aber sehr leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 130° wurden daraus *o*-Phtalsäure und salzsaures Anilin erhalten. Hier ist wieder die oben beschriebene Umlagerung eingetreten, doch, weil wir diesmal Wasser statt Alkohol haben, ist die Reaction weiter gegangen und wurde die Phtalanilsäure in Phtalsäure und Anilin zerlegt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

244. Th. Curtius: Azoïmid aus Hydrazinhydrat und salpetriger Säure.

(Eingegangen am 8. Mai.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

Bequem und ungefährlich kann man eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure darstellen — ein Versuch, welcher namentlich zu Vorlesungszwecken vor den Augen des Publikums geeignet erscheint —, indem man die »Rothen Gase« aus Salpetersäure und Arsentrioxyd in eine eiskalte, verdünnte wässrige Hydrazinhydratlösung so lange einleitet, bis anhaltende Gasentwicklung (Zerstörung der gebildeten Substanz) beginnt. Noch mehr empfiehlt sich, die »Rothen Dämpfe« zuerst auf Eisstückchen zu condensiren, und dann die blaue Flüssigkeit nach und nach bis zum Eintritt der Gasentwicklung in die verdünnte Hydrazinhydratlösung einzutragen.

245. Th. Curtius: Ueber Hippurylphenylbuzylen und eine neue Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Mai.)

Primäre Amine, namentlich Anilin, vereinigen sich leicht mit Diazobenzol zu Diazoamidoverbindungen. Primäre Hydrazine sollten dem entsprechend im Sinne der Gleichung:

$$R.N:N.OH + NH_2.NH.R = R.N:N.NH.NH.R + H_2O$$

unter Bildung von symmetrischen Alkylderivaten des ungesättigten Stickwasserstoffs, N_4 gleich $NH=N.NH.NH_2$ (Buzylen), einwirken.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzol erhielt E. Fischer Diazobenzolimid und Anilin [1]), $C_6H_5N_2.OH + NH_2.NHC_6H_5 = C_6H_5NH_2 + C_6H_5N_3 + H_2O$. Es tritt demnach eine Spaltung des wahrscheinlich zunächst gebildeten Körpers, $C_6H_5N_2.NH.NHC_6H_5$, ein [2]).

Griess hatte gleichzeitig festgestellt, dass Hydrazinbenzoësäure auf Diazobenzol ebenso einwirkt [3]), wie Diazobenzoësäure auf Phenylhydrazin. Er erhielt nicht das Condensationsproduct, $C_6H_5(COOH)N_2.NH.NH.C_6H_5$ [4]), sondern nur dessen Spaltungsproducte; aber nicht nur die zwei der Zersetzung des Productes aus Diazobenzol und Phenylhydrazin entsprechenden, nämlich Azimidobenzoësäure, $C_6H_4(COOH)N_3$ [5]), und Anilin, sondern auch Amidobenzoësäure und Diazobenzolimid. Nimmt man die Bildung obigen Zwischenproductes an, so verlaufen also bei dem Zerfalle desselben zwei ganz verschiedene Reactionen, bei welchen die viergliedrige Stickstoffkette an zwei völlig verschiedenen Stellen zerrissen wird, und zwar:

1) $C_6H_4(COOH)N:N.NH.NH.C_6H_5$

(Diazobenzoësäure + Phenylhydrazin)

$= C_6H_4(COOH)N_3 + NH_2C_6H_5$

Azimidobenzoësäure + Anilin

oder $C_6H_4(COOH)NH.NH.N=N.C_6H_5$

(Hydrazinbenzoësäure + Diazobenzol)

$= C_6H_4(COOH)N_3 + NH_2.C_6H_5$

Azimidobenzoësäure + Anilin.

2) $C_6H_4(COOH)N=N.NH.NHC_6H_5$

(Diazobenzoësäure + Phenylhydrazin)

$= C_6H_4(COOH)NH_2 + N_3.C_6H_5$

Amidobenzoësäure + Diazobenzolimid

[1]) Ann. d. Chem. 190, 94.

[2]) E. Fischer giebt einer anderen Interpretation den Vorzug, loc. cit. S. 95—97. [3]) Diese Berichte 9, 1659.

[4]) Griess stellt über die uns heute selbstverständlich erscheinende Constitution dieses Körpers $C_{11}H_{12}N_4O_2$, keine Vermuthungen auf.

[5]) Von Griess »Diazobenzoësäureimide« genannt.

oder $C_6H_4(COOH).\overset{\gamma}{N}H\overset{\alpha}{\underset{\gamma}{\vdots}}NH.N:NC_6H_5$

(Hydrazinbenzoësäure + Diazobenzol)

$= C_6H_4(COOH)NH_2 + N_3.C_6H_5$

Amidobenzoësäure + Diazobenzolimid

Uebertragen wir diese Annahme der Bildung eines Zwischenproductes auf die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzol, so wird dasselbe ebenfalls in zweierlei Richtungen gespalten werden können. Aber wie man sieht, können in diesem Falle nur zwei, nicht vier verschiedene Zersetzungsproducte entstehen,

$$C_6H_5\overset{\downarrow}{N}:\overset{\uparrow}{N}.NH.NH.C_6H_5 = C_6H_5.NH_2 + N_3.C_6H_5$$

(Diazobenzol + Phenylhydrazin) Anilin + Diazobenzolimid

$$C_6H_5N:N.NH\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{\vdots}}\overset{\downarrow}{NH}.C_6H_5 = C_6H_5.N_3 + NH_2.C_6H_5$$

(Diazobenzol + Phenylhydrazin) Diazobenzolimid + Anilin

nämlich Anilin und Diazobenzolimid.

In der That erhält man durch Einwirkung von reinem Diazobenzolsulfat auf Phenylhydrazin unter sehr verschiedenen Bedingungen, selbstverständlich immer unter Beobachtung der Vorsicht, dass das Diazobenzol nicht selbstständig eine Zersetzung erleidet, bevor es mit dem Hydrazin in Reaction treten kann — nur Diazobenzolimid und Anilin.

Diamid und Diazobenzol.

Sind diese Anschauungen richtig, so muss Diamid und Diazobenzol wieder ein intermediäres Product liefern, welches in zweierlei Richtungen sich spalten kann:

1) $C_6H_5\overset{\gamma}{N}\overset{\alpha}{\underset{\alpha}{\vdots}}\overset{\gamma}{N}.NH.NH_2 = C_6H_5NH_2 + N_3H$

Anilin + Azoimid

2) $C_6H_5N:N.NH.\overset{\alpha}{\underset{\gamma}{\vdots}}NH_2 = C_6H_5N_3 + H_3N.$

Diazobenzolimid + Ammoniak

Dem ist nun in der That so. Beide Reactionen verlaufen neben einander her. Es bildet eine derselben daher eine neue, theoretisch sehr interessante Synthese des Azoimids.

Wenn man einen Blick auf die zuletzt gegebenen Formelbilder wirft, so wird man bemerken, dass eine der beiden Zersetzungsreactionen (2) durch Wanderung eines Wasserstoffatoms von einem Stickstoffatom zum benachbarten, die andere dagegen (1) durch Wanderung zweier Wasserstoffatome von zwei verschiedenen Stickstoffatomen zu einem dritten, entfernteren Stickstoffatom zu

Stande kommt. Dementsprechend wird man eine Haupt- und eine Nebenreaction zu unterscheiden haben. Die Hauptreaction wird die zwangloser verlaufende, also die erstere (2) sein. Auch diese Hypothese findet durch das Experiment ihre Bestätigung. Die Quantität der Hauptreaction verhält sich zu derjenigen der Nebenreaction wie 10 : 1. Das Experiment lehrt, dass man die complicirtere Wasserstoffwanderung, die Nebenreaction also, durch Veränderungen der Bedingungen, unter welchen sie sich vollziehen muss, nicht wesentlich weiter steigern kann.

Ich beabsichtige die oben besprochene Reaction von Griess in diesem Sinne noch einmal wiederholen zu lassen und bin überzeugt, dass, wenn man auf Diazobenzoësäure Phenylhydrazin einwirken lässt, man vorwiegend (d. h. als Hauptreaction) Azimidobenzoësäure und Anilin, bei der Einwirkung von Hydrazinbenzoësäure auf Diazobenzol dagegen vorwiegend (d. h. als Hauptreaction) Amidobenzoësäure und Diazobenzolimid erhalten wird (vergl. die oben stehenden Gleichungen), da in diesen Fällen die Wasserstoffatome weniger wandern müssen.

Primäre Acidylhydrazine und Diazobenzol.

Die Erklärung aller dieser Reactionen aus dem obigen Gesichtspunkte wird aber erst dann wahrscheinlich, wenn es gelingt, diese vier Stickstoffatome enthaltenden Zwischenproducte selbst wirklich zu isoliren. Im anderen Falle würde die Erklärung der Griess'schen Reaction, wie sie E. Fischer gegeben hat [1]), indem er eine Rückbildung von salpetriger Säure aus Diazobenzol annimmt, mindestens ebensoviel Wahrscheinlichkeit besitzen.

Es ist mir in der That gelungen einen Körper von der Formel:

$$C_6H_5N : N . NH . NH . COCH_2NHCOC_6H_5,$$

den ich als symmetrisches Phenylhippurylbuzylen bezeichnen will, da der ungesättigte Stickstoffwasserstoff, $HN : N . NH . NH_2$, welcher dieser Verbindung zu Grunde liegt, einem Butylen unter den Kohlenwasserstoffen entspricht — durch Einwirkung von Hippurylhydrazin [2]) auf Diazobenzolsulfat herzustellen. Diese gut krystallisirte Substanz von scharfem Schmelzpunkt zeigte, aus den verschiedensten Darstellungen hervorgehend, stets dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung, so dass an der richtigen Erklärung dieser Reaction, nach welcher der Körper sich im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CONHCH_2CO . NH . NH_2 + SO_4H . N_2C_6H_5 = SO_4H_2$$

Hippurylhydrazin + Diazobenzolsulfat

$$+ C_6H_5CONHCH_2CO . NH . NHN = N . C_6H_5$$

Hippurylphenylbuzylen

fast in berechneter Menge bildet, nicht zu zweifeln ist.

[1]) loc. cit. [2]) Diese Berichte 23, 3025.

Löst man Phenylhippurylbuzylen in irgend einem Lösungsmittel, Eisessig, Alkohol, Aether auf, so enthält die Lösung nach kurzer Zeit die vier Spaltungsproducte, welche man analog der vorhin besprochenen Reactionen erwarten musste, nämlich einerseits Anilin und Hippurazimid (in diesem Falle eigentlich das sich schnell in Stickwasserstoff und Hippursäure zersetzende, um 1 Mol. Wasser reichere Diazohippuramid[1]), andererseits Hippuramid und Diazobenzolimid, wie aus folgenden beiden Gleichungen ersichtlich wird:

I. $C_6H_5CONH.CH_2CONH.NH.N\overset{\curvearrowright}{\underset{\curvearrowleft}{=}}N.C_6H_5$

Hippurylphenylbuzylen $(+ H_2O)$

$= C_6H_5CONHCH_2CO.N_3\ (+ H_2O) + H_2N.C_6H_5.$

Diazohippuramid — Anilin

II. $C_6H_5CONHCH_2CONH.NH.N:N.C_6H_5$

Hippurylphenylbuzylen

$= C_6H_5CONHCH_2CO.NH_2 + N_3.C_6H_5$

Hippuramid + Diazobenzolimid.

Die Reaction II ist in der That hier wieder die Hauptreaction.

Die übrigen Acidylhydrazine, welche bisher zur Untersuchung gelangten, haben zu keinem beständigen Buzylenderivat geführt, aber überall die analogen Zersetzungsproducte nach zwei Richtungen ergeben. Beim Benzoylhydrazin wurden auch deren Mengenverhältnisse quantitativ bestimmt, was sehr einfach auszuführen ist. Herr A. Struve hat im hiesigen Institut gefunden[2]), dass die Nitro-, die Oxy-, die Amidogruppe in das Benzolhydrazin eingeführt, niemals ein Hydrazin lieferte, welches sich mit Diazobenzol zu einem beständigen Körper condensirte.[3])

Ebenso einzig dastehend wie das eigenthümliche Verhalten des Hippurylhydrazins gegen salpetrige Säure[4]) ist also auch dasselbe gegenüber Diazobenzol. Die Constitution des Hippurylhydrazins selbst ist aber völlig dadurch gesichert, dass dasselbe aus Hippursäureäther oder Hippuramid und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in der Kälte unter Alkohol resp. Ammoniakabspaltung glatt sich bildet[5]).

Experimentelles.

Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazin und Diazobenzol.

1. Lässt man die berechnete Menge Hydrazinhydrat zu in Eiswasser gelöstem Diazobenzolsulfat fliessen, so erzeugt jeder Tropfen

[1]) Diese Berichte 24, 3343. [2]) ebenda 26, 406.

[3]) Umgekehrt liefern die verschiedensten Diazoverbindungen mit Hippurylhydrazin beständige Buzylenderivate.

[4]) Diese Berichte 24, 3343. [5]) Ebenda 26, 406.

eine weisse Wolke von Diazobenzolimid. Letzteres wird mit Aether ausgeschüttelt und im Vacuum destillirt. Sdp. + 59° C. bei ca. 12 mm Druck. Ausbeute fast die berechnete.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3$:

Procente: N 35.3

Gef. » » 35.0.

Die sorgfältig mit Aether ausgeschüttelte Lösung enthält keine nachweisbaren Spuren von Stickstoffwasserstoff und Anilin, sie färbt sich kaum gelblich beim Eindampfen und hinterlässt reines Ammoniumsulfat.

2. Aequimoleculare, gesättigte Lösungen von Hydrazinsulfat und Diazobenzolsulfat in Wasser werden gemischt und in überschüssige 0.5—3 procentige Natronlauge eingegossen. Die Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung eines gelben Oeles. Nach mehrstündigem Stehen extrahirt man sorgfältig (5 Mal) mit Aether und kocht die wässrige Flüssigkeit bis kein Ammoniak mehr entweicht.

Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure in kleinem Ueberschuss neutralisirt und abdestillirt, bis kein Stickstoffwasserstoff mit den Dämpfen mehr übergeht (Silberprobe). Im ätherischen Auszuge befindet sich Diazobenzolimid in berechneter, Anilin in geringerer Menge. Letzteres entzieht man leicht durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure. Man verliert bei der Destillation des Stickstoffnatriums mit Schwefelsäure, auch bei geringem Ueberschuss, erfahrungsmässig etwas Stickstoffwasserstoff.

Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoff (als Mercurosalz gewogen), ergab in 4 Versuchen mit Natron- oder Kalilauge, deren Gehalt an Hydroxyd zwischen 0.5—3 pCt. schwankte, nahezu gleiche Resultate, nämlich 8—8.8 pCt. einer Theorie, welche vollständig der Zersetzungsgleichung:

$$C_6H_5N : \overset{\wedge}{\underset{\vee}{N}}.NH.NH_2 = C_6H_6NH_2 + N_3H$$

entsprechen würde. Ich glaube nicht, dass die Ausbeute in Wirklichkeit mehr als 10 pCt. beträgt, oder durch weitere Abänderung der Darstellungsmethode, erheblich gesteigert werden kann.

Die Menge des gefundenen Anilins (als Chlorhydrat gewogen), entsprach annähernd der Menge des gefundenen Azoimids, war aber, wohl in Folge der umständlichen Reinigungsmethoden, stets etwas geringer.

Hippurylphenylbuzylen, $C_6H_5CONHCH_2CO.NH.NH.N:N.C_6H_5$ entsteht durch Eintragen einer wässrigen Lösung von Diazobenzolsulfat in eine eiskalte, wässrige Lösung von Hippurylhydrazin. Man erhält den Körper als fast farblose, krystalline, in Wasser unlösliche Ausscheidung, welche abfiltrirt, mit Eiswasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird.

Hippurylphenylbuzylen bildet anisotrope, fast farblose Täfelchen, welche bei 86° schmelzen, wenn man das Bad rasch erhitzt. Aus 4 verschiedenen Darstellungen wurde stets derselbe Körper erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, löslich unter Zersetzung in Eisessig, Alkohol, Aether, oder Benzol. Aus letzterem Grunde konnten die Analysen nur annähernde Zahlen ergeben.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_5O_2$.

Procente: C 60.6; H 5.05; N 23.6.

Gef. » » 61.0, 59.9; » 4.8, 5.4; » 22.9, 22.9, 23.4, 23.8.

Hippurylphenylbuzylen lässt sich etwa 2 Wochen über Schwefelsäure ohne Veränderung aufbewahren. Danach wird die Substanz allmählich braun und riecht nach Azoimid und Diazobenzolimid. An feuchter Luft tritt sehr schnell Veränderung ein, noch schneller in Lösungsmitteln, momentan beim Versetzen mit wässrigem Alkali, Alkalicarbonat, oder mit verdünnten Mineralsäuren. Die Zersetzungsproducte bestehen aus Diazobenzolimid und Hippuramid einerseits, aus Anilin, Stickstoffwasserstoff und Hippursäure (die letzteren beiden sind wieder Zersetzungsproducte des Diazohippuramids)[1]) anderseits. Hippuramid und Diazobenzolimid entstehen in überwiegender Menge, namentlich bei Gegenwart von alkalischen Flüssigkeiten.

Diazobenzolsulfat und Benzoylhydrazin.

Das Condensationsproduct, $C_6H_5CONH.NH.N:N.C_6H_5$, Benzoylphenylbuzylen, entsteht genau wie das vorige, wenn man die Componenten in Eiswasser zusammenbringt, als unlösliche, krystalline Ausscheidung, zersetzt sich aber partiell, ehe es abfiltrirt und getrocknet werden kann, wie der intensive Geruch nach Benzoylazoimid anzeigt.

Die wässrige Suspension enthält nach kurzem Stehen Stickstoffbenzoyl, Diazobenzolimid, Benzamid und Anilinsulfat, wie aus den beiden Zersetzungsgleichungen:

I. $C_6H_5CO.NH.\overset{\wedge}{\underset{\vee}{|}}NH.N:N.C_6H_5 = C_6H_5CO.NH_2 + N_3.C_6H_5$

Benzoylphenylbuzylen — Benzamid + Diazobenzolimid

II. $C_6H_5CONH.NH.N:\overset{\wedge}{\underset{\vee}{|}}N.C_6H_5 = C_6H_5CO.N_3 + NH_2.C_6H_5$

Benzoylphenylbuzylen — Benzoylazimid + Anilin

hervorgeht, und zwar vorwiegend Benzamid und Diazobenzolimid. Durch Wasserdampf destillirten beide Azoimide über. Das Destillat wurde schwach alkalisch gemacht, kurze Zeit am Rückflussrohr erwärmt und hierauf nochmals mit einem Dampfstrom behandelt. Nunmehr ging Diazobenzolimid allein über (durch Destillation in vacuo

[1]) Diese Berichte 24, 3343.

gereinigt), benzoësaures Natrium und Stickstoffnatrium bleiben in der alkalischen Flüssigkeit zurück. Nach schwachem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt bei genügender Concentration Benzoësäure aus, Stickstoffwasserstoff destillirt ab (als Mercurosalz in saurer stark verdünnter Lösung gefällt). Der Rückstand der ersten Destillation wurde alkalisch gemacht und im Dampfstrom behandelt. Anilin und Ammoniak (letzteres vom zersetzten Benzamid herrührend) destillirten über. Aus dem nunmehr bleibenden Rückstande schied nach mässiger Concentration der Lösung Schwefelsäure Benzoësäure aus (aus zersetztem Benzamid herrührend.

Bei den beschriebenen Untersuchungen, welche im November und December 1891 ausgeführt wurden, bin ich von meinem damaligen Assistenten, Hrn. Dr. Lang, auf das Eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben hiermit noch nachträglich besten Dank sage.

Kiel, 15. August 1892.

Nachschrift.

Seit dem Niederschreiben dieser Arbeit, deren Publication durch Erkrankung des Verfassers bislang verhindert wurde, sind einige für die darin berührten Untersuchungen bemerkenswerthe Abhandlungen erschienen. v. Pechmann hat sehr glücklich darauf hingewiesen, dass Diazoverbindungen vom Typus R . N : N . OH unter Umständen als Nitrosamine, R . HN . NO, fungiren könnten [1]). Diese Anschauung dürfte, auf obenstehende Untersuchungen angewandt, vermuthen lassen, dass auch die stets nebeneinander verlaufenden Zersetzungsreactionen der Buzylenderivate auf Tautomerie des Diazobenzols beruhen. Dies würde z. B. bei dem unbeständigen Einwirkungsproduct von Diazobenzol auf Diamid in der nachstehenden Weise der Fall sein:

I. $C_6H_5 . N : N . NH . \overset{\downarrow}{\hat{N}} H_2$, aus der Diazoverbindung (Hauptreaction).

II. $C_6H_5 . NH . \overset{\wedge}{\underset{\uparrow}{N}} : N . NH_2$, aus dem Nitrosamin (Nebenreaction).

Bei der Nebenreaction hat hier, wie man sieht, in der That nur ein Wasserstoffatom einen weiteren Weg zurückzulegen, falls man die Nitrosaminformel des Diazobenzols zu Grunde legt, während man, auf Grund der Diazoformel die Wanderung zweier Wasserstoffatome zu einem entfernteren Stickstoffatom im Sinne des Formelbildes:

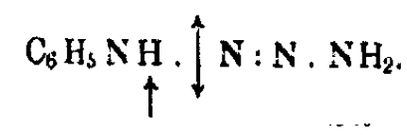
$$C_6H_5N : \overset{\wedge}{\underset{\uparrow}{N}} . NH . NH_2$$

annehmen muss.

[1]) Diese Berichte 25, 3505.

Die Nitrosaminformel auf beide Reactionen angewandt, würde endlich bei beiden eine weitere Wanderung von Wasserstoff erfordern, nämlich im Sinne der Bilder:





Erwähnt sei hier ferner noch, das J. Mai [1]) schon im Februar vorig. Jahres bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazotoluol eine ähnliche Doppelreaction durch Zersetzung des hypothetischen Condensationsproductes $C_6H_4(CH_3)N:N.O.NH_2$, in Wasser und Diazobenzolimid einerseits, Stickoxydul und Toluidin andererseits beobachtet hat. Endlich hat E. Noelting ebenfalls die Einwirkung von Diamid auf Diazoverbindungen zu studiren begonnen. Noelting und Michel haben aus Diamid und Diazobenzol keinen Stickstoffwasserstoff darstellen können [2]). Hätte Hr. Noelting die Liebenswürdigkeit gehabt den Entdecker des Hydrazins vorher davon in Kenntniss zu setzen, dass er eine so naheliegende Charakterisirung des Diamids, wie eine solche mittels Diazobenzol durch den Vorgang von Griess und E. Fischer gegeben war, vorzunehmen wünsche, so hätte er sich die Publication seiner, wie sich aus obigen Zeilen ergiebt, unzulänglichen Beobachtungen über die Einwirkung von Diamid auf Diazobenzol ersparen können.

Kiel, den 15. Mai 1893.

246. Richard Meyer und Erich Saul: Ueber das Verhalten des Phenylhydrazins zu Lactonen.

(Eingegangen am 25. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einigen Jahren haben V. Meyer und F. Münchmeyer [3]) die Beobachtung gemacht, dass Phenylhydrazin auf Lactone ähnlich einwirkt, wie auf Aldehyde und Ketone. W. Wislicenus [4]), welcher die Reaction am Phtalid und Valerolacton genauer verfolgte, constatirte indessen, dass diese Verbindungen, abweichend von den Aldehyden und Ketonen, nicht unter Wasseraustritt mit Phenylhydrazin reagiren, sondern dass sie mit demselben Additionsproducte bilden,

[1]) Diese Berichte 25, 372. [2]) Diese Berichte 26, 88.
[3]) Diese Berichte 19, 1706, 2132. [4]) loc. cit. 20, 401.

welche durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien leicht in ihre Componenten gespalten werden können.

Da das Fluoran auch zu den Lactonen gehört, so schien es von einigem Interesse, sein Verhalten gegen Phenylhydrazin kennen zu lernen. Phtalid verbindet sich mit Phenylhydrazin beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade. Beim Fluoran konnte unter denselben Umständen eine Einwirkung nicht constatirt werden; sie erfolgt aber leicht beim Siedepunkte des Hydrazins. 1 Th. Fluoran und $1^1/_2$ Th. Phenylhydrazin werden auf einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt, wobei sich das Fluoran in dem geschmolzenen Hydrazin auflöst. Man erhält den Inhalt des Kölbchens einige Stunden in schwachem Sieden und erkennt das Ende der Reaction am krystallinischen Erstarren der Masse bei Entfernung der Flamme. Zur Trennung von überschüssigem Hydrazin und etwa nicht in Reaction getretenem Fluoran wird das Product mehrmals mit Alkohol ausgekocht, in welchem sich die entstandene Hydrazinverbindung kaum löst. Sie bleibt als ein weisses Krystallpulver zurück, und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Xylol in farblosen Nadeln erhalten, welche bei 285—287° unter partieller Zersetzung schmelzen. Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure, ähnlich dem Fluoran, mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid zur Schwefelsäurelösung tritt nach einigem Stehen, oder bei gelindem Erwärmen eine schöne, kirschrothe Färbung auf (Bülow'sche Reaction). Verdünnt man die Schwefelsäurelösung mit Wasser, so scheidet sich ein schmutzig-blauer Niederschlag aus, welcher mit Aether geschüttelt, sich in diesem mit rother Farbe löst. Letztere wird nach einiger Zeit missfarben, und verschwindet zuletzt ganz. — Durch Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird die Substanz nicht verändert [1]).

Die Analysen führten nicht zur Formel eines, der Phtalidverbindung entsprechenden Additionsproductes, $C_{26}H_{20}N_2O_3$, sondern zu der eines, unter Wasseraustritt gebildeten Condensationsproductes, $C_{26}H_{18}N_2O_2$:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{20}N_2O_3$.
Procente: C 76.5, H 4.9, N 6.9.
Ber. für $C_{26}H_{18}N_2O_2$.
Procente: C 80.00, » 4.61, » 7.18.
Gef. » » 80.10, 79.78, 80.29, » 4.61, 4.63, 4.55, » 7.46.

Dieses unerwartete Ergebniss wurde Veranlassung, das Verhalten des dem Fluoran nahestehenden Diphenylphtalids zu Phenylhy-

[1]) Die Phenylhydrazinverbindung des Fluorans wurde zuerst durch Hrn. H. Hoffmeyer im hiesigen Laboratorium dargestellt und ihre vorstehend beschriebenen Eigenschaften gemeinsam mit ihm beobachtet.

drazin zu untersuchen. Auch hier zeigte sich zunächst, dass die beiden Körper bei Wasserbadtemperatur anscheinend nicht auf einander einwirken. Es wurden daher 10 g Diphenylphtalid und 15 g Phenylhydrazin etwa 8 Stunden lang in schwachem Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einer zähen Masse, aus der sich nichts Krystallinisches abschied. Sie wurde daher mit dem doppelten Volum Aether versetzt. Nach einiger Zeit schied sich aus der Lösung eine hellgelbe krystallinische Masse aus, welche abfiltrirt und mit etwas Aether gewaschen wurde. Das Gewicht des so erhaltenen Rohproductes betrug 7 g. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 230—231°. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper, ebenso wie Diphenylphtalid, mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz; auf Zusatz von etwas Eisenchlorid wird die Lösung Anfangs schmutzig braun, bei längerem Stehen oder gelindem Erwärmen geht die Farbe in ein schmutziges Violet über. Verdünnen mit Wasser giebt auch in diesem Falle einen schmutzig-blauen, flockigen Niederschlag, der sich in Aether mit rother Farbe löst. Diese Farbe ist etwas beständiger, als die mit der Fluoranverbindung erhaltene. — Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien konnte keine Veränderung wahrgenommen werden. — Die Analysen ergaben eine Formel, welche derjenigen der Fluoranverbindung entspricht:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{22}N_2O_2$.

Procente: C 79.18, H 5.58, N 7.10.

Ber. für $C_{26}H_{20}N_2O$.

Procente: C 82.98, » 5.32, » 7.45.

Gef. » « 82.78, 83.18, 82.79, » 5.45, 5.44, 5.45, » 7.67, 7.73.

Nach diesen Erfahrungen haben wir es für nöthig gehalten, auch die Phtalidverbindung darzustellen, um sie mit den beiden beschriebenen zu vergleichen. Wir verfuhren genau nach den Angaben von W. Wislicenus, und konnten dessen Beobachtungen nur bestätigen. Zur Krystallisation der Verbindung verwendeten wir 45procentigen Alkohol, und erhielten sie daraus in feinen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 173—174°. In Schwefelsäure lösen sich dieselben farblos; nach Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung tritt eine schön fuchsinrothe Färbung auf, welche allmählich an Stärke zunimmt. Durch Verdünnen mit Wasser wird eine hellgelbe Lösung erhalten, ohne Ausscheidung eines Niederschlags; beim Schütteln mit Aether bleibt dieser ungefärbt. — Durch Kochen mit Alkalien werden die Nadeln rasch, mit verdünnten Säuren langsam, offenbar unter Zersetzung gelöst. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche mit den von Wislicenus für das Additionsproduct, $C_{14}H_{14}N_2O_2$, gefundenen übereinstimmen:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_2O$.
Procente: C 75.00, H 5.36, N 12.50.
Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$.
Procente: C 69.42, » 5.78, » 11.56.
Gef. » » 69.77, 69.65, » 5.82, 5.84, » 11.94.

Die drei einander so nahe stehenden Lactone reagiren also in der That mit Phenylhydrazin nicht in demselben Sinne, sondern entsprechend den folgenden Gleichungen:

I. $C_8H_6O_2 + C_6H_8N_2 = C_{14}H_{14}N_2O_2$.
Phtalid Additionsproduct

II. $C_{20}H_{14}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{26}H_{20}N_2O + H_2O$.
Diphenylphtalid Condensationsproduct

III. $C_{20}H_{12}O_3 + C_6H_8N_2 = C_{26}H_{18}N_2O_2 + H_2O$.
Fluoran Condensationsproduct

Um uns zu versichern, dass nicht etwa die abweichenden Versuchsbedingungen die Ursache dieser auffallenden Verschiedenheit seien, haben wir noch die folgenden Versuche angestellt:

1. Fluoran wurde mit Phenylhydrazin einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das oben beschriebene Condensationsproduct konnte aus der Masse nicht isolirt werden, dagegen wurden bedeutende Mengen unangegriffenes Fluoran zurückgewonnen. Die ersten Krystallisationen desselben zeigten in fast unmerklicher Weise die Bülow'sche Reaction, während die Stickstoffprobe negativ ausfiel. Eine Hydrazinverbindung hatte sich also höchstens in Spuren gebildet.

2. Der gleiche Versuch mit Diphenylphtalid ausgeführt, lieferte nur unverändertes Lacton zurück: eine Hydrazinverbindung konnte weder durch die Stickstoffprobe, noch durch die Bülow'sche Reaction auch nur in Spuren aufgefunden werden.

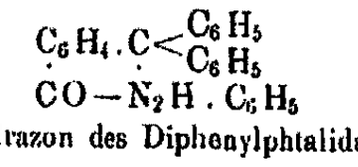
3. Umgekehrt wurde Phtalid längere Zeit mit Phenylhydrazin gekocht. Auch in diesem Falle wurde keine Hydrazinverbindung erhalten, was nicht überraschen kann, da das Phtalid-Phenylhydrazin sich bei seinem Schmelzpunkt (173—174°) zersetzt.

Diese Versuche bestätigen die von V. Meyer ausgesprochene Ansicht, dass die Verbindungsfähigkeit eines Körpers mit Phenylhydrazin nicht ebenso als genügender Beweis für seine Aldehyd- oder Ketonnatur gelten kann, wie seine Fähigkeit, mit Hydroxylamin ein Oxim zu bilden.

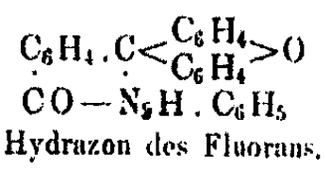
Was die Constitution der besprochenen Körper betrifft, so kann man die Phtalidverbindung mit dem Aldehydammoniak vergleichen, und gelangt so zu einer der beiden folgenden Formeln:

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\CO\,.\,N_2H_2\,.\,C_6H_5\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdots\cdots>O\\C(OH)\\N_2H_2C_6H_5\end{matrix}$

Die erste ist mit der von W. Wislicenus aufgestellten identisch. Acceptirt man diese und nimmt man weiter an, dass die Reaction von Phenylhydrazin auf Fluoran und Diphenylphtalid zunächst an den entsprechenden Stellen des Moleküls angreift, so ergeben sich die folgenden Formeln für die Verbindungen dieser beiden Lactone:



Hydrazon des Diphenylphtalids.



Hydrazon des Fluorans.

Diese Auffassung rückt die auffallende Verschiedenheit im Verhalten der drei Lactone dem Verständniss einigermaassen näher. Man könnte sich denken, dass auch Diphenylphtalid und Fluoran mit Phenylhydrazin zunächst Additionsproducte bilden, dass aber die unmittelbare Nähe der negativen Benzolreste die benachbarte Hydroxylgruppe abstösst und dadurch die Veranlassung zur Wasserabspaltung wird. Hiermit hängt offenbar auch die viel höhere Temperatur zusammen, welche zur Bildung der Fluoran- und Diphenylphtalidverbindung erfordert wird. — Die obige Formel II würde nicht zu einer entsprechenden Erklärung führen. — Je nachdem man annimmt, dass bei der Bildung der Hydrazone nur die Amidgruppe des Phenylhydrazins in Reaction tritt, oder — was weniger wahrscheinlich ist — dass dessen Amid- und Imidgruppe je ein Wasserstoffatom für die Wasserbildung liefern, würden die obigen Formeln einen fünf- bezw. sechsgliedrigen, stickstoffhaltigen Atomring in sich schliessen.

Ueber die im Vorstehenden mitgetheilten Analysen seien hier noch die folgenden Bemerkungen gestattet. Die Fluoran- und Diphenylphtalidverbindung waren, im Xylolbade, die Phtalidverbindung, welche sich bei dessen Temperatur zu zersetzen beginnt, im geheizten Wasserkasten bei etwa 100° getrocknet. Alle drei waren aber vorher lufttrocken gewogen, und es zeigte sich, dass das Trocknen bei höherer Temperatur keinen Gewichtsverlust bewirkte. Sie hatten also schon lufttrocken die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung. — Bei der Ausführung der Verbrennungen fanden wir es nöthig, die vorgelegten Kupferspiralen über das gewöhnliche Maass zu verlängern, da sonst das im Chlorcalciumrohr condensirte Wasser stets saure Reaction zeigte. Bei einer Länge der Spiralen von 30 cm war dagegen das Wasser vollkommen neutral. Da wir über einen, für diesen Zweck wünschenswerthen Verbrennungsofen von 1 m Länge nicht verfügten, so halfen wir uns durch Vorlage eines kurzen Ofens von etwa 20 cm Länge vor dem eigentlichen Verbrennungsofen, und konnten mit dieser Combination die Analyse in einer entsprechend langen Röhre ohne Schwierigkeit durchführen. — Die Stickstoffbestimmungen wurden in analoger Weise ausgeführt. Den hierbei entwickelten Stickstoff maassen wir über Kalilauge in

einem Schiff'schen graduirten Azotometer und benutzten bei der Berechnung die von Kreusler[1]) angegebene Tabelle über die Dampfspannung der Kalilauge. Diese bezieht sich freilich auf eine Lauge aus 1 Theil Aetzkali und 2,5 Theilen Wasser, während wir eine solche aus 1 Theil Kali und 2 Theilen Wasser verwendeten. Hieraus entspringen aber keine bemerkbaren Differenzen, da selbst wenn man über Kalilauge misst und die Dampfspannung des reinen Wassers in die Rechnung einführt, der Fehler erst die zweite Decimale trifft. So ergab sich bei der Analyse des Diphenylphtalidhydrazons der Stickstoff unter Benutzung der Kreusler'schen Zahl für die Dampfspannung der Kalilauge (12.8 mm bei 21°), wie oben angegeben, zu 7.67 pCt.; setzt man statt dessen die Spannung des Wasserdampfes (18.5 mm) in die Rechnung ein, so erhält man 7.61 pCt.

Braunschweig.

Techn. Hochschule. Labor. für anal. und techn. Chemie.

247. Richard Meyer und Erich Saul: Ueber das Hydrol des Xanthons.

(Eingegangen am 25. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einiger Zeit haben wir mitgetheilt, dass bei der Destillation des Fluorans mit Zinkstaub mehrere Verbindungen entstehen, unter denen sich ein, in Rhomboëdern anschiessender Körper befand, in welchem wir nach der Analyse ein Diphenylenphenylmethanoxyd vermutheten[2]). Es schien uns wünschenswerth, die Richtigkeit dieser Ansicht durch eine Synthese zu prüfen, und wir dachten unsern Zweck erreichen zu können, wenn es uns gelänge, das bisher nicht bekannte Hydrol des Xanthons darzustellen, und dieses mit Benzol zu condensiren.

Xanthon wird durch hydrirende Mischungen leicht angegriffen. Bei den ersten Versuchen behandelten wir es in alkoholischer Lösung und bei Wasserbadtemperatur mit Natriumamalgam; da sich aber bald zeigte, dass mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub dieselben Resultate erhalten werden, so blieben wir schliesslich hierbei stehen. 10 g Xanthon wurden mit 40 g Aetznatron und 400 ccm Alkohol am Rückflusskühler gekocht und allmählich kleine Mengen von Zinkstaub zugesetzt, sodass immer ein unangegriffener Antheil desselben vorhanden war. Die Flüssigkeit färbt sich im ersten Stadium der Reaction vorübergehend rothviolet, doch verschwindet die Färbung schon nach kurzer Zeit. Der Versuch wurde einen Tag

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 445. [2]) Diese Berichte 25, 3586.

lang fortgesetzt, darauf die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen, wobei das Reductionsproduct in feinen weissen mikroskopischen Nadeln ausfällt. Seine Menge betrug in einem Falle 7 g. Die Verbindung ist in heissem Ligroïn leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in langen Nadeln wieder ab; es zeigte sich aber, dass hierbei eine eigenthümliche Veränderung vorgeht, von welcher nachher die Rede sein wird, sodass dieses Mittel zur Reinigung nicht angewendet werden konnte. Der Zweck wurde aber leicht durch Auflösen in kochendem Alkohol und Hineinfiltriren der alkoholischen Lösung in kaltes Wasser erreicht. Das Umlösen und Wiederausfällen wurde einige Male wiederholt.

Die so erhaltene und gereinigte Substanz stellt nun in der That den dem Xanthon entsprechenden secundären Alkohol $C_{13}H_{10}O_2$ dar, dessen Bildung im Sinne der folgenden Gleichung vor sich geht:

$$O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CO + H_2 = O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH.OH.$$

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_2$:

Procente:	C	78.79,	H	5.05.
Gef.	»	» 79.13, 78.82,	»	4.99, 5.14.

Die Verbindung, welche man zweckmässig mit dem Namen Xanthydrol belegen dürfte, wurde in der beschriebenen Weise, wie schon erwähnt, in feinen farblosen, mikroskopischen Nädelchen erhalten. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Ein constanter Schmelzpunkt war nicht zu beobachten, da der Körper sich beim Schmelzen verändert. Es scheint aber, dass der Schmelzpunkt bei 122—124° liegt; meist wurde er indessen weit höher — gegen 200° — und durchaus nicht scharf gefunden.

Das Xanthydrol hat eine grosse Neigung, sich durch Oxydation wieder in Xanthon zurückzuverwandeln. Bei einem Versuche, es im Xylolbade zu trocknen, fand sich nach kurzer Zeit der Deckel des Trockenapparates mit zahlreichen Nadeln von sublimirtem Xanthon besetzt (erkannt durch den Schmelzpunkt und die Schwefelsäurereaction). Auch bei einer Reihe von Versuchen, welche in der Absicht angestellt wurden, die Synthese des Diphenylenphenylmethanoxydes zu bewirken, wurde meist Xanthon erhalten. Einmal, beim Erwärmen von Xanthydrol mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid, konnte neben Xanthon eine gewisse Menge Diphonylenmethanoxyd nachgewiesen werden:

$$2\,O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH.OH = O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CO + O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH_2 + H_2O.$$

Letzteres wurde durch die charakteristische Blättchenform, in der es aus Alkohol anschoss, sowie durch die gelbe Farbe und grüne

Fluorescenz seiner Schwefelsäurelösung und den Schmelzpunkt 100° identificirt.

Wie bereits oben erwähnt, löst sich das Xanthydrol in kochendem Ligroïn, und scheidet sich beim Erkalten in langen Nadeln wieder ab. Der Versuch, dieses Verhalten zur Reinigung zu benutzen, führte aber zu der Beobachtung, dass neben den Nadeln weisse, warzenartige, in Ligroïn viel schwerer lösliche Krystalle auftraten, welche sich bei jeder folgenden Umkrystallisation vermehrten. Um diese Umwandlung näher zu studiren, wurde deshalb eine gewisse Menge Xanthydrol mehrere Tage lang mit Ligroïn (Sdp. 100—150°) am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit waren die Nadeln vollständig in die warzenförmigen Krystalle verwandelt. Während Xanthydrol in kochendem Alkohol und kochendem Ligroïn leicht löslich ist, lösen sich die Warzen in beiden Mitteln, auch bei Siedhitze kaum; leicht dagegen sind sie in Eisessig, Chloroform und kochendem Xylol löslich. Aus letzterem scheiden sie sich beim Erkalten in glänzenden, dicken und kurzen Krystallen ab. Dieses Verhalten wurde deshalb zur Reinigung der Substanz benutzt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 200°. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit derselben gelben Farbe und grünen Fluorescenz wie Xanthydrol. — Die Analysen führten zur Formel $C_{26}H_{18}O_3$.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{18}O_3$.

Procente: C 82.54, H 4.76.

Gef. » » 82.95, 82.84, » 4.93, 4.80.

Der Körper ist daher durch Condensation zweier Moleküle Xanthydrol unter Abspaltung von Wasser entstanden:

$$2\,C_{13}H_{10}O_2 - H_2O = C_{26}H_{18}O_3$$

und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass derselbe den Aether des Xanthydrols darstellt:

$$O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH\,.\,O\,.\,CH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O.$$

Dieselbe Zersetzung scheint das Xanthydrol auch beim Schmelzen zu erfahren, wodurch sich die hierbei beobachteten Erscheinungen erklären würden. Diese leichte Aetherificirbarkeit theilt das Xanthydrol mit den verwandten Alkoholen, dem Fluorenalkohol und dem Benzhydrol.

Den Xanthydroläther hat schon vor längerer Zeit R. Richter[1]) in Händen gehabt, seine Natur aber in ganz anderer Weise interpretirt. Er erhielt ihn durch Behandeln einer Auflösung von Xanthon in 45procentigem Alkohol mit Natriumamalgam und Krystallisation aus Chloroform. Seine Angaben über die Eigenschaften der Verbindung stimmen im Wesentlichen mit unsern Beobachtungen überein.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 28, 290.

Richter hat aber den Körper nicht als Xanthydroläther, sondern als eine Verbindung von Xanthon mit Diphenylenmethanoxyd, [$C_{13}H_8O_2 + C_{13}H_{10}O$], angesehen, welche freilich dieselbe empirische Formel $C_{26}H_{18}O_3$ besitzen würde.

Es schien uns wünschenswerth, den Körper auch nach dem Verfahren von Richter darzustellen, und wir haben daher seinen Versuch möglichst genau nach seinen Angaben wiederholt. Xanthon wurde in 45procentigem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade mit frisch bereitetem Natriumamalgam behandelt. Nach längerer Einwirkung schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche mit Schwefelsäure nicht mehr die Xanthonreaction, sondern eine gelbe Lösung mit grüner Fluorescenz gaben. Es wurde nun der Alkohol abdestillirt, und die ausgeschiedenen Krystalle durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Da dieselben in kochendem Alkohol leicht löslich waren, so hielten wir sie für Xanthydrol. Sie wurden daher durch Auflösen in kochendem Alkohol und Eingiessen der Lösung in Wasser gereinigt, und zeigten dann in der That die Eigenschaften des Xanthydrols. Als wir sie aber schliesslich, entsprechend dem Richter'schen Versuche, aus Chloroform umkrystallisirten, erhielten wir sie, nach längerer Berührung mit dem Lösungsmittel, nicht unverändert zurück, sondern statt der feinen Nadeln den Aether in seinen charakteristischen warzenförmigen, auch in kochendem Alkohol merklich unlöslichen Krystallen.

Auch bei Richter's Art zu operiren entsteht daher zuerst Xanthydrol, welches aber durch die von ihm angewendeten Reinigungsmittel ätherificirt wird. — Ueber weitere am Xanthydrol gemachte Beobachtungen, insbesondere über syntbetische Versuche mit demselben hoffen wir bald berichten zu können.

Braunschweig. Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

248. Frédéric Reverdin und Ch. de la Harpe: Zur Kenntniss der Amidonaphtolsulfosäuren.

Eingegangen am 25. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In unserer ersten Mittheilung [1]) über die Amidonaphtolsulfosäuren und ihre Oxydationsproducte sind wir zu dem Schlusse gekommen, dass nur diejenigen Derivate des α-Naphtols, welche die Amidogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl enthalten, fähig sind, violetschwarze Farbstoffe zu geben, ähnlich dem, welcher den Gegenstand unseres

[1]) Diese Berichte 25, 1400.

Patents[1]) bildet. Diejenigen, welche die Amidogruppe in Parastellung zum Hydroxyl enthalten, liefern im Allgemeinen in grösserer oder geringerer Menge braune Farbstoffe, von denen die meisten auf Wolle schlecht ziehen.

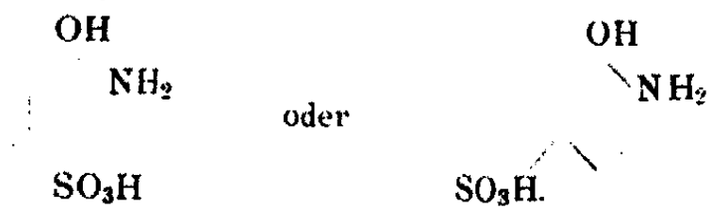
Die meisten der von uns untersuchten Derivate des β-Naphtols, die alle die Amidogruppe in Orthostellung zur Hydroxylgruppe enthielten, gaben wahre Farbstoffe, welche auf Wolle in saurem Bade leicht ziehen und rothviolette Töne geben und sich auf Baumwolle mit Hülfe metallischer Beizen mit grau bis graugrüner Nüance fixiren.

Die Amidonaphtolsulfosäure $C_{10}H_5 . OH . NH_2 . SO_3H$ 2 . 1 . 5 und die Disulfosäuren $C_{10}H_4 . OH . NH_2(SO_3H)_2$ 2 . 1 . 3 . 6 und 2 . 1 . 6 . 8 bilden jedoch Ausnahmen dieser Regel.

Wir haben seitdem noch einige weitere Amidonaphtolmono- und disulfosäuren in dieser Hinsicht untersucht, worüber wir im Folgenden Mittheilung machen.

Derivate des α-Naphtols.

1 . Amidonaphtolsulfosäure 1.2.4 oder 1 . 2 . 5



Wir haben eine Amidonaphtolsulfosäure durch directe Sulfurirung des Amidonaphtols $C_{10}H_6 . OH . NH_2$ 1 . 2 dargestellt, welches seinerseits durch Reduction des entsprechenden Nitrosonaphtols erhalten wurde.

Die praktischste Methode, um rasch zu reinem Nitrosonaphtol zu gelangen, schien uns in der Einwirkung von Natriumnitrit auf α-Oxynaphtoësäure zu bestehen, wobei die Carboxylgruppe sich abspaltet, wie Nietzki und Guitermann[2]) gezeigt haben. Die gewöhnliche Darstellungsmethode durch directe Nitrosirung des Naphtols liefert bekanntlich immer eine Mischung der beiden Nitrosonaphtole 1 . 2 und 1 . 4, sodass die schliessliche Ausbeute an Nitrosonaphtol 1 . 2 sehr schlecht ist. Unser Verfahren ist folgendes: man bringt 10 g α-Oxynaphtoësäure und 4 g caustische Soda in Lösung, verdünnt mit Eiswasser auf etwa 2 Liter, fügt eine Lösung von 5 g Natriumnitrit (d. h. Ueberschuss), und schliesslich soviel Schwefelsäure hinzu, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt und presst. Hierauf behandelt man das Product mit kochendem Wasser, aus dem es beim Erkalten auskrystallisirt, und reinigt es, indem man 1 Theil Nitrosonaphtol und ½ Theil caustische Soda in

[1]) D. R.-P. 63043 vom 23. Sept. 1891. [2]) Diese Berichte 20, 1274.

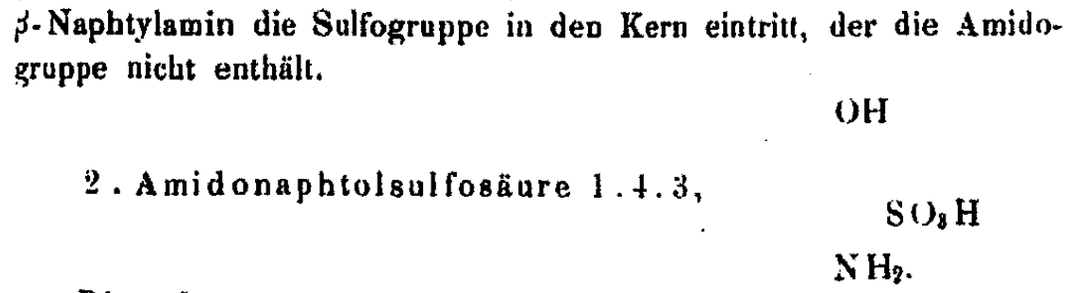
20 Theilen Wasser auflöst, das Natriumsalz, das gut auskrystallisirt, an der Pumpe filtrirt und dann mit Salzsäure wieder in freies Nitrosonaphtol überführt.

Zur Reduction mischt man das Nitrosonaphtol mit 3 Theilen Salzsäure zu einer Paste und giebt langsam unter Kühlung eine Lösung von 5 Theilen Zinnchlorür in 3 Theilen Salzsäure hinzu. Der Körper wird weiss, man filtrirt ihn an der Pumpe, schlemmt ihn in Wasser auf, behandelt mit Schwefelwasserstoff, erhitzt zum Sieden, filtrirt das Schwefelzinn ab und fällt das Amidonaphtol mit Salzsäure.

Trägt man das gut getrocknete Amidonaphtol in kleinen Portionen in 5 Theile Schwefelsäure von 10 pCt. Anhydridgehalt ein, wobei die Mischung sich violet färbt und die Temperatur auf etwa 40° steigt, so tritt sofort Sulfurirung ein; nach 5 bis 10 Minuten giesst man das Sulfurirungsgemisch in Wasser, lässt absitzen und filtrirt.

Die so erhaltene Amidonaphtolsulfosäure [1]) gleicht in jeder Hinsicht der schon beschriebenen Amidonaphtolsulfosäure $OH . NH_2 . SO_3H$ 1 . 2.4 [2]). Sie ist schwer löslich in heissem Wasser, ihre wässrige Lösung ist röthlich, sie löst sich in Natriumcarbonat mit grüner Farbe, die beim Zusatz von Säuren in Roth übergeht; Eisenchlorid giebt mit ihrer wässrigen Lösung eine braune Färbung; sie lässt sich theilweise diazotiren bei Zugabe von Natriumnitrit zu der in Alkohol unter Zusatz einer Säure aufgeschlemmten Verbindung; lässt man ihre Lösung in Natriumcarbonat auf die früher beschriebene Weise sich an der Luft oxydiren, so erhält man einen violetschwarzen Farbstoff, der sich ganz und gar wie der aus der Säure 1 . 2 . 4 dargestellte verhält.

Es wäre jedoch möglich, dass diese Amidonaphtolsulfosäure ein 1 . 2 . 5 ($OH . NH_2 . SO_3H$)-Derivat wäre, denn einestheils zeigt die 1 . 2 . 5-Säure dieselben Eigenschaften und liefert dasselbe Oxydationsproduct wie die 1 . 2 . 4-Säure, anderntheils weiss man, dass beim β-Naphtylamin die Sulfogruppe in den Kern eintritt, der die Amidogruppe nicht enthält.



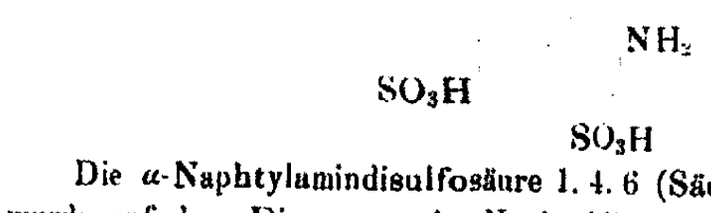
2 . Amidonaphtolsulfosäure 1 . 4 . 3,

Diese Säure, die entweder aus dem durch Kochsalz fällbaren Nitrosoderivat der α-Naphtolsulfosäure 1 . 3 von Kalle & Co. [3]) oder aus dem Azofarbstoff dieser Säure mit Diazobenzolchlorid durch Reduction dargestellt wurde, gab nur eine ganz kleine Menge werthlosen Farbstoffs bei der Oxydation. Die Lösung in Natriumcarbonat

[1]) Pat.-Anmeldg. K. 9725 vom 19. Mai 1892 (Kern & Sandoz).
[2]) Diese Berichte 25, 1401. [3]) D. R.-P. 64979 vom 21. März 1892.

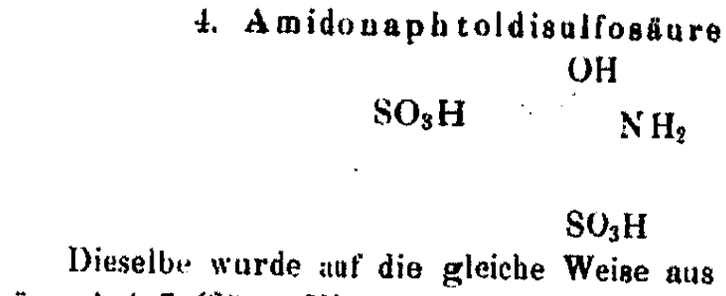
auf dem Wasserbad im offenen Gefäss erhitzt, färbt sich anfangs gelb, dann grünlich braun.

3. Amidonaphtoldisulfosäure 1. 2. 4. 6



Die α-Naphtylamindisulfosäure 1. 4. 6 (Säure II von Dahl & Co.) wurde auf dem Diazowege in Naphtoldisulfosäure übergeführt, diese mit Diazobenzolchlorid combinirt. Durch Reduction der Azoverbindung erhält man die Amidonaphtoldisulfosäure, die sehr leicht löslich ist und sich nur schwierig aus der Reductionslösung abscheidet. Durch Zugabe einer kleinen Menge Kochsalz kann man sie jedoch in Form schöner, weisser Nadeln (wahrscheinlich als saures Natriumsalz) isoliren. Bei der Oxydation ihrer Lösung in Natriumcarbonat liefert sie einen Farbstoff, der sich auf Wolle mit violetschwarzer Nüance fixirt.

4. Amidonaphtoldisulfosäure 1. 2. 4. 7



Dieselbe wurde auf die gleiche Weise aus α-Naphtylamindisulfosäure 1. 4. 7 (Säure III von Dahl & Co.) dargestellt. Sie ist schwerer löslich als die vorhergehende, scheidet sich leicht aus der Reductionslösung in Form von weissen Nadeln ab, löst sich in Natriumcarbonat mit gelber Farbe, die allmählich in Grün übergeht; wenn man diese Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, so bildet sich nur eine kleine Menge eines auf Wolle mit schmutzig-rother Nuance schlecht ziehenden Farbstoffs.

Dieselbe Säure wurde auch durch Reduction des mit Kochsalz fällbaren Nitrosoderivats der entsprechenden Naphtoldisulfosäure dargestellt. Wir haben sie ferner mit ganz denselben Eigenschaften erhalten durch Reduction des Azofarbstoffs aus Diazobenzolchlorid und der Disulfo-α-oxynaphtoësäure von Seidler[1]).

Die Disulfo-α-oxynaphtoësäure muss, da sie mit Salpetersäure Naphtolgelb S[2]) (Dinitronaphtolsulfosäure) liefert, dessen Constitution $C_{10}H_4 . OH(NO_2)_2 . SO_3H$ 1. 2. 4. 7 ist[3]), dieselbe Constitution

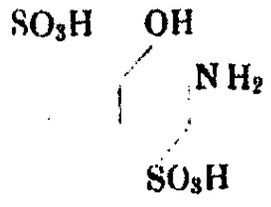
[1]) Seidler, D. R.-P. 56328 vom 4. April 1889. — König, diese Berichte 22, 787.

[2]) Seidler, Pat.-Anmeld. S. 4814 vom 29. Mai 1889.

[3]) Armstrong und Wynne, diese Berichte 24, Ref. 709.

$C_{10}H_4 . OH . COOH(SO_3H)_2$ 1. 2. 4 7 besitzen. Wenn man sie mit Diazoverbindungen combinirt, so tritt die Carboxylgruppe aus und man erhält folglich durch Reduction der Azofarbstoffe dieselbe Amidonaphtoldisulfosäure, von der oben die Rede war.

5. Amidonaphtoldisulfosäure 1. 2. 4. 8



Zu ihrer Darstellung diente der Azofarbstoff der α-Naphtoldisulfosäure S 1. 4. 8, welche durch Sulfurirung des Naphtosultons dargestellt worden war. Die Säure scheidet sich leicht aus der Reductionslösung ab und krystallisirt gut aus concentrirter Lösung in Gegenwart von Salzsäure. Sie giebt mit Natriumcarbonat eine braune Lösung, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad eine kleine Menge eines auf Wolle grünlichschwarz ziehenden Farbstoffs absetzt, während die Lösung rothbraun gefärbt bleibt.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Stellung der zweiten Sulfogruppe in den erwähnten Amidonaphtoldisulfosäuren einen Einfluss auf die Bildung und die Nüance der Farbstoffe, die durch Oxydation aus ihnen entstehen, ausübt. Diese Farbstoffe haben übrigens in praktischer Hinsicht keinen Werth, doch kann die Reaction nützlich sein, wenn es sich darum handelt, eines der besprochenen Derivate zu identificiren.

Bei der Untersuchung dieser drei Amidonaphtoldisulfosäuren hatten wir Gelegenheit, zu beobachten, dass sie sich alle diazotiren lassen nach der gewöhnlichen Methode, d. h. in wässriger Lösung, während unter denselben Bedingungen die Amidonaphtolmonosulfosäure 1. 2. 4 sich zum grossen Theil zersetzt. Die Gegenwart einer zweiten Sulfogruppe verleiht also der Diazoverbindung grössere Beständigkeit. Wir fügen bei dieser Gelegenheit noch bei, dass, als wir die Amidonaphtolmonosulfosäure 1. 2. 4 in wässriger Lösung zu diazotiren versuchten und das Reactionsproduct hierauf mit Resorcin combinirten, wir eine etwa der Hälfte der angewandten Säure entsprechende Menge Farbstoff erhielten. Das Verhalten dieser Säure bei der Diazotation ist also analog demjenigen, das Seidel[1]) bei der Amidonaphtolsulfosäure 1. 4. 2 beobachtet hat.

Die Farbstoffe, welche man durch Combination der Diazoverbindungen der oben genannten Amidonaphtoldisulfosäuren mit Resorcin, β-Naphtol und β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° erhält, ziehen gut auf ungebeizter und chromgebeizter Wolle. Wir haben

[1]) Diese Berichte 25, 423.

diejenigen, die aus β-Oxynaphtoësäure entstehen, genauer untersucht, da ihre Färbekraft und ihre Nüance unser Interesse erweckten. In letzterer Hinsicht geben die Säuren 1.2.4.6 und 1.2.4.7 ähnliche Resultate, sie liefern auf ungebeizter Wolle ein Blauviolet und auf chromgebeizter Wolle eine blauere Nüance, während das Derivat der Säure 1.2.4.8 grünlichere Töne liefert.

In Beziehung auf ihre Löslichkeit zeigen diese Farbstoffe folgende Unterschiede: das 1.2.4.6-Derivat ist leicht löslich, das 1.2.4.7-Derivat weniger und das 1.2.4.8-Derivat ist es so wenig, dass es aus einer 1procentigen Lösung ausfällt.

In Hinsicht auf ihre Diazotirbarkeit haben wir auch die Amidonaphtoldisulfosäure, $C_{10}H_4 . OH . NH_2(SO_3H)_2$, 1.4.2.7 (Derivat der α-Naphtylamindisulfosäure von Kalle & Co., vergl. unsere erste Mittheilung[1])) untersucht. Die Diazotirung ist in wässriger Lösung unvollständig, es entwickelt sich viel Stickstoff; combinirt man jedoch das Reactionsproduct mit β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°, so erhält man einen Farbstoff, der sich in Betreff seiner tinctoriellen und anderen Eigenschaften mit dem aus der Amidonaphtoldisulfosäure 1.2.4.7 erhaltenen identisch erweist. Diese Beobachtung führt zu der Vermuthung, dass die α-Naphtylamindisulfosäure von Kalle eine geringe Menge der Isomeren 1.4.7 enthält, was nichts Ueberraschendes hätte in Anbetracht ihrer Darstellungsweise aus α-Naphtylamintrisulfosäure, wobei sich auch die in Stellung 2 befindliche Sulfogruppe abspalten könnte, und in Anbetracht der Darstellungsweise der α-Naphtylamintrisulfosäure selbst, wobei sich auch in geringer Menge die Säure 1.4.7 bilden könnte.

Von den Derivaten des β-Naphtols haben wir seit unserer früheren Mittheilung die Amidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_5 . OH . NH_2 . SO_3H$, 2.1.5[2]) von Neuem untersucht, da diese bei der Oxydation sich vollständig anders verhält als die ihrer Constitution nach mit ihr verwandten Säuren. Als Ausgangsmaterial zu ihrer Darstellung diente uns diesmal eine β-Naphtylaminsulfosäure 2.5 von Dahl & Co., die wir durch gütige Vermittlung von Dr. Gaess erhielten.

Die so dargestellte Säure ergab genau dieselben Resultate, wie die früher aus Naphtylaminsulfosäure γ der Badischen Anilin- und Sodafabrik erhaltene und die für diese Amido-β-naphtolsulfosäure constatirte Ausnahme wurde also bestätigt.

Zum Schluss möchten wir Hrn. Dr. Fulda unsern Dank aussprechen für seine Unterstützung bei der Ausführung dieser Untersuchungen.

Genf, 20. Mai 1893.

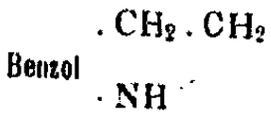
[1]) Diese Berichte 25, 1405. [2]) Diese Berichte 25, 1406.

249. Eug. Bamberger und E. A. Zumbro: Ueber Dihydromethylketol. Ein Beitrag zur Kenntniss alicyclischer Homologie.

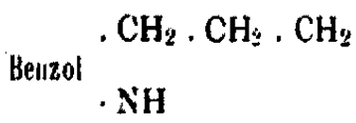
[Mitgetheilt aus dem chem. Laboratorium d. königl. Akademie d. Wissensch. zu München von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

Nach früher geäusserten Ansichten ist Dihydroindol,

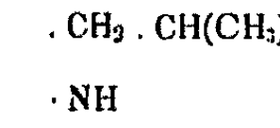


ebenso ein Benzolabkömmling mit alicyclischer Seitenkette wie Tetrahydrochinolin,



Beide Substanzen sollten — wie ein Blick auf ihre Formeln zeigt — im Verhältniss »wahrer« Homologie stehen, obwohl die eine ein fünfgliedriges, die andere ein sechsgliedriges Ringsystem enthält. Ich habe diese Homologie von cyclischen Systemen verschiedener Spannweite, welche sich von denjenigen offener Ketten nur der Form, nicht dem Wesen nach unterscheidet, als »alicyclische Homologie« bezeichnet [1]).

Der Nachweis derselben ist gerade am Beispiel des Dihydroindols (wegen der Unzugänglichkeit desselben) nicht zu erbringen. Es wurde daher statt seiner das homologe, in beliebiger Menge beschaffbare, Dihydromethylketol,



in Gemeinschaft mit den Herren Zumbro und Sternitzki [2]) zum Gegenstand eingehender Untersuchung gemacht, um nachzuweisen, dass diese Base in ihrem Chemismus sich von den Hydrochinolinen nicht wesentlich unterscheidet. Man wird aus dem Folgenden ersehen, dass unsere Aufgabe in völlig befriedigender Weise gelöst werden konnte.

Das Hydromethylketol ist dem vierfach hydrirten Chinolin (resp. Chinaldin) so überraschend ähnlich, wie es zwei benachbarte Glieder einer homologen Reihe nur sein können. Die Uebereinstimmung be-

[1]) Diese Berichte 24, 1897.

[2]) Siehe die folgende Mittheilung.

zieht sich sowohl auf den Richtungsverlauf der verschiedenartigsten Reactionen, als auch auf die äusseren Erscheinungen, unter welchen sich dieselben abspielen.

Jedem Kenner der Chemie hydrirter Chinolinbasen wird die angedeutete Uebereinstimmung auch ohne nachdrücklichen Hinweis zur Genüge auffallen.

Als Ergebniss der im Folgenden beschriebenen Versuche lässt sich der Satz aufstellen, dass die Zahl der Ringglieder vollständig hydrirter Systeme — also die Grösse des Ringes — ohne wesentliche Bedeutung für den Chemismus [1]) des Moleküls ist — ein Resultat, welches im Hinblick darauf Beachtung verdient, dass die nicht-hydrirten Systeme von verschiedener Ringgrösse (wie z. B. Indol und Chinolin) bekanntlich Unterschiede tiefgreifendster Art erkennen lassen. Durch den Process der Hydrirung werden eben Repräsentanten weit auseinander liegender Körperklassen in ein und dieselbe Kategorie eingereiht: Indol und Chinolin werden beide durch die Wasserstoffaufnahme zu alicyclisch alkylirten Anilinen.

Dihydromethylketol, $C_6H_4 \begin{cases} \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ \cdot NH \end{cases}$,

schon von Jackson und Wenzing dargestellt, wurde nach der Vorschrift des ersteren durch Reduction von Methylketol mit Zinn und Salzsäure erhalten. Siedepunkt 223 — 227° (b = 716 mm). Ausbeute 92 pCt. des Ausgangsmaterials. Den bisherigen Angaben haben wir Folgendes hinzuzufügen:

Hydromethylketol giebt in saurer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat die für Hydrochinoline (und Alkylaniline) charakteristischen Färbungen: mit ersterem eine grünbraune (beim Erwärmen Flockenabscheidung); mit letzterem eine tief rothbraune, welche allmählich in Braungrün übergeht (in concentrirter Lösung Flockenbildung).

Benzochinon erzeugt in der alkoholisch-wässrigen Lösung des Dihydromethylketols eine blauviolette Färbung. Ganz ebenso verhält sich Tetrahydrochinolin. Die Reaction kann auch in alkoholischer, mit einem Tropfen Eisessig versetzter Lösung angestellt werden. Die Nüancen ändern sich beim Stehen allmählich.

Diazoamidodihydromethylketol, $C_6H_4 \begin{cases} \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ \cdot N \cdot (N_2C_6H_5) \end{cases}$,

entsteht unter analogen Bedingungen wie Diazoamidohydrochinolin und verhält sich wie dieses.

[1]) Das gilt natürlich zunächst nur für den hier behandelten Fall, obwohl ich nicht zweifle, dass der Satz allgemein gültig ist.

Eine aus 2 g Anilin bereitete und mit 12 g Natriumacetat versetzte Diazobenzollösung wird unter Kühlung und beständigem Umrühren in eine wässrige Suspension von 2.95 g Hydroketol eingetragen. Sehr bald beginnt die Abscheidung eines gelben, halbfesten, an der Glaswandung festhaftenden Oels, welches nach zweistündigem Stehen mit Aether aufgenommen und getrocknet wird. Die verdunstende Lösung hinterlässt einen krystallinischen Rückstand, der nach einmaliger Krystallisation aus Ligroïn lange, harte, gelbliche, glasglänzende Prismen vom constanten Schmelzpunkt 51.5° darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_3$.

Procente: N 17.76.

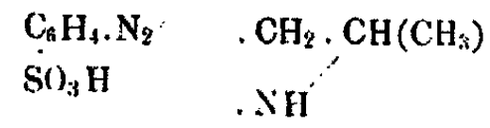
Gef. » » 17.83.

Die Substanz — leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser — zeigt die typischen Reactionen der Diazoamidoverbindungen: die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren himbeerroth in Folge der Umlagerung in den isomeren Azofarbstoff, wässrige Säuren bewirken beim Erwärmen theilweise Umlagerung, theilweisen Zerfall in Stickstoff, Phenol und Dihydromethylketol, essigsaures α-Naphtylamin färbt violet u. s. w.

Bezüglich der Krystallform theilte uns Herr Prof. Haushofer [1]) gütigst Folgendes mit:

Sehr kleine Prismen, an welchen nur der Prismenwinkel = 94° 7′ annähernd gut zu messen war. Die Endflächen liegen wie ein monoklines Klinodoma und bilden den Winkel von annähernd 107°. Wahrscheinlich monoklin.

Hydromethylketol-p-azobenzolsulfosäure.



Das Verhalten des Hydroketols gegen Diazobenzolchlorid entspricht genau demjenigen der hydrirten Chinoline: bei Gegenwart von Mineralsäuren entstehen nicht Diazoamido-, sondern Amidoazoverbindungen. Der in der Ueberschrift bezeichnete Farbstoff wird auf folgende Weise erhalten:

Salzsaures Hydromethylketol, durch Fällung der ätherischen Lösung von 2 g Base mit Salzsäuregas erhalten, wird mit der äquimolecularen Menge mit Wasser angeriebener Diazosulfanilsäure unter guter Kühlung und häufigem Umrühren allmählich zusammengebracht. In dem Maasse, wie sich die Sulfosäure löst, nimmt die Flüssigkeit eine tief himbeerrothe Farbe an und nach einiger Zeit beginnt die

[1]) Bei Gegenwart von Mineralsäure erscheinen die Chinonfärbungen langsam und bisweilen mit anderer Nüance.

Ausscheidung anfangs harziger, nach einigem Stehen aber hartkrystallinischer Massen; die Farbstoffbildung ist von nicht unerheblicher Gasentwicklung begleitet. Bei einem Krystallisationsversuch stellte sich alsbald heraus, dass der abgeschiedene Farbstoff nicht einheitlich ist: ein Theil geht leicht — mit himbeerrother Farbe — in Lösung, ein anderer bleibt zurück. Der letztere wurde sorgfältig ausgewaschen, in Alkali gelöst, durch Salzsäure gefällt und auf diese Weise als dunkelbordeauxrothes Krystallpulver erhalten. Die Lösung des zweiten Farbstoffs schied — im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt — glänzende blättrige Häute von grünem metallischem Oberflächenschimmer ab.

Beide Substanzen können mit Mineralsäuren, ohne Stickstoff zu entwickeln, gekocht werden, beide werden durch salzsaures Zinnchlorür in Sulfanilsäure und das unten beschriebene *p*-Amidodihydromethylketol zerlegt:

$$C_6H_4.N:N \begin{matrix} \\ SO_3H \end{matrix} \begin{matrix} .CH_2.CH(CH_3) \\ .NH \end{matrix} \rightarrow N_2H \begin{matrix} \diagdown .CH_2.CH(CH_3) \\ .NH \end{matrix} + C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix}$$

beide besitzen also wohl die gleiche Structurformel. In welcher Beziehung dieselben zu einander stehen — ob im Verhältniss geometrischer oder physikalischer Isomerie — dürfte bei den mangelhaften, die Reinheit nicht hinreichend garantirenden physikalischen Eigenschaften schwer festzustellen sein.

Sie entstehen stets nebeneinander in einem nach den Darstellungsbedingungen wechselnden Mengenverhältniss. Durch eine Reihe von Versuchen, bei welchen Concentration, Acidität und Temperatur der Lösung verschiedentlich variirt wurde, erkannte man als günstigste Bedingung für die Erzeugung des violetten (schwerlöslichen) Farbstoffs: Anwendung der freien Base und concentrirte Lösung; für die Erzeugung des grünen (leichtlöslichen): geringer Ueberschuss von Mineralsäure und starke Verdünnung.

Violetter Farbstoff.

1.35 Theile Diazosulfanilsäure werden mit 7 Theilen Wasser gut verrührt und unter Kühlung und stetigem Agitiren mit einem Theil Hydroketol versetzt. Nach etwa 2 Stunden hat sich eine halbfeste, theerige Masse abgesetzt, welche allmählich dicker wird, sich zusammenballt und beim Reiben krystallinisch erstarrt. Sie besteht vorwiegend aus violettem Farbstoff; nebenbei scheiden sich geringe Mengen des grünen ab, welche jedoch beim Umrühren leicht in Lösung gehen. Die Reaction ist von geringer Gasentwicklung begleitet.

Das Reactionsproduct wird filtrirt, zur Entfernung der letzten Spuren der isomeren Säure gut mit warmem Wasser ausgewaschen, dann zur Entfernung unveränderter Diazosulfanilsäure mit wenig Wasser ausgekocht und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält die Farbsäure auf diese Weise in kurzen, dunkelvioletten, bei 260° noch nicht schmelzenden Nadeln. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem und in Alkohol (orangeroth), unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

Alkalien nehmen sie leicht auf; das Natriumsalz scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz in krystallinischen, hellorangegelben Flocken ab, aus deren wässriger Lösung Mineralsäuren den Farbstoff als krystallinisches, nach dem Trocknen bordeauxrothes Pulver fällen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit dunkelkirschrother Farbe. Wolle und Seide werden in saurem Bade hellroth gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_3SO_3$.

Procente: C 56.78, H 4.74. N 13.25.

Gef. » » 56.64, » 4.96, » 12.88, 13.34.

Grüner Farbstoff.

1.37 Th. Diazosulfanilsäure werden mit 25 Th. Wasser fein zerrieben und mit 1 Th. Hydroketol, gelöst in etwas mehr als 1 Theil Salzsäure (40 pCt.) und 5 Th. Wasser, unter Kühlung und fortgesetztem Rühren allmählich versetzt. Nach 12stündigem Stehen wird von geringen Mengen der schwerlöslichen, violetten Farbsäure abfiltrirt, die freie Säure mit Natriumacetat abgestumpft und durch Chlornatrium die leichtlösliche Farbsäure ausgesalzen. Gleichzeitig mitgefälltes Hydroketol wird entfernt, indem man mit Alkali aufnimmt und die alkalische Lösung mit Aether ausschüttelt. Man macht nun wieder sauer und fällt abermals mit Kochsalz. Die Farbsäure scheidet sich als theerige Masse ab, wird aber — abfiltrirt und auf Thon gestrichen — krystallinisch und zeigt in diesem Zustand grünen metallischen Reflex. Sie besitzt einen rothen Strich. Beim Kochen mit Alkohol wird sie braunroth, nimmt aber beim Stehen an der Luft wieder ihre grüne Farbe an.

Das so dargestellte Präparat enthält etwas Kochsalz und ist von demselben nur schwer zu befreien. Für Analysenzwecke benutzten wir daher die als Nebenproduct bei der Herstellung des violetten Farbstoffs erhaltene Säure, welche sich beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als dünner Ueberzug auf der Oberfläche und an den Gefässwandungen abschied.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_3SO_3$.

Procente: C 56.78. H 4.74.

Gef. » » 56.62, 56.85, » 5.24. 5.16.

Die Säure ist in Wasser leicht, in den übrigen Solventien gar nicht löslich.

Alkalien nehmen sie mit orangerother, concentrirte Schwefelsäure mit kirschrother Farbe auf.

p-Amidodihydromethylketol, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH$,

wird durch Reduction sowohl des violetten, wie des grünen Farbstoffs erhalten.

Man löst zweckmässig ersteren in heisser Salzsäure und setzt so lange Zinnchlorür hinzu, bis die rothe Farbe in Braun umgeschlagen ist und weiterer Zusatz des Reductionsmittels keine Farbenänderung mehr hervorbringt. Die erkaltete Lösung wird mit Natronlauge übersättigt und schnell wiederholt mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug, mit Kali getrocknet, hinterlässt die Spaltbase — nachdem der grösste Theil des Lösungsmittels abgedunstet ist — bei freiwilliger Verdunstung in graugefärbten Kryställchen, von welchen man die reinsten aussucht und aus Benzol umkrystallisirt. Sie schiessen dann in völlig weissen, glasglänzenden, zu Büscheln gruppirten Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 93.5° an. In Wasser — besonders warmem — sind sie ziemlich leicht, in den gebräuchlichen organischen Solventien sehr leicht, in Ligroïn mässig leicht löslich. Das Chlorhydrat wird aus der ätherischen Lösung durch Salzsäure in weissen Krystallflocken ausgefällt.

In unreinem Zustand ist die Base ziemlich unbeständig; sie zersetzt sich bald unter Bildung schwarzer theeriger Producte. Man verwende daher zu ihrer Darstellung reinen Farbstoff und führe alle Operationen möglichst rasch aus. Die reine Base hält sich beliebig lange.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_2$.

Procente:	C 72.97,	H 8.10,	N 18.92.
Gef. »	» 72.83,	» 8.15,	» 18.98.

In ihrer Eigenschaft als alicyclisch alkylirtes *p*-Phenylendiamin zeigt sie folgende Reactionen:

1. Die salzsaure Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff intensiv blau (»Methylenblau«).

2. In essigsaurer Lösung bei Gegenwart von salzsaurem Anilin mit Kaliumbichromat oxydirt, wird die Base in einen tief grünen Farbstoff verwandelt (»Indamin«), welcher beim Kochen in Roth übergeht (»Saffranin«).

3. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Natriumacetat und Essigsäure, so entsteht auf Zusatz von *m*-Tolylendiamin und Eisen-

chlorid ein tiefes Blau (»Tolylenblau«), welches beim Erhitzen der Flüssigkeit in Roth umschlägt (»Tolylenroth«).

4. α-Naphtol ruft in der alkalischen Lösung beim Schütteln mit Luft, schneller beim Hinzufügen von Ferridcyankalium Blaufärbung hervor (»Indophenol«).

5. Eine wässrige Lösung von salzsaurem *p*-Amidodihydromethylketol färbt sich mit Eisenchlorid violetroth; auf Zusatz von concentrirter Salzsäure schlägt die Farbe in Smaragdgrün um.

Alle diese Reactionen — insbesonders auch die unter 5. beschriebene merkwürdige Farbenerscheinung — zeigen in genau gleicher Weise das *p*-Amidotetrahydrochinolin [1]).

350. Eug. Bamberger und H. Sternitzki: Weiteres über Dihydromethylketol [2]).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

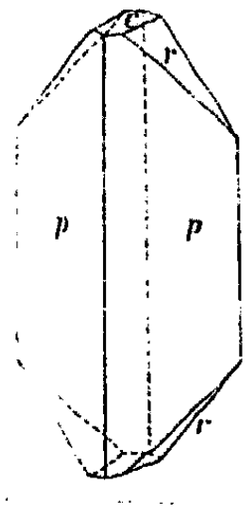
p-Nitrosodihydromethylketol,

$(ON) . \quad . CH_2 . CH(CH_3) \quad . NH$ resp. $(HON) : \quad . CH_2 . CH(CH_3) \quad : N$

Salpetrige Säure führt Dihydromethylketol in saurer Lösung in das schon von Jackson beschriebene Nitrosamin

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . CH(CH_3) \\ N . (NO) \end{cases}$$

über. Ueber die Krystallform dieser schönen Substanz hatte Herr Prof. Haushofer die Güte, uns Folgendes mitzutheilen:



System: rhombisch

$a : b : c = 0.4673 : 1 : 1.5398$

Kleine Prismen der Combination $\infty P\,(110) = p$, $\breve{P}\infty\,(011) = r$, $0P\,(001) = c$.

	Gemessen	Berechnet
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	*129° 55′	—
$r : r = (011) : (0\bar{1}1) =$	*66° 0′	—
$p : r = (110) : (011) =$	110° 36′	110° 48′

[1]) Bamberger, Ann. d. Chem. 257, 25.

[2]) Vergl. die vorangehende Mittheilung von Bamberger und Zumbro.

Das Nitrosamin verhält sich gegenüber alkoholisch ätherischer Salzsäure vollkommen wie Nitrosotetrahydrochinolin: es lagert sich in das isomere Nitrosamin um und auch hier folgt dieser intramoleculare Atomaustausch den von O. Fischer und E. Hepp aufgefundenen Gesetzmässigkeiten, indem die Nitrosogruppe an die Stelle des paraständigen Wasserstoffatoms tritt:



Zur Erzielung eines reinen Products ist es zweckmässig, folgendermaassen zu operiren:

Das Nitrosamin wird in 5 Th. trocknen Aethers gelöst und unter Kühlung mit der dreifachen Menge absolut alkoholischer Salzsäure versetzt: die hellgelbe Lösung färbt sich nach wenigen Augenblicken dunkelroth. Nach etwa einstündigem Stehen beginnen sich dunkelgefärbte, glänzende Krystallmassen abzuscheiden, was man möglichst durch Reiben mit dem Glasstab und durch Eiskühlung beschleunigt. Die rasch abgesaugten Krystalle werden mit Aetheralkohol gewaschen, in wenig warmem Alkohol gelöst und mit absolutem Aether bis zur eben erscheinenden Trübung versetzt. Das salzsaure *p*-Nitrosodihydromethylketol scheidet sich alsdann sehr bald in kleinen glänzenden, gelbbraunen Krystallen ab.

Schnell erhitzt, färben sie sich gegen 160° dunkel und schmelzen bei 168° unter Verpuffung; bei langsamer Temperatursteigerung liegt der Schmelzpunkt bis zu 3° niedriger.

In unreinem Zustand ist die Substanz ziemlich unbeständig; bei längerer Einwirkung der Salzsäure zersetzt sie sich unter Bildung schwarzer humusartiger Producte. Es ist jedenfalls rathsam, bei der Darstellung rasch zu verfahren und reines Nitrosamin zu verwenden.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2O$, HCl:

Procente: Cl 17.88.

Gef. » » 17.61.

Die concentrirte wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Ammoniak, Natronlauge oder Soda dunkelroth, ohne dass sich die Base abscheidet. Aether nimmt letztere mit smaragdgrüner Farbe auf und hinterlässt sie in Form gelber, rundlicher, aus kleinen Nädelchen bestehender Drusen vom Schmelzpunkt 103—105°.

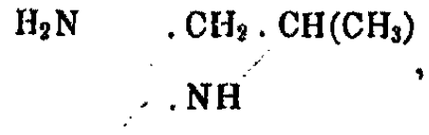
Sie ist in Wasser leicht — mit gelber Farbe — löslich; auch Alkohol und Aether nehmen sie gut auf, etwas weniger leicht Benzol; die Farbe dieser Lösungen ist rein grün.

Als die ätherische Lösung über Aetzkali getrocknet wurde, trat Entfärbung ein, indem sich das Kali mit einem lebhaft orangegelben, sehr hygroskopischen Pulver bedeckte, welches von Wasser und Alkohol

spielend leicht, garnicht dagegen von Aether und Benzol aufgenommen wurde und — wie leicht festzustellen war — das Kaliumsalz der Nitrosobase darstellte.

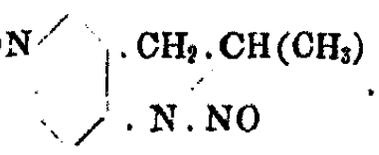
Nach dem Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung desselben nahm Aether die Base wieder mit der charakteristisch grünen Farbe auf.

Trägt man die wässrige Lösung des salzsauren *p*-Nitrosodihydromethylketols in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure ein, so entfärbt sich die Flüssigkeit sehr rasch und enthält nun *p*-Amidodihydromethylketol



welches durch Uebersättigen mit Natronlauge, Ausäthern u. s. w. leicht in reinem Zustand isolirt werden kann. Es erwies sich in jeder Beziehung identisch mit der von Bamberger und Zumbro[1]) durch Reduction der Hydromethylketolazofarbstoffe erhaltenen Base.

Dinitrosodihydromethylketol,



Versetzt man die wässrige Lösung des zuvor beschriebenen Chlorhydrats mit Natriumnitrit, so färbt sie sich sofort dunkelroth, trübt sich nach kurzem Stehen und scheidet bald metallglänzende, grüngelbe Blättchen ab.

Durch Krystallisation aus kochendem Ligroïn, worin sie erheblich löslicher sind als in kaltem, nehmen sie die Form feiner, dendritisch verzweigter, moosgrüner Nadeln vom Schmelzpunkt 105—106° an; aus Alkohol erhält man dünne, gelbgrüne Blättchen.

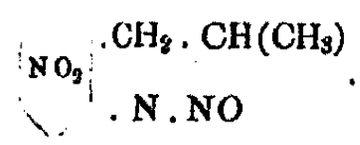
Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3O_2$.

Procente: N 21.98.

Gef. » » 21.92.

Die Substanz — sehr leicht in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Aether, und beträchtlich in heissem Wasser löslich — zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Nitronitrosodihydromethylketol,



Da das Nitrosamin des Tetrahydrochinolins nach den Beobachtungen von Hofmann und Königs[2]) überraschend leicht eine Nitrogruppe aufnimmt, so prüften wir daraufhin auch das Nitrosamin des

[1]) Siehe die vorangehende Mittheilung. [2]) Diese Berichte 16, 727.

Hydroketols und fanden in der That, dass es sich genau ebenso verhält. Schüttelt man die fein gepulverte Substanz mit ganz verdünnter Salpetersäure (1 Th. Säure spec. Gew. 1.4 und 2 Th. Wasser), so erweicht sie, um sich alsbald in goldgelbe, flimmernde Blättchen zu verwandeln, welche nach der Krystallisation aus wenig heissem Alkohol messinggelbe, glänzende Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 133.5° darstellen. Sie sind sehr leicht in Benzol und Chloroform, leicht in heissem Alkohol und kochendem Aether, sehr schwer in heissem Wasser und Ligroïn löslich. Die Nitrosoreaction zeigen sie nicht.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3O_3$.

Procente: N 20.28,
Gef. » » 20.33.

N-Methyldihydromethylketol, $C_6H_3(CH_2.CH(CH_3))(NCH_3)$.

Lässt man unter sorgfältiger Kühlung überschüssiges Jodmethyl (1.5 Mol.) zu Hydromethylketol langsam hinzutropfen, so geräth die Flüssigkeit sehr bald ins Sieden und erstarrt zu einem rötblich gefärbten Krystallbrei. Nachdem zur Vervollständigung der Reaction noch kurze Zeit am Rückflusskühler erwärmt ist, wird das überschüssige Jodmethyl weggekocht und der Rückstand in Wasser gelöst. Man setzt alsdann Natronlauge hinzu — bei hinreichender Menge wird dadurch das quaternäre Jodmethylat (s. unten) ausgefällt — und ätbert aus. Der Aether nimmt methylirtes und unverändertes Hydroketol auf, während das Jodmethylat in der alkalischen Flüssigkeit theils gelöst, theils suspendirt zurückbleibt.

Die Trennung der secundären und tertiären Base, welche der abdestillirende Aether als Oele hinterlässt, kann leicht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bewerkstelligt werden. Die Trennung des acetylirten und des methylirten Dihydromethylketols geschieht durch verdünnte Schwefelsäure. Ersteres — in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 55—56° krystallisirend — ist schon von Jackson beschrieben worden, letzteres — durch Dampfdestillation gereinigt — stellt ein farbloses, an der Luft sich schwach gelblich färbendes, unangenehm basisch riechendes Oel dar, welches bei 222—225° (722 mm Druck) bitter und brennend schmeckt und in jeder Beziehung dem Kairolin (*N*-Methyltetrahydrochinolin) täuschend ähnlich ist. Wie dieses löst es sich in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in warmem und wie dieses zeigt es folgendes Verhalten: [1])

[1]) Vgl. Königs und Feer, diese Berichte 18, 2388.

1) Die schwefelsaure Lösung färbt sich mit Bichromat intensiv orangeroth; ebenso mit Eisenchlorid — in der Kälte jedoch mit letzterem erst nach einigem Stehen.

2) Benzotrichlorid und Chlorzink erzeugen einen malachitgrünähnlichen Farbstoff.

3) Benzaldehyd und Chlorzink die zugehörige Leukobase, welche durch Chloranil sofort zum Farbstoff oxydirt wird.

4) Versetzt man die wässrige salzsaure Lösung mit Nitrit, so färbt sie sich dunkel orangeroth; bei genügender Concentration fällt Ammoniak die *p*-Nitrosoverbindung als grünliche, in Aether mit hellgrüner Farbe lösliche Flocken; die Reaction ist ebenso empfindlich wie beim Kairolin [1]).

Die Verbrennung der tertiären Base führte zu folgenden Zahlen:

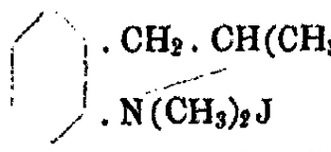
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N$

Procente: C 81.63, H 8.83, N 9.52.

Gef. » » 81.16, » 8.70, » 9.60.

Trocknes Salzsäuregas scheidet aus der gekühlten ätherischen Lösung der Base das Chlorhydrat als öligen, sehr bald zu weissen, seideglänzenden, hygroskopischen Nadeln erstarrenden Niederschlag ab.

Mit Aether verdünntes Jodmethyl verwandelt die Base rasch in das

N-Dimethyldihydromethylketoliumjodid, 

welches aus erkaltendem Wasser in prächtigen, glasbellen Prismen vom Schmelzpunkt 211° krystallisirt und auch bei der directen Methylirung des Dihydromethylketols (s. oben) in reichlicher Menge entsteht. Es löst sich in kaltem Wasser sehr viel weniger wie in heissem und kann daher bequem umkrystallisirt werden. Natronlauge »salzt« es aus. Es schmeckt ungemein bitter.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}NJ$.

Procente: C 45.67, H 5.53, N 4.84, J 43.94.

Gef. » » 45.34, 45.44, » 5.81, 5.65 » 5.07, » 43.80.

Das Jodmethylat bildet nach freundlicher Mittheilung von Herrn Prof. Haushofer kleine Prismen, an welchen ein Prismenwinkel von circa 76—77° gemessen wurde. Eine Schiefendfläche bildet mit einer Prismenfläche den Winkel von 126°.

[1]) Um die Nitrosobase zu isoliren, versetzt man die essigsaure Lösung des methylirten Dihydromethylketols unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Nitrit; wenn man alsdann mit Soda neutralisirt, ausäthert und den Aether verdunstet, so hinterbleibt die Nitrosobase als dunkelgrünes Oel, welches sich aus seiner Ligroïnlösung nach längerem Stehen in gelbgrünen Blättchen abscheidet. Vgl. übrigens Wenzing, Ann. d. Chem. 239, 247.

Das quaternäre Salz ist — ebenso wie die tertiäre Base — giftig.

Schüttelt man eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds, so resultirt eine stark alkalische Lösung, welche nach dem Eindampfen das

N-Dimethyldihydromethylketoliumhydroxyd, $C_6H_4\begin{cases}CH_2 . CH(CH_3)\\ N(CH_3)_2\\ OH\end{cases}$,

in Form langer glänzender Nadeln zurücklässt. Dieselben spalten sich schon bei 100° theilweise in Methylalkohol und methylirtes Dihydromethylketol

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2 . CH(CH_3)\\ N(CH_3)_2\\ OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2 . CH(CH_3)\\ NCH_3\end{cases} + CH_3OH$$

aus diesem Grunde findet man die Krystalle der Ammoniumhydroxyds mit Oeltröpfchen der tertiären Base durchsetzt.

Um die Producte der erwähnten Spaltung, welche in gleichem Sinne wie diejenige des Kairolinmethylhydroxyds[1]) — nur noch etwas leichter — verläuft, sicher nachzuweisen, wurden die Krystalle der quaternären Base im Oelbad auf 150° erhitzt. Dabei destillirt mit Wasser und Methylalkoholdämpfen das zuvor beschriebene *N*-Methyldihydromethylketol ab und kann durch Fractioniren leicht in reinem Zustand abgesondert werden. Wir haben es durch Siedepunktsbestimmung, Nitritreaction und in Form des prächtig krystallisirenden Nitroderivats (s. unten) identificirt.

Mononitro-n-methyldihydromethylketol, $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}CH_2 . CH(CH_3)\\ NCH_3\end{cases}$.

Man löst die tertiäre Base in der zehnfachen Menge Vitriolöl, setzt unter guter Kühlung die berechnete Menge Salpeter — ebenfalls in zehnfacher concentrirter Schwefelsäure gelöst — hinzu und giesst die bald dunkelrothe Flüssigkeit auf Eis; neutralisirt man nun unter Vermeidung der Selbsterwärmung mit Soda, so fällt das Nitroderivat in rothen Flocken aus, welche aus wenig Alkohol umkrystallisirt prachtvoll dunkelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 48—49° bilden.

Analyse Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$.

Procente:	C 61.22,	H 6.12,	N 14.28.
Gef.	» 60.88,	» 6.28,	» 14.53.

[1]) Königs und Foer, diese Berichte, 18, 2391.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Ligroïn, sehr schwer in kochendem Wasser, fast garnicht in kaltem.

Im Gegensatz zu dem entsprechenden Hydrochinolinderivat von Königs und Feer ist das Nitroproduct noch stark basisch, denn es löst sich auch in verdünnten Mineralsäuren und wird durch Alkalien wieder abgeschieden.

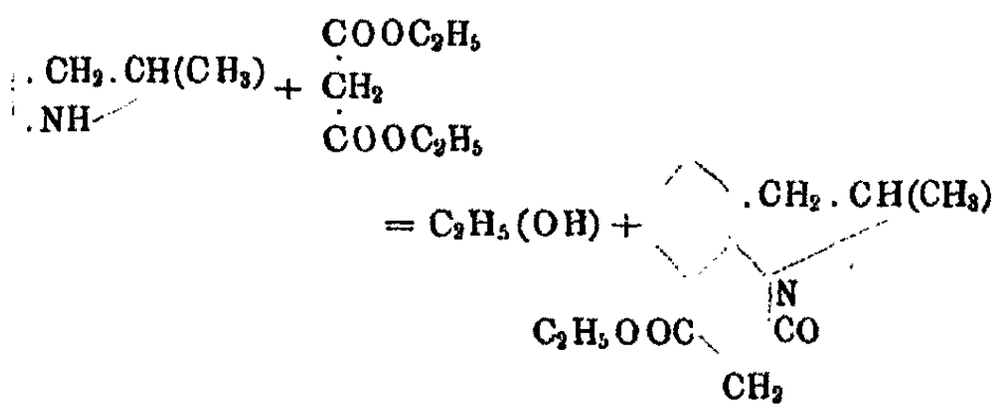
Condensation des Dihydromethylketols mit Malonsäureester.

Tetrahydrochinolin vereinigt sich in seiner Eigenschaft als alicyclisch alkylirtes Anilin mit Acetessigäther und Malonsäureester, wie Arnold Reissert nachgewiesen hat, zu Carbostyrilderivaten, welche — da das Ausgangsmaterial, Hydrochinolin, bereits bicyclisch ist — aus drei Ringsystemen zusammengefügt sind. Reissert hat diese alicyclischen Carbostyrilabkömmlinge als »Juloline« bezeichnet.

Wir haben gefunden, dass sich Dihydromethylketol den genannten Estern gegenüber genau wie Tetrahydrochinolin verhält; Reissert's Beschreibung seiner Versuche ist fast wörtlich auch auf die unsrigen anwendbar. Diese Resultate zeigen auf besonders schlagende Weise, wie unwesentlich für hydrirte Ringsysteme die Anzahl ihrer Ringglieder ist; Hydrochinoline und Hydroindole reagiren eben beide wie (alicyclische) Alkylaniline, welche ja nach den bekannten Untersuchungen von Knorr sowie Conrad und Limpach unter der Einwirkung der genannten Ketonsäureester in Derivate des Carbostyrils übergehen.

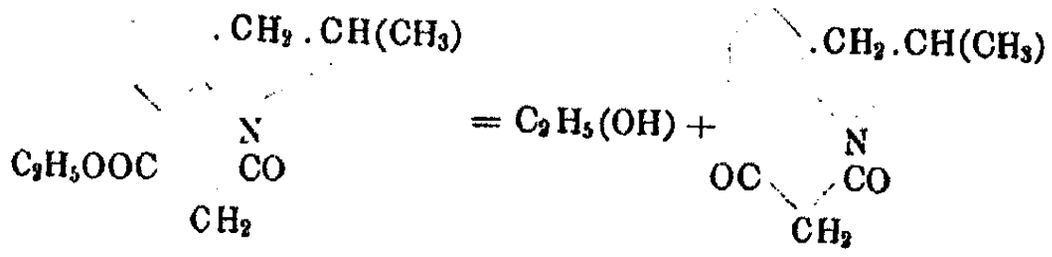
Auch in unserem Falle verläuft die Condensation mit Acetessigäther bezüglich der Ausbeute weniger befriedigend wie diejenige mit Malonester; wir haben daher nur die letztere genauer untersucht[1]).

Als erstes Product der Reaction resultirt ein bicyclisches Anilid:

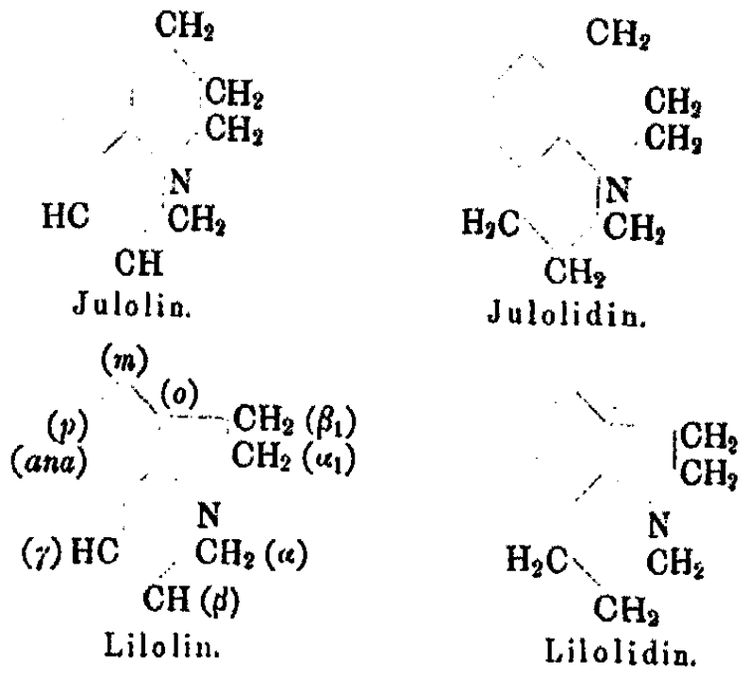


[1]) Ueber die nur flüchtig studirten Producte der Condensation von Dihydromethylketol mit Acetessigäther findet man in der Dissertation von Hermann Sternitzki (»Ueber Hydromethylketol, ein alicyclisch Homologes des Tetrahydrochinolins«, München 1892) einige Angaben.

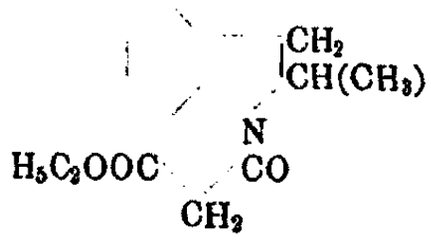
Dieses Zwischenproduct — in der Hydrochinolinreihe nach **Reissert** nicht fixirbar, hier dagegen leicht zu isoliren — geht durch blosse Temperatursteigerung oder besser durch Erhitzen mit Salzsäure — unter abermaligem Verlust eines Alkoholmoleküls — in das den »Julolinen« analoge tricyclische System über:



Die Nomenclatur dieser complicirten Ringmoleküle ist — wie dies auch **Reissert** bei seinen Substanzen empfunden hat — in rationeller Weise nicht mehr zu bewältigen; wir bezeichnen die Muttersubstanz derselben, welche **Reissert**'s Julolin entspricht, als »Lilolin«:



Dihydromethylketolyl-β-ketopropionsäureäthylester,



Erhitzt man ein Gemisch äquimolecularer Mengen von Dihydromethylketol und Malonester vorsichtig auf erhitztem Sandbad etwa 7 Stunden lang bis zu eben beginnendem Sieden, so erstarrt der in Alkohol vollkommen lösliche Rückstand — nachdem Alkohol und

unangegriffener Ester durch einen Dampfstrom entfernt sind — grösstentheils zu einem schwach gelben Krystallbrei, welcher — mit wenig Aether gewaschen — gegen 205° schmilzt und das in der Ueberschrift bezeichnete Anilid enthält. Dasselbe ist durch Krystallisation aus Alkohol leicht in reinem Zustand zu isoliren.

Wird die Temperatur indess kurze Zeit auf 240—250° gesteigert, so dass der Kolbeninhalt in energisches Aufsieden geräth, so erfolgt abermals eine an erneuter Dampfentwicklung erkennbare Reaction; die schon in der ersten Reactionsphase erfolgte Alkoholentbindung wiederholt sich und das Reactionsproduct — in Alkohol nur mehr theilweise löslich — enthält jetzt neben dem Anilid auch das Lilolidinderivat. Die Trennung gelingt leicht mittels Chloroform, in welchem das erstere leicht, das letztere garnicht löslich ist. Das von der Chloroformlösung Abfiltrirte schmolz nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Eisessig bei 298° und erwies sich identisch mit dem Product der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Anilid (s. unten).

Zur Darstellung des letzteren empfiehlt es sich natürlich, die Temperatur nicht bis zur zweiten Alkoholabspaltung zu steigern. Regulirt man sie so, dass der Gefässinhalt gerade eben im Sieden ist, so braucht man den nach Entfernung von überschüssigem Malonsäureester hinterbleibenden Rückstand blos mit etwas Aether abzuspülen und aus mässig verdünntem warmem Eisessig einmal umzukrystallisiren, um das Anilid in langen, prismatisch entwickelten, glänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 209° zu erhalten.

Das Anilid ist sehr leicht in Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig und concentrirten Säuren, schwer in kochendem Alkohol und garnicht in Aether, Wasser und verdünnten Säuren löslich. Die Substanz konnte nicht durch wiederholtes Umkrystallisiren, wohl aber durch Auflösen in Soda und Wiederausfällen mit Schwefelsäure völlig farblos und aschefrei erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO_3$.

Procente: C 68.01, H 6.80, N 5.60.

Gef. » » 67.66, » 6.65, » 5.50.

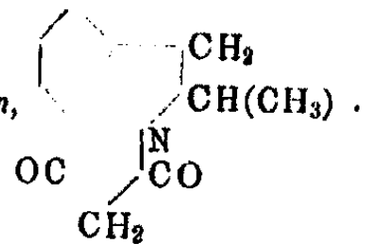
Die alkoholische Lösung des Anilids färbt sich mit Eisenchlorid — ein Zeichen der Atomgruppirung $CH_2 . CO . CH_3$ — intensiv rothbraun. In seiner Eigenschaft als Acetessigätherderivat löst es sich in Alkalien (und bemerkenswerther Weise sogar in Alkalicarbonaten) leicht auf und wird durch Säuren unverändert wieder abgeschieden.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit vielen Metallsalzen schwer oder garnicht lösliche Fällungen.

Das Baryumsalz — ein weisser, flockiger Niederschlag — löst sich in viel heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, durchsichtigen Krystallen.

Das Kupfersalz — eine voluminöse, hellgrüne Fällung — stellt nach dem Trocknen ein lebhaft grünes, amorphes Pulver dar.

α_1 Methyl-$\alpha\gamma$-diketolilolidin,



Zum Zweck der Ringschliessung wird das Anilid 4 Stunden mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht — mit grün gesäumter Flamme brennend — Chloräthyl. Die saure Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und von dem sich ausscheidenden, gelbbraun gefärbten Methyldiketolilolidin abfiltrirt. Nachdem das letztere zur Entfernung etwa unveränderten Anilids mit siedendem Chloroform extrahirt ist, wird es aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

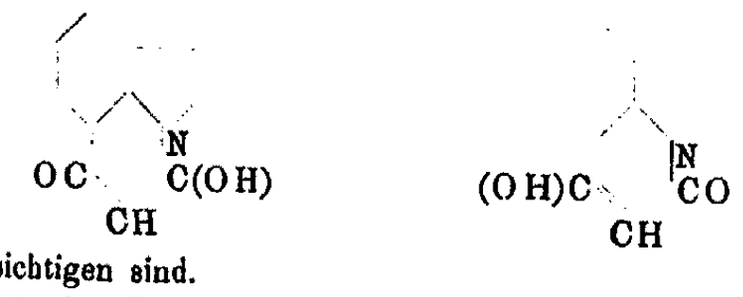
Es bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 298°, welche in der Mehrzahl der üblichen Solventien kaum löslich sind; löslich sind sie in Eisessig, concentrirten Mineralsäuren und — als phenolartiger Körper — auch in Alkalien und sogar Carbonaten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$.

Procente: C 71.64, H 5.47, N 6.94.

Gef. » » 71.54, » 5.83, » 7.20.

Diketolilolidin dürfte als tautomere Substanz zu betrachten sein, so dass neben der in der Ueberschrift benutzten Formel auch die folgenden:



zu berücksichtigen sind.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit den meisten Metalllösungen unlösliche Niederschläge. Zur Darstellung des Kupfersalzes wurde die Substanz in einer zur Lösung unzureichenden Menge Natronlauge aufgenommen und in der Hitze mit Kupfervitriol versetzt. Das als hellgrün gefärbter Niederschlag ausfallende Salz stellt — auf Thon getrocknet — ein amorphes, apfelgrünes Pulver dar.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu$.

Procente: Cu 13.63.

Gef. » » 13.82.

Das Chlorhydrat scheidet sich aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure in langen, zarten, farblosen Nadeln ab. An der Luft liegend,

zerfallen sie unter Salzsäureverlust in ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 298°: die freie Base.

Mit alkalischen Diazolösungen werden schwach rothgefärbte Combinationsproducte erhalten — eine Eigenschaft, welche dem Anilid abgeht.

Gegenüber der salpetrigen Säure verhält sich Methyldiketolilolidin genau wie das analoge Jololderivat. Setzt man Natriumnitrit zur eisessigsauren Lösung, so färbt sich dieselbe dunkel orangeroth. Beim Uebersättigen mit Alkali schlägt die Farbe in Smaragdgrün um und es scheiden sich schöne, blaugrüne Flocken ab. (Leicht löslich in Säuren und durch Alkalien wieder fällbar.) Säuert man das Filtrat des Farbstoffs schwach an, so nimmt Aether die Nitrosoverbindung mit dunkelgelber Farbe auf. Nach dem Wegdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt sie als rothbraunes Oel, welches, in wenig heissem Wasser gelöst, durch Abkühlung in Form kleiner, rother kugeliger Aggregate vom Schmelzpunkt 151—152° erhalten wird.

Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform — ebenso auch in verdünnten Säuren — leicht, schwer in Wasser und sehr schwer in Ligroïn löslich. Kohlensaures oder kaustisches Alkali nimmt sie mit smaragdgrüner Farbe auf.

Wir haben dieses Nitrosoderivat nicht näher untersucht, nicht einmal analysirt, da es uns nur darauf ankam, festzustellen, dass seine Entstehungsbedingungen und sein Verhalten genau den Angaben Reissert's über das Ketoxyjulolin[1]) entsprechen.

Dieselben eigenthümlichen Farbenerscheinungen bezüglich seines Nitrosoderivats zeigt auch das γ-Oxymethylpseudocarbostyril[2]),



eine Thatsache, welche wieder die Analogie zwischen diesem bicyclischen Chinolinderivat und dem tricyclischen Diketolilolidin resp. Ketoxyjulolin illustrirt.

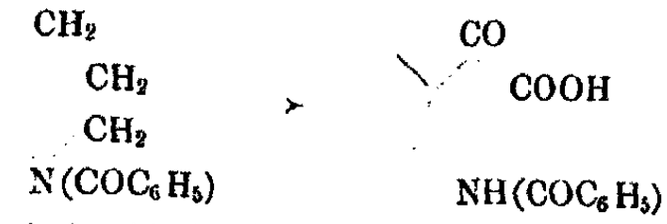
Die Oxydation des Dihydromethylketols

statt mit der freien Base mit ihrem Benzoylderivat ausgeführt, verläuft in etwas anderer Weise als diejenige des Tetrahydrochinolins — eine insofern nicht unerwartete Beobachtung, als ja auch Tetrahydrochinaldin und sein Homologes nicht in gleicher Richtung aufgespalten werden.

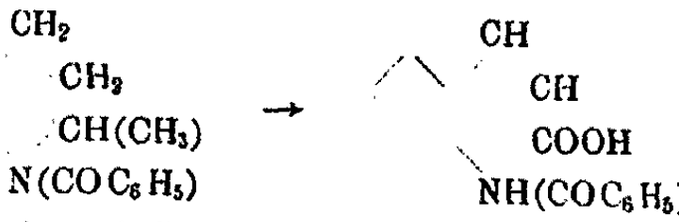
[1]) Diese Berichte 25, 1200.

[2]) Friedländer und Müller, diese Berichte 20, 2014.

Benzoyltetrahydrochinolin ist von Schotten[1]) mittels Permanganat zu Benzoylisatinsäure oxydirt worden:

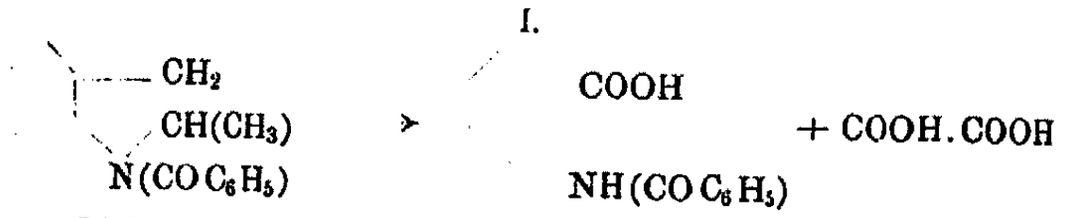


Benzoyltetrahydrochinaldin[2]) verwandelt sich unter ähnlichen Bedingungen in Benzoyl-*o*-amidozimmtsäure:



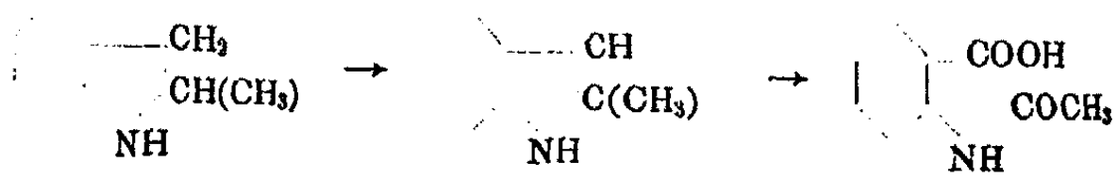
und Benzoyldihydromethylketol endlich sahen wir — in überwiegendem Maasse wenigstens — in Benzoylanthranilsäure und Oxalsäure übergehen:

I.



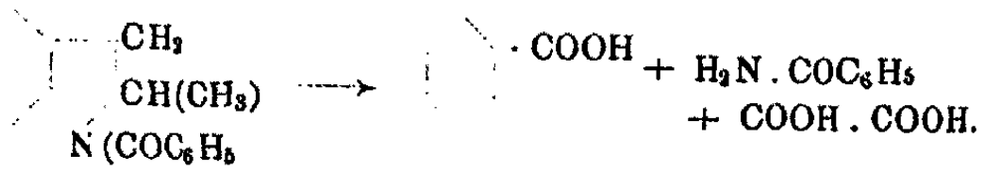
Gleichzeitig entsteht in reichlichem Maasse Benzoësäure und geringe Mengen von Benzamid, Methylketol und Acetylanthranilsäure. Die Bildung dieser Nebenproducte ist wohl darauf zurückzuführen, dass das benzoylirte Hydromethylketol theilweise verseift wird und das Verseifungsproduct — die secundäre Base — dann zu Methylketol oxydirt wird. Dies aber verfällt grösstentheils bei weiterer Oxydation zu Acetanthranilsäure:

II.



Die beträchtliche Bildung von Benzoësäure (und Benzamid) deutet auf eine dritte in folgender Richtung verlaufende Spaltung:

III.



[1]) Diese Berichte 24, 772. [2]) Walter, diese Berichte 25, 1261.

Folgende Zahlen geben ein ungefähres Bild von den Mengenverhältnissen, in welchen diese Oxydationsproducte auftreten:

Benzoylanthranilsäure	56 pCt.
Benzoësäure	32 »
Acetylanthranilsäure	1 »
Benzamid	0.5 »
Methylketol	geringe, nicht bestimmte Menge
Oxalsäure	reichlich (nicht gewogen).

Benzoyldihydromethylketol, $\left.\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}\right\} \cdot CH_2 \cdot (CH_3)$ $\cdot N \cdot CO C_6 H_5$

Hydromethylketol wurde in Eiswasser suspendirt und mit $1^1/_2$ Mol. Aetzkali (10procentige Lösung) und $1^1/_2$ Mol. Benzoylchlorid alternirend geschüttelt. Sobald das Oel zu einer schwach gefärbten Krystallmasse erstarrt ist, unterbricht man die Operation und lässt bis zum Verschwinden des stechenden Geruchs stehen. Ein grösserer Ueberschuss des Säurechlorids ist zu vermeiden, weil sonst das bereits erhärtete Reactionsproduct wieder erweicht und sich intensiv rothviolet färbt. (Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen?)

Durch Krystallisation aus wässrigem Alkohol wird die Substanz in prachtvoll glasglänzenden, massiven Prismen erhalten. Hr. Professor Haushofer hatte die Güte, uns Folgendes über die Krystallform derselben mitzutheilen:

»Prismatische Krystalle von theils prismatischer, theils pyramidaler Entwicklung. Sie dürften — soweit die Messung zu solchem Urtheil berechtigt — dem rhombischen System angehören; die prismatischen Krystalle besitzen indessen einen monoklinen Habitus, ein Prisma von 150° 20′; dazu ein scheinbares Klinodoma (Polkante 131° 45′). Neigung der Domenfläche zur Prismenfläche (vorn) = 101° 28′.«

Benzoyldihydromethylketol schmilzt bei 91.5°, ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, weniger in Ligroïn, schwer in heissem Wasser und wenig in kaltem löslich. Ausbeute 75 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO$.

Procente:	C 81.01,	H 6.33,	N 5.90.
Gef. »	» 80.90,	» 6.59,	» 6.28.

Die Oxydationsproducte.

54 g fein gepulvertes Benzoylhydromethylketol wurden in Portionen von je 6 g in Wasser suspendirt und bei etwa 80° mit einer Lösung von je 14 g Kaliumpermanganat und 2 g Krystallsoda in der dreissigfachen Menge Wasser unter fortgesetztem Rühren allmählich

versetzt. Nach 12—16stündiger Digestion — die Lösung war alsdann entfärbt — wurde der Braunstein heiss abfiltrirt und mit Wasser ausgekocht. Die gesammten Filtrate gaben nun beim Ausschütteln mit Aether ein Gemenge von unverändertem Benzoylhydromethylketol (etwa 20 g[1]) und wenig Methylketol ab. Beim Umkrystallisiren des Aetherrückstands aus Alkohol schied sich das erstere in harten farblosen Prismen (Schmp. 91.5°) ab, während das Methylketol in der Mutterlauge verblieb und durch Destillation im Dampfstrom unschwer zu isoliren war. Es wurde dem Dampfdestillat durch Aether entzogen und durch Krystallisation aus kochendem Wasser in weissen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 56—57° erhalten, welche alle von Baeyer und Jackson angegebenen Eigenschaften des Methylketols (Geruch, Fichtenspahnreaction, Blaufärbung mit Bromwasser, Rothfärbung mit Eisessig und Nitrit etc.) zeigten.

Die alkalisch-wässrige Flüssigkeit, die nach der Entfernung des Benzoylhydroketols und des Methylketols hinterblieb, schied — kochend mit Salzsäure versetzt — das Hauptproduct der Oxydation in weissen krystallinischen Flocken ab. Heiss abfiltrirt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, erschienen sie in weissen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 177° — sehr schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, noch mehr in Aether.

Die Substanz besitzt alle Eigenschaften der Benzoylanthranilsäure. Der von uns gefundene Schmelzpunkt (177°) stimmt überein mit den Angaben von Döbner und v. Miller[2]) und von Tafel[3]); Brückner[4]) beobachtete 182°, Friedländer und Wleugel[5]) 180—181°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NO_3$.

Procente: C 69.70, H 4.55, N 5.80.

Gef. » 69.48, » 5.37, » 5.77.

Das Silbersalz — entsprechend den Angaben von Friedländer und Wleugel in weissen käsigen Flocken ausfallend — lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}NO_3Ag$.

Procente: Ag 31.03.

Gef. » 30.95.

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° liess sich unsere Säure in Benzoësäure und Anthranilsäure zerlegen; erstere wurde dem Rohrinhalt durch Ausäthern entzogen (Schmp. 121°); letztere krystallisirte als Chlorhydrat aus der eingeengten wässrigen Flüssigkeit in

---

[1]) Mit einbegriffen ist dabei die Substanzmenge, welche durch Extraction des getrockneten Braunsteins mit heissem Alkohol erhalten wurde; dieselbe wurde mit obigem Aetherrückstand gemeinsam weiter behandelt.

[2]) Diese Berichte 19, 1196. [3]) Diese Berichte 25, 1267.

[4]) Ann. d. Chem. 205, 310. [5]) Diese Berichte 16, 1229.

Form langer, seideglänzender Nadeln vom Schmp. 193°, deren wässrige Lösung auf Zusatz von Natriumacetat die freie Anthranilsäure in glänzenden Krystallflocken abschied; aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt, nahm dieselbe die Form breiter matter Nadeln vom Schmelzpunkt 145° an; bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Analyse: Ber. für $C_7H_7NO_2$.

Procente: N 10.22.

Gef. » » 10.34.

Die wässrige Lösung der freien Amidosäure schied auf Zusatz von Kupferacetat den charakteristischen, blaugrünen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag des Kupfersalzes ab, welcher selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich ist.

Zum Ueberfluss haben wir eine mit der unseren in jeder Beziehung identische Säure synthetisch hergestellt, indem wir Anthranilsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelten; auch dieses Product zeigte den oben angegebenen Schmelzpunkt von 177°.

Das Filtrat der Benzoylanthranilsäure gab beim Ausschütteln mit Aether an diesen ein Gemenge von etwa 11 g Benzoësäure und 1 g Acetylanthranilsäure ab, deren Trennung leicht durch Destillation im Dampfstrom gelang; erstere — im Destillat befindlich — wurde durch Ausäthern rein isolirt, letztere krystallisirte aus dem stark eingeengten Rückstand beim Erkalten in farblosen, atlasglänzenden Blättchen, welche bei 175° schmolzen und auch im Uebrigen sämmtliche Eigenschaften der Acetylanthranilsäure[1]) zeigten.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_3$.

Procente: C 60.33, H 5.03, N 7.82.

Gef. » » 60.21, » 5.66, » 7.71.

Zur sicheren Identificirung haben wir einen Theil der Säure durch mehrstündiges Kochen mit Schwefelsäure (2 Th. H_2SO_4 + 3 Th. Wasser) verseift. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf behandelt und die zurückbleibende Anthranilsäure in das Kupfersalz verwandelt. Die daraus mittels Schwefelwasserstoff regenerirte Säure schmolz bei 145° und zeigte alle oben angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_7H_7NO_2$.

Procente: N 10.22.

Gef. » » 10.34.

Zum Nachweis der Essigsäure wurde das zuvor mit Natronlauge neutralisirte Dampfdestillat stark concentrirt und mit Silbernitrat versetzt; der sofort ausfallende Niederschlag löste sich in kochendem Wasser und krystallisirte daraus in den bekannten biegsamen Nadeln des essigsauren Silbers. Der Metallgehalt war der berechnete:

[1]) Vgl. Jackson, diese Berichte 14, 883.

Analyse: Ber. für $C_9H_9AgO_2$.

Procente: Ag 64.47.

Gef. » » 64.23.

Mit einer besonderen Portion haben wir überdies die Eisen- und Essigätherreaction angestellt.

Die wässrige Lösung, welche nach dem Ausäthern der Benzoësäure und der Acetylanthranilsäure hinterblieb, wurde genau neutralisirt und zur Trockniss eingedampft. Der Rückstand enthielt sehr reichliche Mengen von Oxalsäure (als Calciumsalz isolirt) und etwa ½ g Benzamid, welches durch Extraction mit Chloroform isolirt wurde. Es krystallisirte aus erkaltendem Wasser in durchsichtigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 128, liess sich durch kochende Natronlauge in Benzoësäure und Ammoniak zerlegen und ergab den für Benzamid berechneten Stickstoffgehalt:

Analyse: Ber. für $C_6H_5.CONH_2$.

Procente: N 11.57.

Gef. » » 11.57.

Anhang.

Um nachzuweisen, dass bei der Umlagerung des Hydromethylketolnitrosamins mit alkoholischer Salzsäure das paraständige Wasserstoffatom betheiligt ist, versuchten wir das in der vorangehenden Mittheilung beschriebene *p*-Amidodihydromethylketol (aus dem Umlagerungsproduct des Nitrosamins durch Reduction entstehend, s. oben) synthetisch darzustellen. Zu dem Zweck führten wir *p*-Nitranilin in *p*-Nitrophenylhydrazin und dieses mittels Aceton in *p*-Nitrophenylhydrazonaceton über. Letzteres sollte unter der Einwirkung von Chlorzink (oder Salzsäure) in *p*-Nitromethylketol und dieses endlich durch Reduction in *p*-Amidodihydromethylketol übergehen. Leider gelang die Umwandlung des Hydrazons in das Indolderivat in diesem Falle nicht.

p-Nitrophenylhydrazin ist schon von Purgotti (diese Berichte 25, Ref. 119) beschrieben worden. Wir erhielten es — in Uebereinstimmung mit seinen Angaben — in Form seideglänzender, orangerother Nadeln[1]) vom Schmp. 157°.

p-Nitrophenylhydrazon-Aceton:

Uebergiesst man *p*-Nitrophenylhydrazin mit Aceton, so löst es sich unter Selbsterwärmung darin auf. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Acetons hinterbleibt ein gelbbrauner Rückstand, welcher aus wenig heissem Alkohol in langen, glänzenden, goldgelben Nadeln krystallisirt. Schmp. 148—148.5°.

[1]) Die Substanz zeigt ein interessantes Verhalten gegen Alkalien, auf welches ich gelegentlich zurückzukommen hoffe. Unter dem Einfluss derselben scheint eine intramoleculare Oxydation stattzufinden. B.

Das Hydrazon ist in den üblichen Solventien — namentlich in der Hitze — sehr leicht löslich; auch von kochendem Wasser wird es nicht unerheblich aufgenommen, um beim Erkalten in hellgelben, verfilzten Nadeln auszukrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3N_2$.

Procente: N 21.76.

Gef. » » 21.95.

Da beim Verschmelzen dieses Hydrazons mit (seinem fünffachen Gewicht) Chlorzink eine sehr heftige Reaction eintrat, bei welcher unter Blasenwerfen ein grosser Theil des Hydrazons und des Reactionsproductes dampfförmig entwich, so führten wir die Schmelze in einer Retorte mit vorgelegtem Kühler aus und verwendeten die 15—20fache Menge an Chlorzink.

Bringt man das so vorbereitete Gemenge in ein auf etwa 185° erhitztes Oelbad, so röthet sich der Retorteninhalt sehr bald und verwandelt sich unter Blasenbildung in eine schwarzbraune homogene Schmelze. Gleichzeitig entweicht ein im Hals und im Kühler krystallinisch erstarrendes Oel.

Leitet man nach etwa zweistündigem Erhitzen einen kräftigen Dampfstrom durch die Reactionsmasse, so nimmt derselbe ein hellgelbes Oel mit sich, welches — in der Vorlage erstarrend — abfiltrirt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Schöne farblose Nadeln vom Schmp. 61—62°.

Aus dem Filtrat lässt sich durch Aussalzen und Ausäthern noch etwas derselben Substanz gewinnen.

Analyse: Ber. Procente: C 45.76, H 4, N 9.07, 9.30.

Unempfindlich gegen Säuren und Alkalien unter gewöhnlichen Bedingungen. Ausser in Wasser — leicht löslich in den üblichen Solventien.

Das gesuchte Nitromethylketol liegt nicht vor. Der Natur dieser Substanz näher zu treten, war bei der minimalen Ausbeute nicht möglich. Aus 10 g Hydrazon wurden nur 0.5 g erhalten.

---

251. C. Willgerodt: Zur Kenntniss der Jodoso- und Jodoverbindungen.

(Eingegangen am 29. Mai.)

1. *Jodosobenzol.*

a) Umwandlung des Jodosobenzols in Jodobenzol. Kocht man in Wasser suspendirtes Jodosobenzol bei Abwesenheit von Luft, so verwandelt es sich schon binnen kurzer Zeit in Jodo- und Jodbenzol: der eine Theil des Jodosobenzols wird also oxydirt,

während der andere reducirt wird, und diese Reaction vollzieht sich quantitativ nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5JO = C_6H_5JO_2 + C_6H_5J.$$

Der Beweis für diese Thatsache lässt sich mit Leichtigkeit folgendermaassen führen: Man leite durch das in eine kleine Retorte eingefüllte destillirte Wasser Kohlensäure und koche dasselbe im Kohlensäurestrom so lange bis die Luft vollständig ausgetrieben ist; hierauf führe man mittels eines Wägeröhrchens die abgewogene Substanz in das Wasser ein und koche dieselbe in Gegenwart von Kohlensäure bis sie verschwunden ist. Nach Vollendung des Versuches ist das Jodbenzol in die vorgelegte U-Röhre überdestillirt und das Jodobenzol befindet sich in der wässrigen Lösung in der Retorte. Beim Titriren des durch 2 in gleicher Weise ausgeführte Versuche gewonnenen Jodobenzols wurden 1. 14.9 pCt. und 2. 15.4 pCt. statt 13.56 pCt. Sauerstoff gefunden. Der Ueberschuss des Sauerstoffs rührt davon her, dass das zu den Versuchen angewandte Jodosobenzol etwas Jodobenzol enthielt.

Um endgültig festzustellen, ob der Sauerstoff der Luft im Stande ist, Jodosobenzol zu Jodobenzol zu oxydiren, wurde wiederum eine abgewogene Menge des ersteren in Wasser suspendirt und unter Zuleitung von Luft so lange gekocht bis vollständige Lösung eingetreten war. Beim Titriren des auf diesem Wege gewonnenen Jodobenzols wurden 15.2 pCt. Sauerstoff gefunden. Vergleicht man dieses Resultat mit den obigen Daten, so ersieht man klar, dass es nicht der Sauerstoff der Luft, sondern der Sauerstoff des Jodosobenzols ist, der diesen Körper zu Jodobenzol oxydirt. — Der die Reaction fördernde Einfluss bei Luft- oder Sauerstoffzufuhr, der früher erwähnt wurde, ist somit nur ein rein mechanischer.

b) Titration des Jodosobenzols. Trägt man Jodosobenzol in eine wässrige Lösung von Jodkalium ein, so setzt es sich nicht vollständig um, und es ist somit eine Titration desselben auf diese Art unmöglich. Weit günstiger fallen indessen die Versuche aus, wenn man das Jodkalium in wenig Wasser auflöst und darauf Eisessig oder auch Salzsäure hinzufügt. In einer solchen Lösung wirkt das Jodosobenzol beim Umrühren und Erwärmen rasch und vollständig auf Jodkalium ein und scheidet aus demselben Jod aus, das im überschüssigen Jodkalium gelöst wird. Durch Titration des Jods mit unterschwefeligsaurem Natron lässt sich der Sauerstoffgehalt des Jodosobenzols genau feststellen. Drei in vorgeschriebener Weise ausgeführte Titrationen ergaben 1. 8.01, 2. 8.00 und 3. 7.9 statt 7.27 pCt. Sauerstoff. Das zu den Analysen angewandte Jodosobenzol enthielt Jodobenzol; aus diesem Grunde wurde bei allen Titrationen zu viel Sauerstoff gefunden.

c) Chromsaures Jodosobenzol (Phenyljodmonochromat), $H_5C_6 . J<^{O}_{O}>CrO_2$. Phenyljodmonochromat entsteht, wenn man in eine Eisessiglösung des Jodosobenzols eine Eisessig-Chromsäurelösung einträpfelt. Beim Zusammentreffen der Chromsäure mit dem Jodosoacetat fällt gelbgefärbtes Jodosochromat aus, das bei einem Ueberschuss der Eisessig-Chromsäurelösung in Lösung geht; fügt man indessen zu einer so erhaltenen Lösung Jodosoacetlösung, so kommt der Niederschlag wieder zum Vorschein. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser nimmt das gelbgefärbte Chromat beim Trocknen nach und nach eine orangerothe Farbe an. Die röthliche, trockene Verbindung explodirt zwischen 66—67° mit Knall; in Wasser löst sich dieselbe beim Kochen mit gelber Farbe auf und fällt beim Erkalten in sehr fein krystallinischem Zustande wieder aus.

Wird das Chromat in eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Jodkaliumlösung eingetragen, so scheidet sich sofort Jod aus, das sich titriren lässt. Da sich bei den sich vollziehenden Reactionen das Jodosobenzol in Jodbenzol und die Chromsäure in schwefelsaures Chromoxyd verwandelt, so vermag das Phenyljodchromat 5 Aequivalente Sauerstoff abzugeben, die fünf Jodatome aus der Jodwasserstoffsäure frei machen.

Bei der mit Phenyljodmonochromat ausgeführten Titration wurden 11.5 statt 12.5 pCt. Sauerstoff gefunden. Ein Phenyljoddichromat müsste 15.24 pCt. oxydirenden Sauerstoff liefern.

d) Salpetersaures Jodosobenzol, $C_6H_5 . J(O_3N)_2$, wird in grossen, ausgezeichnet ausgebildeten, messbaren Krystallen erhalten, wenn man Jodosobenzol in Eisessig auflöst, das Acetat mit verdünnter Salpetersäure versetzt und darauf die Flüssigkeit der Lösung verdunsten lässt.

Hr. Dr. Reckenkamp hatte die Güte einige Krystalle des salpetersauren Jodosobenzols zu messen; derselbe schreibt darüber:

»Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 2.3124 : 1 : 1.2784$$

$$\beta = 51^{0}\,45'.$$

Die Krystalle bilden dicke gelbe Tafeln nach (001) 0 P. Ausser dieser Fläche sind stets die Flächen (100) $\infty P \infty$ und (110) ∞P vorhanden. $(\bar{1}11) + P$ wurde nur einmal als schmale Abstumpfung beobachtet. Dementsprechend ist der Werth der c-Axe auch weniger genau als der der anderen Axenelemente. Es wurden

	gemessen:	berechnet:
(100) : (001)	= 51° 45′	
(100) : (110)	= 61° 2′	
(001) : ($\bar{1}$11)	= 58° 53′	
(110) : (001)	= 72° 25′	72° 33′
($\bar{1}\bar{1}$1) : ($\bar{1}$11)	= 103° 22′	103° 29′
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10)	= 48° 42′	48° 42′
(100) : ($\bar{1}$10)	= 87° 43′	87° 2′

Die Krystalle sind nur schwach pleochroitisch; die Auslöschung auf (110) beträgt 35° gegen die c-Axe.«

Eine Stickstoffbestimmung des Phenyljodnitrats nach der volumetrischen Methode ergab 8.4 statt 8.5 pCt. Stickstoff.

2. *Jodobenzol.*

a) Umwandlung des Jodobenzols in salzsaures Jodosobenzol. Versetzt man eine wässrige Lösung von Jodobenzol mit Salzsäure, so fällt sofort salzsaures Jodosobenzol aus und es entwickelt sich Chlor. Das Jodobenzol verhält sich in dieser Hinsicht vollständig analog wie das Mangansuperoxyd, wie sich dieses mit Salzsäure nach der Gleichung:

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

umsetzt, so reagirt jenes nach der Gleichung:

$$C_6H_5JO_2 + 4\,HCl = C_6H_5JCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Da die Umsetzung des Jodobenzols mit Salzsäure quantitativ verläuft, so konnte darauf die Titration der Jodoverbindungen begründet werden. Zum Zweck der quantitativen Bestimmung von Jodoverbindungen löse man Jodkalium in wenig Wasser auf, füge nicht zu wenig Eisessig und etwas rauchende Salzsäure hinzu und trage in dieses Gemisch das kurze Wägeröhrchen mit der zu bestimmenden abgewogenen Substanz ein. Durch Umrühren und Erwärmen der Lösung wird das Jodobenzol unter Abgabe seiner beiden Sauerstoffatome, die 4 Aequivalente Jod freimachen, in Jodbenzol übergeführt.

Durch eine ganze Reihe von Titrationen ist bewiesen worden, dass ebensowohl die Jodo- als auch die Jodosoverbindungen, wenn sie in Jodkaliumlösungen bei Anwesenheit von Eisessig, Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure umgesetzt werden, eine dem Sauerstoff äquivalente Menge Jod abscheiden.

Bezeichnet man mit s das Gewicht des zu titrirenden Körpers, mit c die Zahl der Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normal-unterschwefligsauren Natronlösung, die beim Titriren des Jodes gefunden wird, so berechnet sich der Sauerstoffprocentgehalt der Jodo- und Jodosoverbindungen nach der Gleichung:

$$O\ pCt. = \frac{c \cdot 0.8 \cdot 100}{1000 \cdot s} = 0.08\ \frac{c}{s}.$$

Es sei noch bemerkt, dass man bei diesen Titrationen keinen Indicator nöthig hat; man lasse die unterschwefligsaure Natronlösung so lange hinzutröpfeln, bis die Jodlösung vollständig entfärbt ist. Wird Jod von den durch Reduction der Sauerstoffverbindungen entstehenden Jodiden in Lösung gehalten, was immer dann der Fall ist, wenn man mit Hülfe von Salz- oder Schwefelsäure arbeitet, so hat man beim Titriren so lange umzurühren und zu erwärmen, bis jene Körper das gelöste Jod vollständig abgegeben haben.

b) Behandlung des Jodobenzols mit Wasserstoffsuperoxyd. Trifft Jodobenzol mit Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so verwandelt es sich unter Sauerstoffentwicklung in Jodbenzol; es wird also durch das Wasserstoffsuperoxyd total reducirt. Löst man das Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig auf und führt in eine solche Lösung eine nicht zu geringe Menge festes Jodobenzol ein, so vermag man in dem stark aufperlenden Gas einen glimmenden Spahn zu entzünden. In dem vorstehenden Falle verhält sich das Jodobenzol bei seiner Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd nicht wie Braunstein; dieser übt bekanntlich eine sogenannte Contactwirkung aus und zerlegt Wasserstoffsuperoxyd auch in Eisessiglösung nach der Gleichung:

$$MnO_2 + H_2O_2 = MnO_2 + H_2O + O.$$

Nach der Reaction vermag man in dem vom Braunstein abfiltrirten Eisessig nicht die Spur einer Manganverbindung nachzuweisen. — Jodobenzol dagegen setzt sich mit Wasserstoffsuperoxyd doppelt um nach der Gleichung:

$$C_6H_5JO_2 + 2O_2H_2 = C_6H_5J + 2H_2O + 4O.$$

c) Verhalten des Jodobenzols gegen Chromsäure. Versetzt man eine kalte wässrige Lösung von Jodobenzol mit einer wässrigen Chromsäurelösung, so tritt scheinbar keine Umsetzung ein: beim Erhitzen dieses Gemisches wird die Lösung trübe und es entwickelt sich dabei ein starker Geruch nach Jodbenzol. Trägt man festes Jodobenzol in eine wässerige Chromsäurelösung und erhitzt dieselbe zum Kochen, so scheidet sich sofort öliges Jodbenzol ab. — Ganz anders verhält sich eine Eisessiglösung des Jodobenzols; fügt man zu dieser Eisessig- Chromsäurelösung hinzu, so fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der beim Trocknen nicht roth wird. Diese Substanz explodirt bei 73° mit schwachem Knall; ob sie mit dem Phenyljodmonochromat identisch ist, konnte bis jetzt noch nicht festgestellt werden.

3. m-Nitrophenyljodidchlorid, m-Nitrojodoso- und m-Nitrojodobenzol.

a) *m*-Nitrophenyljodidchlorid, $C_6H_4(NO_2)JCl_2$, wurde in der Weise dargestellt, dass m-Nitrojodbenzol in Chloroform aufge-

löst und in die Lösung Chlor eingeleitet wurde. Bei Sommerwärme hat man die Lösung mit einer Kältemischung zu umgeben, damit das Chlorid zur Ausscheidung gelangt.

m-Nitrophenyljodidchlorid krystallisirt in grossen schönen, gelben Plättchen; sein Zersetzungspunkt liegt bei ungefähr 100—102°; bei dieser Temperatur zerfällt es unter starkem Aufschäumen.

Beim Titriren des durch das Chlor dieser Substanz ausgeschiedenen Jods wurden 21.8 pCt statt 22.19 pCt Chlor aufgefunden.

Geeignete Lösungsmittel für das *m*-Nitrophenyljodidchlorid sind Chloroform, Benzol und Aether; aus Benzollösung scheidet es sich in Form von Plättchen, Prismen, oder auch sechseckigen Tafeln aus; beim Auflösen in Eisessig und Alkohol tritt Zersetzung ein, wobei der Alkohol in Aldehyd übergeführt wird.

b) *m*-Nitrojodosobenzol, $C_6H_4(NO_2)JO$), entsteht schon nach kurzer Zeit aus Nitrophenyljodidchlorid, wenn man dasselbe mit verdünnter Natronlauge behandelt. Es ist von gelblicher Farbe und hat den Geruch der Jodosoverbindungen. In Chloroform, Aether, Petroläther, Benzol ist dasselbe, wie die Jodosoverbindungen überhaupt, fast unlöslich; Eisessig dagegen löst es schon in der Kälte unter Bildung eines Acetates mit Leichtigkeit auf; wird diese Lösung nicht klar, so ist etwas *m*-Nitrojodobenzol vorhanden, von dem abzufiltriren ist. *m*-Nitrojodosobenzol zersetzt sich bei 190—195° ohne Knall, bei 180° fängt es bereits an zusammenzusintern.

Bei der Titration dieser Verbindung wurden 5.94 pCt. Sauerstoff gefunden, berechnet wurden 6.0 pCt.

m-Nitrojodosobenzol-acetat, $C_6H_4(NO_2).J(O_2C_2H_3)_2$, krystallisirt in fast farblosen, nur äusserst schwach gelblich gefärbten Säulen mit wohl ausgebildeten Endflächen; es schmilzt unzersetzt bei 150—155°, fängt aber schon bei 148° an weich zu werden. Löst man dasselbe in Alkohol auf, so reagirt eine solche Lösung stark sauer. Beim Titriren dieses Acetates wurden 4.06 statt 4.36 pCt. Sauerstoff gefunden.

m-Nitrojodosobenzolmonochromat. $C_6H_4(NO_2).J:O_4Cr$, bildet ein fein krystallinisches, fast amorph erscheinendes rothes Pulver, das bei 95° mit schwachem Knall explodirt. Man gewinnt diese Verbindung, indem man eine Eisessiglösung von *m*-Nitrojodosobenzol mit Eisessig-Chromsäure versetzt; sobald man einen Ueberschuss von Chromsäure giebt, löst sich der orangefarbige Niederschlag wieder auf, derselbe kommt aber auch hier wieder zum Vorschein, wenn man zu der nunmehr sehr dunkel gewordenen Lösung eine grössere Menge der Jodosolösung hinzufügt. Der gefällte Körper lässt sich mit Hülfe von Papierfiltern abfiltriren und trocknen und nimmt dabei eine schöne rothe Farbe an. Beim Titriren giebt das *m*-Nitrophenyljodmono-

chromat 5 Aequivalente Sauerstoff ab; es wurden gefunden 11.04, berechnet 10.9 pCt. Sauerstoff.

c) *m*-Nitrojodobenzol, $C_6H_4(NO_2)(JO_2)$. Kocht man *m*-Nitrojodosobenzol mit Wasser, so liefert es *m*-Nitrojodo- und *m*-Nitrojodbenzol; ersteres löst sich in dem heissen Wasser auf, letzteres dagegen destillirt zum Theil mit den Wasserdämpfen über, der andere Theil findet sich im geschmolzenen Zustande vor und wird durch die Wasserdämpfe an die Oberfläche des Wassers gerissen. Durch Filtriren durch ein mit Wasser genässtes Filter lässt sich die Jodo- von der Jodverbindung vollständig trennen, da letztere auf dem Filter zurückgehalten wird. Das *m*-Nitrojodobenzol krystallisirt aus dem gelblich erscheinenden wässrigen Filtrat in schmalen, dünnen, fast farblosen Lamellen, die, mit blossem Auge betrachtet, wie weiche Nadeln aussehen. Ausser dem Wasser ist auch kochender Eisessig ein gutes Lösungsmittel für diese Verbindung; aus Chloroform, Aether, Alkohol, Benzol, Petroläther kann sie indessen nicht umkrystallisirt werden.

Das *m*-Nitrojodobenzol explodirt bei 215° mit ziemlich starkem Knall. Beim Titriren dieser Substanz wurden 11.17 statt 11.39 pCt. Sauerstoff gefunden.

Freiburg i. B., den 27. Mai 1893.

252. Joh. Pinnow und G. Pistor: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylanilin.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem II. chem. Univ.-Laboratorium, Berlin.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

Im letzten Hefte der Berichte findet sich eine Abhandlung von R. Möhlau und E. Fritzsche »Ueber eine neue Bildungsweise von Acridinfarbstoffen«, in welcher die Reaction zwischen Nitrosodimethylanilin, Dimethylanilin und Salzsäure einer eingehenden Betrachtung unterzogen ist und sich die Bemerkung findet, dass die erwähnte Reaction bei Gegenwart von Paraformaldehyd glatter verlaufe. Es ist die Fortsetzung dieser Arbeit nach mehreren Richtungen hin in Aussicht gestellt.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns nun mit der Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylanilin. Erhitzt man fein gepulvertes Nitrosodimethylanilin (1 Theil) mit 40 pCt. Fomaldehydlösung (2 Theile) auf dem Wasserbade, so tritt eine heftige Reaction ein; man entfernt vom Wasserbade, bis dieselbe nachgelassen, und erwärmt dann weiter bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Die Masse hat sich blauroth gefärbt, und feine gelbe Kryställchen haben

sich abgeschieden. Um diese völlig niederzuschlagen, wird Wasser zugesetzt; dann werden dieselben abgesaugt, mit mässig verdünntem Essig gewaschen, in Chloroform gelöst, mit Alkohol gefällt und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Es wurden so braune, stahlblauglänzende Prismen vom Schmp. 243° (uncorr.) erhalten. Analyse und Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult (mit Naphtalin als Lösungsmittel) wiesen hin auf die Formel $C_{16}H_{20}N_4O$:

Analyse: Ber. Procente: C 67.60, H 7.04, N 19.72.
Gef. » » 67.90, » 7.26, » 20.07.
Moleculargrösse: Ber. 284.
Gef. 295.

Der Körper gab beim Kochen mit Zinn und Salzsäure *p*-Amidodimethylanilin, das durch die Methylenblaureaction gekennzeichnet wurde. Es lag demnach das von Schraube[1]) bereits aus Nitrosodimethylanilin durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Kali gewonnene Tetramethyldiamidoazoxybenzol vor. Mit diesem stimmte denn auch der Körper in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen überein. Auch gab er beim Kochen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub das Tetramethyldiamidoazobenzol, das sich in Salzsäure mit rother, in Eisessig mit smaragdgrüner Farbe löste. Einen Schmelzpunkt giebt Schraube von seinem Körper nicht an.

Die vom Tetramethyldiamidoazoxybenzol abgesaugte Lösung wurde, um die grösste Menge der Schmieren von anderen Körpern zu trennen, fractionirt mit Kochsalz gefällt, dann mit Natron gefällt, und die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ausgeäthert. Die einzelnen Portionen wurden aus mässig heissem Wasser wiederholt umkrystallisirt. Die Substanz schied sich in silberglänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 108° aus, die, wenn feucht, oder gar unrein, an der Luft leicht verharzen. Der Körper war leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Chloroform, Aether, Benzol und Eisessig, mässig löslich in heissem, schwerer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. In Säuren löste sich die Substanz auf und fiel auf Zusatz von Kali wieder aus. Die Nitrosoreaction wurde nicht mehr beobachtet. Die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult (mit Naphtalin als Lösungsmittel) verlangten die Formel $C_9H_{12}N_2O$.

Analyse: Ber. Proc.: C 65.85, H 7.32, N 17.07.
Gef.[2]) » I. » 66.48, » 7.52, » 17.39.
» » » 65.80, 66.30, 65.77, » 7.63, 7.48, 7.52, » 17.54, 16.92.
Moleculargewichtsbestimmung: Ber. 164. Gef. 164.

[1]) Diese Berichte 8, 619.

[2]) Die Base wurde anfangs durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, und ist die unter I. angegebene Analyse mit solcher Substanz angestellt.

Die Analyse eines Quecksilberdoppelsalzes, lange Nadeln vom Schmp. 171° (uncorr.) ergab 42.57 pCt. Hg statt 42.39 pCt., berechnet für $C_9H_{12}N_2O, HCl, HgCl_2$.

Gold- und Platinverbindung liessen sich nicht umkrystallisiren.

Auch nach der Untersuchung des Pikrates (Schmp. 188° uncorr). lag eine einsäurige Base vor.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_2O, C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: C 45.80 H 3.81.

Gef. » » 45.85 » 4.14.

Beim Kochen mit Säuren wurde Ameisensäure abgespalten, die in einer Vorlage aufgefangen und durch ihre Reactionen mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid bezw. Oxyd nachgewiesen werden konnte. In der Säurelösung fand sich *p*-Amidodimethylanilin vor; Siedetemperatur 253° (uncorr.), Methylenblaureaction und Analyse (N Ber. 20.59, Gef. 20.20 pCt.) charakterisirten dasselbe. Die gleiche Spaltung bewirkten Alkalien.

Die untersuchte Substanz ist demnach das Formylderivat des *p*-Amidodimethylanilins und folgende Gleichungen stellen den Verlauf der Reaction dar:

I. $2NOC_6H_4N(CH_3)_3 + CH_2O = HCOOH + O(NC_6H_4N(CH_3)_2)_2$.

II. $2NOC_6H_4N(CH_3)_2 + 3CH_2O = CO_2 + H_2O + 2HCONHC_6H_4N(CH_3)_2$.

Die Beschreibung einiger Derivate behalten wir uns für eine spätere Mittheilung vor, in der über die weitere Ausdehnung dieser Arbeit berichtet werden soll.

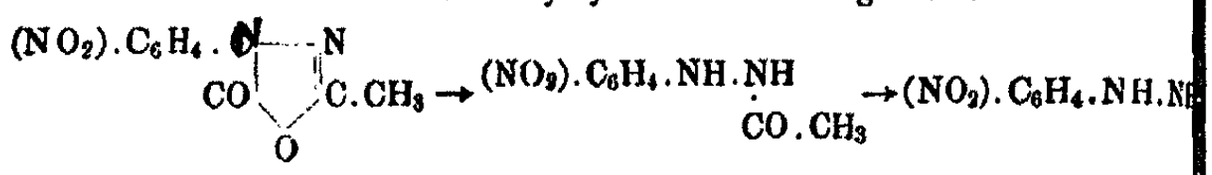
253. Martin Freund und Hermann Haase: Ueber *p*-Nitrophenylmethyloxybiazolon und einige seiner Umsetzungsproducte [1]).

(Eingegangen am 2. Juni.)

Während das Phenylhydrazin so wie diejenigen seiner Derivate, in denen eines oder zwei der am Stickstoff hängenden Wasserstoffatome substituirt sind, bei der Einwirkung von Salpetersäure unbeständige Producte liefern, gelingt die Nitrirung glatt bei Verbindungen, welche am Stickstoff keinen freien Wasserstoff mehr enthalten [2]).

[1]) Vergl. Hermann Haase, über *p*-Nitrophenylmethyloxybiazolon, Inaug.-Diss., Rostock. [2]) Michael, diese Berichte 19, 1386.

Solche Substanzen sind die von Freund und Goldsmith[1]) entdeckten Phenyloxybiazolone, welche quantitativ bei der Behandlung von Säurederivaten des Phenylhydrazins mit Phosgen entstehen.

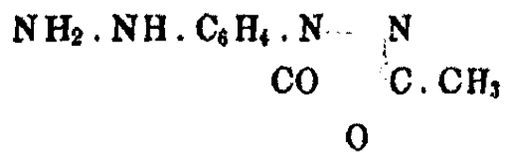


Das Phenylmethyloxybiazolon liefert ein Mono- und ein Dinitroderivat, von denen wir das erstere etwas näher untersucht haben. Es enthält die Nitrogruppe in Parastellung und liefert bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge unter Wasseraufnahme und Kohlensäureabspaltung Acetyl-*p*-nitrophenylhydrazin, welches beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure in *p*-Nitrophenylhydrazin übergeht.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure verwandelt sich das *p*-Nitrophenylmethyloxybiazolon glatt in die entsprechende Amidoverbindung, welche durch Darstellung einer Anzahl von Derivaten charakterisirt worden ist. Durch Aufspaltung entsteht daraus das *p*-Amidoacetylphenylhydrazin,

$$(NH_2).C_6H_4.NH.NH.COCH_3,$$

während durch Diazotiren und nachherige Reduction das Chlorhydrat des *p*-Hydrazidophenylmethyloxybiazolons,



gebildet wird.

p-Nitrophenylmethyloxybiazolon, $C_9H_7N_3O_4$.

Das nach der Vorschrift von Freund und Goldsmith hergestellte Biazolon wurde in gut gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen, und der beim Eingiessen in Wasser entstehende Niederschlag wiederholt aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so schwach gelbliche, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 124°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Salzsäure. Die Paraverbindung ist das einzige Product der Nitrirung.

Analyse: Ber. für $C_9H_7N_3O_4$.

Procente: C 48.87, H 3.17, N 19.00.

Gef. » » 48.63, » 3.17, » 19.68, 19.06.

Acetyl-*p*-nitrophenylhydrazin, $C_8H_9N_3O_3$.

Wird das Nitrobiazolon in kalte concentrirte alkoholische Kalilauge eingetragen, so entsteht eine blutrothe Lösung, welche nach

[1]) Diese Berichte 21, 1240 und 2456.

einigen Stunden oder bald bei schwachem Erwärmen zu einem intensiv gefärbten Krystallbrei gesteht. Uebergiesst man diese Krystalle mit verdünnter Salzsäure, so lösen sie sich unter Kohlensäureentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sich schöne goldgelbe Nadeln abscheiden; dieselben wurden, aus Alkohol umkrystallisirt, der Analyse unterworfen.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_3$.

Procente: C 49.23, H 4.62, N 21.54.
Gef. » » 49.63, » 4.88, » 21.67.

Der Körper bildet goldgelbe, in Wasser, Alkohol und Eisessig lösliche Nadeln, welche bei 205° schmelzen und saure Eigenschaften besitzen [1]). An welcher Stelle der Eintritt des Metalls bei der Salzbildung erfolgt, ist bisher nicht näher untersucht worden.

p-Nitrophenylhydrazin, $C_9H_7N_3O_2$.

1 g des eben beschriebenen Acetyl-*p*-Nitrophenylhydrazids wurde in ca. 50 ccm Wasser gelöst und mit 1 g concentrirter Salzsäure eine halbe Stunde im Wasserbade digerirt, bis beim Erkalten keine Krystalle sich mehr ausschieden. Auf Zusatz von Natriumacetat zum Filtrat fiel ein rother Niederschlag, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, Nadeln vom Schmelzpunkt 157° ergab. Letztere sind identisch mit dem unterdessen auch von Purgotti [2]) nach E. Fischer's Methode bereiteten *p*-Nitrophenylhydrazin, wodurch das Nitrophenylmethyloxybiazolon als Paraverbindung charakterisirt ist.

Analyse: Ber. für $C_9H_7N_3O_2$.

Procente: N 27.45.
Gef. » » 27.78.

Dinitrophenylmethyloxybiazolon, $C_6H_3.(NO_2)_2.C_3H_3N_2O_2$.

5 g Phenylmethyloxybiazolon wurden unter Kühlung in 25 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und allmählich mit 25 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Die Mischung wurde eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann auf Eis gegossen und der Niederschlag aus (50 pCt.) Alkohol krystallisirt.

Der Dinitrokörper schmilzt bei 127° und ist in allen seinen Eigenschaften der Mononitroverbindung ausserordentlich ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_4O_6$.

Procente: C 40.6, H 2.26, N 21.05.
Gef. » » 40.95, » 2.26, » 21.46.

Versuche durch Einwirkung von Alkali Hydrazin abzuspalten, waren weder bei der Mono- noch bei der Dinitroverbindung von Erfolg begleitet. Wie zu erwarten, trat völlige Zersetzung ein.

[1]) Vergl, auch Kleemann, diese Berichte 19, 336.
[2]) Diese Berichte 25, Ref. 119.

p-Amidophenylmethyloxybiazolon, $(NH_2)C_6H_4 . C_3H_3N_2O_2$.

25 g des Nitrobiazolons wurden mit 125 g concentrirter Salzsäure und 20 g Zinn auf dem Wasserbad erwärmt. Die nach Beendigung der bald eintretenden, stürmischen Reaction erhaltene, fast klare, gelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei gesteht, wurde mit etwa dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt, filtrirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Die aus dem Filtrat durch Natronacetat abgeschiedene Base wird durch Krystallisation aus heissem Wasser oder Alkohol in farblosen, bei 125° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Ausbeute schwankt zwischen 40—60 pCt.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3O_2$.

Procente: C 56.54, H 4.71, N 21.99.

Gef. » » 56.03, 56.29, » 4.64, 4.64, » 21.60, 22.06.

Bei der Darstellung der Base entsteht als Nebenproduct das Chlorhydrat des *p*-Phenylendiamins, welches sowohl durch die Analyse wie durch seine Reactionen identificirt wurde. Die Hoffnung, die Amidophenylgruppe durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Carboxyl verwandeln zu können, hat sich nicht erfüllt; es wurde lediglich Chinon gebildet.

Chlorhydrat, $C_9H_9N_3O_2 . HCl$, erhalten durch Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base, bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 220°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_3O_2Cl$.

Procente: C 47.47, H 4.39, N 18.46, Cl 15.60.

Gef. » » 47.77, » 4.67, » 18.62, » 15.33.

Das Platinsalz, $(C_9H_9N_3O_2 . HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus der concentrirten, wässrigen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Platinchlorid und etwas Alkohol in goldgelben Prismen, welche bei der Siedetemperatur der Schwefelsäure noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_9H_9N_3O_2 . HCl)_2 . PtCl_4$.

Procente: Pt 24.56.

Gef. » » 24.68.

Das Sulfat, $(C_9H_9N_3O_2)_2H_2SO_4$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Base nach Zusatz von Schwefelsäure in Nadeln ab, die aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 250° sich zersetzen.

Analyse: Ber. für $(C_9H_9N_3O_2)_2H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 20.42.

Gef. » » 20.36.

Das Nitrat, $C_9H_9N_3O_2 . HNO_3$, wird aus der alkoholischen, mit Salpetersäure versetzten Lösung der Base mittels Aether ausgefällt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Derbe, prismatische, in Wasser leicht lösliche Krystalle, Schmelzpunkt 180°.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3O_2.HNO_3$.

Procente: C 42.52, H 3.94, N 22.05.
Gef. » » 42.95, » 4.15, » 21.75.

Das **Oxalat**, $(C_9H_9N_3O_2)_2.(COOH)_2$, durch Neutralisation in wässriger Lösung bereitet, bildet zu Rosetten vereinigte Nädelchen.

Analyse: Ber. für $(C_9H_9N_3O_2)_2.(COOH)_2$.

Procente: C 50.85, H 4.24, N 17.69.
Gef. » » 51.05, » 4.31, » 17.74.

Acetylverbindung, $CH_3.CO.NH.C_6H_4.C_3H_3N_2O_2$. Das beim Uebergiessen der Base mit Essigsäureanhydrid entstehende Product krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 194°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O_3$.

Procente: C 56.65, H 4.72, N 18.03.
Gef. » » 57.04, » 4.79, » 18.14.

Die **Benzoylverbindung**, $C_7H_5O.NH.C_6H_4.(C_3H_3N_2O_2)$, wurde aus einer Benzollösung der Base mittels Benzoylchlorid dargestellt, indem der entstandene Niederschlag erst mit Wasser behandelt und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Farblose Täfelchen vom Schmelzpunkt 207—208°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_3$.

Procente: C 65.08, H 4.41.
Gef. » » 65.02, » 4.27.

Sym. Di-*p*-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid,
$CS(NH.C_6H_4.[C_3H_3N_2O_2])_2$.

Dieser Harnstoff entsteht bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die alkoholische Lösung der Base bei Gegenwart von Kalihydrat; er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser Eisessig sehr schwer löslich und bildet etwas gelbliche, bei 208° schmelzende Blättchen.

Analyse: $C_{19}H_{16}N_6O_4S$.

Procente: C 53.77, H 3.77, S 7.54.
Gef. » » 53.14, » 3.89, » 7.76.

Mono-*p*-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid,
$NH_2.CS.NH.C_6H_4.(C_3H_3N_2O_2)$.

Der Körper scheidet sich bei längerem Kochen des Chlorhydrats der Base mit Rhodanammon in wässriger Lösung aus und bildet, aus Alkohol krystallisirt, bei 203° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_4O_2S$.

Procente: C 48.00, H 4.00
Gef. » » 47.96, » 4.21.

Mono-*p*-phenylmethyloxybiazoloncarbamid,

$NH_2.CO.NH.C_6H_4(C_3H_3N_2O_2)$,

wurde aus dem Chlorhydrat der Base und Kaliumcyanat durch Eindampfen und Krystallisation des Rückstandes aus Alkohol bereitet. Schmp. 193°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_4O_3$.

Proc.: C 51.28, H 4.27.

Gef. » » 50.91, » 4.28.

Sym. Di-*p*-phenylmethyloxybiazoloncarbamid,

$CO[NH.C_6H_4(C_3H_3N_2O_2)]_2$.

Auf Zusatz von Phosgen zur Lösung der Base in Benzol entsteht ein Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit angesäuertem Wasser aus Eisessig krystallisirt. Schmp. 290°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{16}N_6O_5$.

Proc.: C 55.88, H 3.92.

Gef. » » 55.50, » 3.93.

Sym. Monophenyl-mono-*p*-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid,

$C_6H_5NH.CS.NH.C_6H_4(C_3H_3N_2O_2)$,

entsteht aus der Base und Phenylsenföl und schmilzt bei 170°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_2S$.

Proc.: C 58.9, H 4.29, N 17.18.

Gef. » » 59.37, » 4.33, » 16.96.

p-Amidoacetylphenylhydrazin,

$NH_2.C_6H_4.NH.NH.CO\,CH_3$.

Die Zerlegung des Amidophenylmethyloxybiazolons wird leicht bewirkt, indem man eine Lösung von 5 g Base in 150 ccm Wasser einige Minuten mit 12 g Barythydrat, gelöst in 50 ccm Wasser, kocht, das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure ausfällt und das Filtrat eindampft. Doch müssen alle Operationen unter Ausschluss der Luft vorgenommen werden. Der Rückstand krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 146° schmelzenden Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O$.

Proc.: C 58.18, H 6.67, N 25.45.

Gef. » » 58.22, » 6.80, » 25.08.

Versuche zur Eliminirung der Acetylgruppe waren ohne Erfolg.

p-Acetylamidoacetylphenylhydrazin,

$C_2H_3O.NH.C_6H_4.NH.NH.CO.CH_3$.

Die eben beschriebene Verbindung reagirt heftig mit Essigsäureanhydrid und giebt ein Product, welches aus einer Mischung von

Alkohol und wenig Eisessig in bräunlichen, bei 221° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_2$.

Proc.: C 57.97, H 6.28, N 20.29.
Gef. » » 57.95, » 6.35, » 20.48.

p-Hydrazidophenylmethyloxybiazolonchlorhydrat,
$HCl . NH_2 . NH . C_6H_4 . (C_3H_3N_2O_2)$.

Eine Lösung von 3 g Amidobiazolon in 25 g Wasser und 2 g 20procentiger Salzsäure wurde unter Kühlung mit 2 g Natriumnitrit diazotirt und darauf in eine concentrirte Lösung von Natriumsulfit eingetragen. Ohne Rücksicht auf die entstandene orangerothe Fällung wurde nach Zusatz von Zinkstaub und Essigsäure erwärmt, bis sich der Niederschlag gelöst hatte und die Flüssigkeit fast farblos geworden war. Als letztere nun mit dem halben Volumen conc. Salzsäure erwärmt wurde, schied sich das Hydrazinchlorhydrat beim Erkalten krystallinisch ab. Durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt, bildet es farblose Blättchen vom Schmp. 220°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_4O_2Cl$.

Proc.: C 44.54, H 4.54, N 23.09.
Gef. » » 44.64, » 4.70, » 23.00.

254. Alfred Salomon: Ueber Oxazoline und Thiazoline und eine neue Darstellungsweise der letzteren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

Die in der folgenden Arbeit beschriebenen Versuche, welche zu neuen Oxazolinen und im weiteren Verlauf zu einer neuen Darstellungsweise der Thiazoline führen, bilden eine Fortsetzung der von Gabriel und seinen Schülern Heymann, Elfeldt und Hirsch über die Darstellung von Oxazolinen veröffentlichten Untersuchungen[1]).

Der näheren Prüfung wurde zunächst die Einwirkung von β-Bromäthylamin und β-Brompropylamin auf *o*- und *p*-Toluylchlorid unterzogen. Die hierbei gewonnenen Acidylderivate liessen sich sämmtlich in Oxazoline überführen.

[1]) Diese Berichte **22**, 2220; **23**, 157, 969 und 2493; **24**, 3213 und 3218. Vergl. auch ebend. **25**, 2385.

I.

A) o-Toluylderivate.

1. **Bromäthyl-*o*-toluylamid**, $CH_2Br.CH_2.NH.CO.C_6H_4CH_3$.

Man schüttelt 1 Molekül (6.6 g) Bromäthylaminbromhydrat, 2 Moleküle (3.5 g) 70 procentigen Natriumhydrats (in etwa $^1/_5$ Normal-Lösung) und 1 Molekül (5 g) *o*-Toluylchlorid unter Kühlung. Das sich abscheidende feste Product wird zerkleinert, zur Entfernung des etwa überschüssigen Chlorids mit Alkali in der Kälte digerirt und aus Ligroïn umkrystallisirt, wobei weisse glänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 70—71° erhalten werden. Die Ausbeute betrug etwa 60 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NOBr$.

Procente: N 5.79, Br. 33.05.
Gef. » » 5.83, » 33.00.

Die Verbindung ist nicht sehr beständig, sie geht bald über in das Bromhydrat eines Oxazolins. Letzteres bereitet man zweckmässiger, indem man Bromäthyl-*o*-toluylamid schnell in wenig heissem Wasser löst und mit überschüssigem Alkali versetzt; es fällt dann das freie

μ-*o*-Tolyloxazolin, $\begin{matrix} CH_2.O \\ \cdot \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_4CH_3$

als farbloses Oel aus. Dasselbe wird mit Wasserdampf übergetrieben, dem Destillat mit Aether entzogen und fraktionirt. Sdp. 254—255° (Bar. 755.5 mm). Die Ausbeute betrug 50 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO$.

Procente: C 74.53, H 6.83, N 8,70.
Gef. » » 74.25, » 7.06, » 8.66.

Das Pikrat der Base bildet gelbe Nadeln, im Schmp. 144° bis 145°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 14.36.
Gef. » » 14.79.

Das Chloroplatinat ist ein orangefarbenes Krystallpulver, das bei 188—189° unter Zersetzung schmilzt:

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 26,54.
Gef. » » 26.69.

Beim Eindampfen mit Säuren erleidet das vorliegende Oxazolin (ähnlich den früher beschriebenen) eine Zersetzung, deren Verlauf von der Menge der vorhandenen Säure abhängt.

Bei Anwendung einer äquimolecularen Menge von Säure entsteht unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser das Amidoäthyl-*o*-toluylat,

$NH_2CH_2.CH_2O.CO.C_6H_4CH_3$, während durch überschüssige Bromwasserstoffsäure das Bromäthyl-*o*-toluylamid zurückerhalten wird.

Das bromwasserstoffsaure Salz des Amidoäthyl-*o*-toluylates erhält man besser durch Eindampfen des Bromäthyl-*o*-toluylamids mit Wasser, bis der Geruch des Oxazolins verschwunden und der Geschmack statt des beissenden ein salziger geworden ist. Das Salz schiesst aus Amylalkohol in farblosen wasserlöslichen Täfelchen vom Schmp. 155—156° an.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}NO_2Br$.

Procente: Br 30.77.
Gef. » » 31.16.

Die freie Base fällt auf Zusatz von starker Natronlauge zu einer Lösung des Bromhydrats als farbloses Oel.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 187—188°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 13.73.
Gef. » » 13.86.

Beim Eindampfen des *o*-Tolyloxazolins mit überschüssiger Salzsäure ($d = 1.19$) auf dem Wasserbade gelangt man zum

Chloräthyl-*o*-toluylamid, $ClC_2H_4.NH.CO.C_7H_7$.

Den zurückbleibenden, bald erstarrenden Syrup verrieb man mit kaltem Wasser, wobei 0.2 g eines weissen Pulvers ungelöst blieben. Aus Ligroïn fiel es in weissen Nadeln (Schmp. 72—73°), jedoch in so spärlicher Menge, dass eine Halogenbestimmung nicht ausgeführt werden konnte. Da der Körper chlorhaltig war und ohne Schwierigkeit in das *o*-Tolyloxazolin überführt werden konnte, so ist er ohne Zweifel das Chloräthyl-*o*-toluylamid.

2. β-Brompropyl-*o*-toluylamid, $CH_3.CHBr.CH_2NH.CO.C_7H_7$, analog der Bromäthyl-Verbindung bereitet, schiesst aus Benzol, Ligroïn in farblosen Nadeln vom Schmp. 85—86° an. Die Ausbeute betrug 68 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}NOBr$.

Procente: N 5.47, Br 31.25.
Gef. » » 5.94, » 30.93.

Durch Kochen des Amids mit Alkali erhält man

β-Methyl-(μ-)*o*-Tolyloxazolin, $\begin{matrix} CH_3.CH.O \\ \cdot \\ CH_2.N \end{matrix} C.C_6H_4CH_3$.

Zweckmässiger verfährt man zur Darstellung dieser Base wie folgt: Eine alkoholische Lösung des β-Brompropyl-*o*-toluylamids wird mit der berechneten Menge (1 Molekül) alkoholischen Kalis auf dem Wasserbade kurze Zeit gekocht. Auf Zusatz von Wasser scheidet

sich die Base als farbloses Oel ab, welches wie das *o*-Tolyloxazolin (s. o.) gereinigt wird. Sdp. 257 bis 258° (763 mm Barometerstand). Die Ausbeute: 65 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO$.

Procente: C 75.43, H 7.43, N 8.00.

Gef. » » 75.68, » 7.64, » 8.29.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 128—129°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 13.86.

Gef. » » 13.95.

Das Chloroplatinat bildet rhombische Blättchen vom Schmp. 180—181°.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 25.56.

Gef. » » 25.70.

Das Bichromat ist ein orangefarbenes Oel, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt.

Durch Eindampfen einer wässrigen Lösung des β-Brompropyl-*o*-toluylamids erhält man das Bromhydrat des β-Amidopropyl-*o*-toluylates, $(NH_2.CH_2.CH(CH_3)OCOC_7H_7)HBr$; es krystallisirt aus Benzol in weissen wasserlöslichen Nadeln vom Schmp. 139° bis 140°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}NO_2Br$.

Procente: Br. 29.19.

Gef. » » 29.05.

Die freie Base ist leicht in Wasser, wenig in starker Alkalilauge löslich.

Ihr Pikrat bildet gelbe Blättchen, vom Schmp. 191—192°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 13.27.

Gef. » » 13.21.

Das Chloroplatinat (Blättchen), schmilzt bei 213—214° unter Zersetzung.

Beim Eindampfen des Methyl-*o*-tolyloxazolins mit überschüssiger Salzsäure ($d = 1.19$) hinterbleibt eine sehr schwer erstarrende Masse; sie hinterlässt beim Verreiben mit kaltem Wasser β-Chlorpropyl-*o*-toluylamid, $CH_3CHCl.CH_2NH.CO.C_7H_7$, welches aus Ligroïn in weissen Nadeln vom Schmp. 84° anschiesst.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}NOCl$.

Procente: Cl 16.78.

Gef. » » 17.07.

B. p-Toluylderivate.

1. Bromäthyl-*p*-toluylamid, $CH_2Br.CH_2NH.CO.C_7H_7$.

Beim heftigen Durchschütteln der berechneten Mengen *p*-Toluylchlorid, Bromäthylaminbromhydrat und Natronlauge fiel nach etwa 5 Minuten eine schmierige Masse aus, die nur sehr langsam erstarrte und nach dem Trocknen und wiederholten Umkrystallisiren aus Benzol in weissen Blättchen vom Schmp. 128—129° anschoss:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NOBr$.

Procente:	N 5.79,	Br 33.05.
Gef. »	» 5.68,	» 33.38.

Die Verbindung ist sehr unbeständig. Bei längerem Stehen verschmiert sie und wird in kaltem Wasser immer leichter löslich. Sie lagert sich um in das Bromhydrat des

α-p-Tolyloxazolins.

Bequemer erhält man diese Base aus dem Bromäthyl-*p*-toluylamid nach dem bereits mehrfach beschriebenen Verfahren.

Die Ausbeute an Oxazolin wird erheblich besser, wenn man das Bromäthyl-*p*-toluylamid nicht erst in heissem Wasser löst, sondern sofort mit Natronlauge kocht und die freie Base mit Wasserdampf übertreibt. Das dabei übergegangene Oel erstarrt bald zu schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 66° und siedet bei 264—265° (Bar. 760.2 mm). Die Ausbeute betrug 75 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO$.

Procente:	C 74.53,	H 6.83,	N 8.70.
Gef. »	» 73.85,	» 7.17,	» 8.77.

Das Pikrat (gelbe Nadeln) schmilzt bei 187—188°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente:	N 14.36.
Gef. »	14.30.

Das Chloroplatinat bildet orangefarbene Nädelchen, die bei 185—186° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$.

Procente:	Pt 26.54.
Gef. »	» 26.81.

Beim Kochen einer Lösung des Bromhydrates dieser Base oder besser durch mehrmaliges Eindampfen des Bromäthyl-*p*-toluylamids mit Wasser erhält man das Bromhydrat des Amidoäthyl-*p*-toluylates, $(NH_2.C_2H_4.O.COC_7H_7)HBr$; letzteres krystallisirt aus Amylalkohol in flachen, rhombischen, wasserlöslichen Tafeln (Schmp. 167°).

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}NO_2Br$.

Procente:	Br 30.77.
Gef. »	» 31.06.

Die freie Base wird durch starkes Alkali ausgefällt.

Ihr Pikrat krystallisirt in gelben Nadeln, vom Schmp. 179 bis 180°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}NO_2$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 13.73.

Gef. » 13.69.

Durch Eindampfen des *p*-Tolyloxazolins mit rauchender Salzsäure erhält man geringe Mengen einer in kaltem Wasser unlöslichen Substanz, welche aus Ligroïn in weissen Nadeln vom Schmp. 121 bis 122° anschiesst, chlorhaltig ist und ihrem Verhalten zufolge Chloräthyl-*p*-toluylamid, $Cl.C_2H_4.NH.CO.C_7H_7$, darstellt.

2. β-Brompropyl-*p*-toluylamid.

Aus den berechneten Mengen *p*-Toluylchlorid, β-Brompropylaminbromhydrat und Natronlauge erhielt man nach sehr langem Schütteln und guter Kühlung ein schmieriges Product, das nie völlig erstarrte und äusserst unbeständig war. Selbst im Vacuum setzte sich das Amid in das Bromhydrat des β-Methyl-*p*-tolyloxazolins um. Beim Erwärmen des Rohproductes mit Ligroïn löste sich ein kleiner Theil. Der Rest schmolz und war nun in Ligroïn nicht oder doch sehr schwer löslich. Der in Lösung gegangene Theil (A) fiel beim Erkalten der Lösung in grossen Nadeln aus, die in Wasser unlöslich waren. Der andere Theil (B) konnte aus siedendem Benzol in kleinen, verfilzten Nädelchen erhalten werden, die in Wasser zerflossen.

Der Körper A begann bei 74° zu schmelzen, wurde aber dann fest und schmolz nun erst bei 157—158°. Er besteht der Analyse nach aus β-Brompropyl-*p*-toluylamid.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}NOBr$.

Procente: N 5.47

Gef. » 5.55

Der Körper B schmilzt sofort fast genau bei 157—158°. Er ist sehr leicht löslich in Wasser. Er scheint demnach das Bromhydrat des β-Methyl-(μ-)*p*-tolyloxazolins zu sein und beim Erhitzen des Amids zu entstehen. Ein strenger experimenteller Beweis konnte wegen der äusserst geringen Ausbeute leider nicht geführt werden.

β-Methyl-(μ-)*p*-tolyloxazolin.

Die Darstellung dieser Base aus dem β-Brompropyl-*p*-toluylamid geschieht nach dem bereits mehrfach beschriebenen Verfahren. Die Base ist ein bei 264—265° (754.0 mm Barom.) unzersetzt siedendes Oel und zeigt im Uebrigen die Eigenschaften der bereits beschriebenen Oxazoline.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO$.

Procente: C 75.43, H 7.43, N 8.00.

Gef. » 75.17, » 7.55, » 7.98.

Das **Pikrat** (gelbe Nadeln) schmilzt bei 182—183°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO, C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 13.86.

Gef. » 13.94.

Das **Platinat** bildet orangefarbene, flache Blättchen, die bei 183—184 unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 25.56.

Gef. 25.58.

Das Bichromat ist ein farbloses Oel, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt.

Das **β-Amidopropyl-p-toluylat**, dessen Brombydrat beim Eindampfen einer wässrigen Lösung des β-Brompropyl-p-toluylamid entsteht, wurde als **Pikrat** (gelbe Nadeln vom Schmp. 185—186°),

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2, C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 13.27.

Gef. 13.32.

und als **Chloroplatinat** (orangefarbenes Krystallpulver)

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 24.40.

Gef. 24.32.

charakterisirt.

Durch Eindampfen des Methyl-p-tolyloxazolins mit überschüssiger rauchender Salzsäure erhält man das

β-Chlorpropyl-p-toluylamid,

welches aus Ligroïn in weissen Nadeln krystallisirt und bei 77—78° unter vorangehendem Erweichen schmilzt:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}NOCl$.

Procente: Cl 16.78.

Gef. 16.72.

II.

Als ich Phosphorpentasulfid auf die Toluylverbindungen bromirter Amine einwirken liess, entstanden schwefelhaltige Körper, die sich als Thiazoline kennzeichneten. Es war damit eine neue und, wie die weitere Untersuchung lehrte, schnelle und ausgiebige Darstellungsweise der Thiazoline gegeben.

Bisher wurden die Thiazoline fast ausschliesslich durch längeres Kochen von Thiamiden mit Alkylenhalogeniden dargestellt.[1])

Ich erhielt diese Schwefelbasen nun durch direkte Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Acidylderivate bromirter Amine. Offen-

[1]) Gabriel und Heymann, diese Berichte 23, 157; 24, 785. Pinkus, ebend. 26, 1077.

bar sind sie aus den in erster Linie entstandenen Thiamiden hervorgegangen, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3 . CHBr \\ CH_2 . NH . CS . C_6H_4CH_3 \end{matrix} = HBr + \begin{matrix} CH_3 . CH . S \\ CH_2 . N \end{matrix} > C . C_7H_7.$$

1. Phosphorpentasulfid und β-Brompropyl-o-toluylamid.

Eine grössere Anzahl von Versuchen ergab, dass die folgenden Mengenverhältnisse zu der relativ besten Ausbeute an Thiazolin führen.

1 Molekül (5 g) β-Brompropyl-o-toluylamid wurden mit 1 Molekül (4,4 g) Phosphorpentasulfid innig gemengt und im Oelbade 2 Stunden auf 150° erhitzt. Die in der Kälte zu einer braunen, glasigen Masse erstarrende Schmelze wurde mit Wasser aufgekocht und von dem geringen Rückstand abfiltrirt. Nach dem Zusatz von überschüssiger Natronlauge fiel ein Oel aus, das mit Wasserdampf abgeblasen wurde. Aus dem Destillat liess sich das Oel mit Aether ausziehen und nach dem Verdunsten desselben destilliren. Sdp. 284—295° (753.5 mm Barometerstand). Das Oel erwies sich als schwefelhaltige Base. Der Geruch ist chinolinartig, aber doch verschieden von dem der Oxazoline; der Geschmack beissend und brennend. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nach den Analysen ist der Körper zweifellos β-Methyl-(μ-)o-tolylthiazolin.

Analyse: Ber. für $C_{12}N_{13}NS$.

Procente: C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » » 69.20. » 6.93. » 7.55.

Das Pikrat der Base bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NS$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: S 7.61.

Gef. » » 7.75.

Das soeben beschriebene Thiazolin ist nach dem alten Verfahren noch nicht dargestellt worden. Ich habe deshalb

2. Phosphorpentasulfid und Brompropylbenzamid

auf einander wirken lassen, um zu sehen, ob sich dasselbe Thiazolin bildet, welches Gabriel und Heymann [1]) durch Einwirkung von Propylenbromid auf Thiobenzamid gewonnen hatten, nämlich das

Methyl-μ-phenylthiazolin, $\begin{matrix} CH_3 . CH . S \\ CH_2 . N \end{matrix} > C . C_6H_5.$

Ich erhielt dieses Thiazolin auf dem unter 1) angegebenen Wege: Das Pikrat zeigte nach einmaligem Umkrystalliren den Schmelzpunkt 156—157°.

[1]) Diese Berichte 24. 783.

Das Chlorplatinat (Schmp. 179°) wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{11}SN)_2$, H_2PtCl_6.

Procente: Pt 25,45.

Gef. » » 25.74.

Das nach der älteren Vorschrift bereitete Pikrat dieses Thiazolins zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 154°.

Trotz dieser geringen Differenz im Schmelzpunkt, die voraussichtlich bei öfterem Umkrystallisiren verschwunden wäre, lässt sich die Identität der beiden Körper als höchst wahrscheinlich hinstellen.

3. Phosphorpentasulfid und β-Brompropyl-p-toluylamid

geben

β-Methyl-(μ-)p-tolylthiazolin,

welches ebenso wie die *o*-Base isolirt wurde. Ich erhielt es als ein schwach gelb gefärbtes Oel, das sich bei 294—295° (Bar. 757.5 mm) unzersetzt destilliren liess.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NS$.

Procente: C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » » 69.43, « 6.86. » 7.75.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NS$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: S 7.61.

Gef. » » 7.99.

Das Chloroplatinat schmilzt bei 175—176° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{13}NS)_2$, H_2PtCl_6.

Procente: Pt 24.52.

Gef. » » 24.62.

Das Bichromat ist ein rothes Oel, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt.

4. Phosphorpentasulfid und Bromäthyl-o-toluylamid bezw. Bromäthyl-p-toluylamid.

Das Reactionsprodukt ist das *o*-Tolylthiazolin bezw. *p*-Tolylthiazolin. Beide Körper sind bereits von Gabriel und Heymann[1]) aus Aethylenbromid und *o*- bezw. *p*-Tolylthiamid dargestellt worden. Ich erhielt das *o*-Tolylthiazolin als ein gelblich gefärbtes Oel, das, entgegen den Angaben von Gabriel und Heymann, unzersetzt destillirt werden konnte. Sdp. 281—282° (760,5 mm Bar.)

Dass *o*-Tolylthiazolin wirklich vorliegt, wurde durch die Analyse des Pikrates und Chloroplatinates festgestellt.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 131—132°.

---

[1]) Diese Berichte 24, 786.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NS$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: S 7.88.

Gef. » » 8.03.

Das Choroplatinat schmilzt bei 199° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{11}NS)_2$, H_2PtCl_6.

Procente: Pt 25.42.

Gef. » » 25.64.

Das *p*-Tolylthiazolin erhielt ich als festen weissen Körper vom Schmelzpunkt 80°. Im Uebrigen zeigte es die ihm von Gabriel und Heymann zugeschriebenen Eigenschaften.

Die bei dieser neuen Darstellungsweise der Thiazoline zweifellos intermediär auftretenden Thiamide habe ich auf keine Weise isoliren können. Alle Versuche, aus der Schmelze das Thiamid durch wasserfreie Lösungsmittel herauszunehmen, misslangen. Die Menge des Gelösten war stets so gering, dass eine weitere Untersuchung nicht verlohnte.

255. C. Scheibler: Ueber die Einwirkung der Alkalien auf Betaïn.

(Eingegangen am 1. Juni.)

In meiner Publikation über das Betaïn im Jahre 1869 [1]) hatte ich auch das Verhalten des Betaïns gegen concentrirte kochende Kalilauge beschrieben. Ich hatte dies Verhalten studirt, von der Voraussetzung ausgehend, dass das Betaïn dabei in Trimethylamin und Glycolsäure, nach der Gleichung

$$\underbrace{C_5H_{11}NO_2}_{\text{Betaïn}} + H_2O = \underbrace{C_3H_9N}_{\text{Trimethylamin}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Glycolsäure}}$$

zerfallen müsse.

Betaïn wurde mit Kalihydrat in grossem Ueberschuss und wenig Wasser so lange erhitzt, als noch eine Entwicklung von Trimethylamin bemerklich war. Die erkaltete Masse wurde mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft und die rückständige Salzmasse mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Abdampfen einen Rückstand, der abermals mit absolutem Alkohol ausgezogen wurde, um Kalisalze möglichst zu entfernen. Aus dem Verdampfungsrückstand, der nunmehr verblieb, wurde das Goldsalz einer Base erhalten, welches eine andere Zusammensetzung zeigte als das Betaïngoldchlorid.

[1]) Diese Berichte 2, 294.

Da ich in letzter Zeit wieder in den Besitz einer grösseren Menge von Betaïn gelangte, so zögerte ich nicht, dies Verhalten des Betaïns gegen Alkalien zu studiren, um die Zersetzung dieser Base kennen zu lernen.

In der Erwägung, dass die Phosphowolframsäure mit Kalisalzen Niederschläge giebt, nicht aber mit Natronsalzen, wandte ich diesmal Natronhydrat statt Kalihydrat zur Zerlegung des Betaïns an. Dadurch wurde es möglich, aus der Reactionsmasse nach deren Uebersättigung mit Salzsäure die entstandenen Basen mit Phosphowolframsäure sofort zu isoliren und leicht rein zu erhalten. Der Niederschlag mit Phosphowolframsäure wurde nach dem Auswaschen mit Wasser durch Baryumhydroxyd im Ueberschusse zerlegt, das Filtrat mit Kohlensäure vom Baryum befreit und zum Syrup eingedampft, worauf alsbald eine vollkommene Krystallisation eintrat. Die Krystalle erwiesen sich aber in allen Eigenschaften als unverändertes Betaïn und die Analyse des Goldsalzes bestätigte, dass wirklich Betaïn vorlag. Auch lieferten diese Krystalle beim Schmelzen mit Natronhydrat jetzt abermals Trimethylamin, trotzdem bei der ersten Schmelzung die Trimethylaminentwicklung völlig aufgehört hatte.

Aus diesem Ergebniss folgt, dass durch Einwirkung von Natronhydrat auf Betaïn ausser Trimethylamin keine neue Base gebildet wird, dass aber die Zersetzung des Betaïns auch bei längerer fortgesetzter Einwirkung des Alkalis und selbst bei grossem Ueberschuss desselben, keine vollständige ist. Der früher von mir eingeschlagene Weg führt jedenfalls nicht zu reinen Producten und das hatte mich leider zu dem Irrthum verleitet, dass sich bei der Einwirkung schmelzender Alkalien auf Betaïn neben Trimethylamin noch andere Basen bilden.

---

256. C. Scheibler und V. Mittelmeier: Trehalum, ein neues Kohlenhydrat.

(Eingegangen am 1. Juni).

Auf den Zweigen einer Distel oder Echinopsart wird von einem in Syrien und Persien vorkommenden Rüsselkäfer ein Cocon oder knoppernartiges Gebilde erzeugt, welches dort als Nahrungs- und Arzneimittel verwendet wird. Diese Cocons bilden die Trehala oder Trehalamanna. Der Erste, welcher im Jahre 1858 über die Zusammensetzung dieses Körpers berichtete, war Guibert[1]). Er fand als Bestandtheile ungefähr 66 pCt Amylum, 28.8 pCt eines

[1]) Compt. rend. 46, 1213.

Zuckers und Bitterstoffs und 4½ pCt. Gummi. Den Zucker hat später Berthelot eingehend untersucht und ihm den Namen Trehalose gegeben.

Später hat Apping [1]) die Untersuchung von Trehala wieder aufgenommen. Er fand 24 pCt. Trehalose, 25 pCt. Cellulose-artige Substanz, 18.5 pCt. Schleim, welcher zum Theil sich in Wasser löste, zum Theil unlöslich war, 6.7 pCt. Amylum, 13.3 pCt. eiweissartige Substanzen und ausser 2.8 pCt. Aschebestandtheilen noch Spuren von Fett, Chlorophyll und Gerbsäure.

Aus den Rückständen der Darstellung der Trehalose aus der Trehalamanna nach der Methode der Extraction derselben mittels starken, heissen Alkohols haben wir ein Kohlenhydrat erhalten können, das leicht zu reinigen ist und eine einheitliche, wohlcharakterisirte, krystallisirte Substanz darstellt. Dieselbe ist mit keinem der bis jetzt bekannten Kohlenhydrate identisch, weshalb wir sie mit dem Namen »Trehalum« bezeichnen wollen.

Dasselbe wird auf folgende Weise erhalten. Wird Trehala direct oder, nachdem sie vorher mittels starken heissen Alkohols von Trehalose befreit war, mit Wasser gekocht und die breiartig gewordene Masse durch Heisswassertrichter abgesaugt, so bildet sich im Filtrat nach kurzer Zeit eine Trübung, und im Verlauf von 24 Stunden hat sich ein ziemlich starker weisser Niederschlag gebildet. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gewaschen und dann nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach dem Trocknen an der Luft oder bei der Temperatur des siedenden Wasserbades bildet derselbe eine reinweisse zusammenhängende Masse, die durch geringen Druck zu einem feinen, blendend weissen Pulver zerfällt und beim Verbrennen nur eine unwägbare Spur Asche hinterlässt. Durch eine nochmalige Umkrystallisation erhält man die Substanz in völlig reinem Zustande. Die Ausbeute ist befriedigend. Bei einer quantitativen Bestimmung gaben 57 g Trehala 9 g Trehalum, also 16 pCt. der Manna.

Das so erhaltene Trehalum ist geschmack- und geruchlos. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint es aus sehr kleinen prismenförmigen Krystallen bestehend, welche zum Theil isolirt sind, zum Theil in Gruppen zusammenhängen. Grössere, womöglich messbare Krystalle zu erhalten, ist nicht gelungen.

Zur Analyse wurde die Substanz, welche völlig stickstofffrei befunden wurde, bei 105° C. getrocknet bis keine Gewichtsabnahme mehr eintrat.

Analyse Ber. für $C_{24}H_{42}O_{21}$.

Procente:	C	43.24,	H	6.32.
Gef.	»	» 42.92. 43.09.		6.45, 6.63.

[1]) Dissertation Dorpat, 1885.

Allerdings kann nicht mit Sicherheit angenommen werden, dass obige Formel allein dem Analysenergebniss entspricht, denn durch Berechnung der Procentmengen an Kohlenstoff und Wasserstoff für noch höhere Kohlenhydrate ergeben sich Zahlen, die den obigen ebenfalls sehr nahe kommen.

Das Trehalum ist äusserst hygroskopisch. Dies bestätigt folgender Versuch. 0.9930 g der lufttrockenen Substanz verloren, bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, 15.21 pCt. Wasser. Das wasserfreie Trehalum (0.8419 g) zog während 24 Stunden 9.53 pCt Feuchtigkeit aus der Luft an; diese Menge vermehrte sich im Exsiccator über Wasser in den nächsten 24 Stunden auf 24.50 pCt., wodurch die Beweglichkeit des Pulvers sehr wenig abnahm. An der Luft sank der Wassergehalt im Verlaufe der nächsten zehn Tage langsam wieder auf 16.67 pCt herab.

In Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist Trehalum sehr wenig löslich. Eine Lösung, dargestellt durch zwanzigstündiges Digeriren von Trehalum mit Wasser bei 16—18° C., enthielt in 100 g Lösung 0.0591 g Trehalum. Wasser von 100° löst bedeutend mehr. 100 ccm bei dieser Temp. dargestellte Lösung enthielt 1.8 g. Beim Abkühlen auf Lufttemperatur fällt der grösste Theil der gelösten Substanz aus, doch ist die restirende Flüssigkeit als übersättigte Lösung zu betrachten, denn sie enthält auch noch nach mehreren Tagen 3—6 mal so viel Trehalum als eine bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Lösung. Solche übersättigten Lösungen wurden zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens benutzt. Es ergaben sich dabei folgende Resultate: Eine 0.261proc. Lösung gab am Soleil-Scheibler'schen Apparat bei 18° C. im 2 dcm-Rohr eine mittlere Ablenkung von $\alpha = +2.7°$, entsprechend einer specifischen Drehung von $(\alpha)_D = +178.2°$. An demselben Apparate und bei derselben Temperatur gab eine 0.3653proc. Lösung im 1 dcm-Rohr $\alpha = +1.9°$, entsprechend $(\alpha)_D = +179.7°$. Im Mittel kann also die spec. Drehung des Trehalums zu $+179°$ angenommen werden.

Das Trehalum reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Dementsprechend bildet es mit Phenylhydrazin keine Verbindung und ist in dieser Base völlig unlöslich. Wird es dagegen kurze Zeit mit einer Mineralsäure erhitzt, dann reducirt die neutralisirte Flüssigkeit Fehling'sche Lösung sehr stark.

Um die Producte der Hydrolyse kennen zu lernen, wurden 9 g mehrmals umkrystallisirten Trehalums mit 90 ccm 5proc. Schwefelsäure acht Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich die Lösung etwas gelb gefärbt und war durch Spuren eines flockigen Körpers getrübt, der seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt von der Schwefelsäure befreit und das Filtrat

zum Syrup eingedampft. Derselbe erstarrte bis zum letzten Tropfen zu einer Krystallmasse, die durch Umkrystallisation gereinigt wurde. Nach dem Drehungsvermögen, dem Schmelzpunkt, den Eigenschaften des Osazons, und dem Gährungsvermögen erwies er sich als Traubenzucker. Eine andere Zuckerart konnte nicht nachgewiesen werden. Trehalum giebt also dasselbe Inversionsproduct wie Trehalose, nämlich *d*-Glucose.

Beim Erhitzen auf Platinblech bläht sich Trehalum auf, schmilzt unter Zersetzung und Entwicklung des Geruches nach verbranntem Zucker, brennt mit lebhafter Flamme und hinterlässt glänzende, spröde, schwer aber ohne Rückstand verbrennliche Kohle. Im Schmelzröhrchen zeigt es bis 240° keine Schmelzung. Dagegen findet durch Erhitzen des Kohlenhydrats eine Zersetzung statt, welche Aehnlichkeit besitzt mit derjenigen, welche die Stärke beim Erhitzen erleidet. Es wurden ungefähr 2 g, welche bei 105° C. vollkommen getrocknet waren, im Kähler'schen Trockenschrank zunächst zwei Stunden auf 155° C. erhitzt. Die Substanz verlor dadurch 0.58 pCt. ihres Gewichtes, zeigte aber noch ziemlich ihre ursprünglichen Eigenschaften. Durch weiteres zweistündiges Erhitzen auf 180—183° stieg der Gewichtsverlust auf 1.64 pCt., und das Trehalum hatte einen Stich ins Gelbe angenommen.

Das so erhaltene Product ist von dem ursprünglichen Körper völlig verschieden. Es löst sich in Wasser, besonders beim schwachen Erwärmen leicht und fast vollständig auf. Die filtrirte Lösung giebt mit absolutem Alkohol starken weissen Niederschlag. Beim Abdampfen des alkoholischen Filtrats hinterbleibt in geringer Menge ein Rückstand, der Fehling'sche Lösung stark reducirt, also wohl Glucose und die nächst niederen Spaltungsproducte enthält. Der mit Alkohol erhaltene Niederschlag, der Fehling'sche Lösung nur schwach reducirt, löst sich wieder leicht in Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Lässt man diese Lösung 24—48 Stunden stehen, so scheidet sich allmählich ein Niederschlag in bedeutender Menge ab, welcher unter dem Mikroskop krystallinisches Aussehen zeigt, das aber nicht an Trehalum erinnert. Beim Filtriren geht er anfänglich durchs Filter und nur durch wiederholtes Aufgiessen des trüben Filtrates auf dasselbe Filter erhält man schliesslich den gebildeten Niederschlag vollständig auf demselben und andererseits ein klares Filtrat. Das letztere giebt durch Fällen mit Alkohol wieder einen rein weissen Niederschlag. Abfiltrirt und getrocknet, zeigt er dieselbe bemerkenswerthe Eigenschaft, welche wir an den Dextrinen der Stärke beobachteten [1]), er löst sich in Phenylhydrazin, eine Reaction, welche auf die Aldehydnatur dieser Zwischenproducte hinweist. Der Niederschlag, der sich aus der filtrirten Lösung des erhitzten Trehalums

[1]) Diese Berichte 23, 3060.

abgesetzt hatte, ist unlöslich in Phenylhydrazin. Analoges Verhalten zeigt die Stärke. Wird diese auf circa 180° eine Stunde lang erhitzt, das Product mit wenig Wasser digerirt und filtrirt, so setzt das Filtrat allmählich einen Niederschlag ab, der ebenfalls unlöslich in Phenylhydrazin ist. Das Filtrat von diesem Niederschlag giebt mit Alkohol Fällung von in Phenylhydrazin löslichen Dextrinen. Wegen dieser Aehnlichkeit im Verhalten des Amylums und des hier beschriebenen Kohlenhydrats der Trehala haben wir für dieses den Namen Trehalum gewählt, während wir für die dextrinartigen Zwischenproducte die Bezeichnung »Trehaline« vorschlagen.

Mit Jod giebt Trehalum und die Trehaline Farbenreactionen. Wird Trehalum mit etwas Wasser übergossen und dazu einige Tropfen einer alkoholischen Jodlösung zugesetzt, so färbt sich das ungelöste Trehalum während einiger Sekunden violet, während die darüber stehende Flüssigkeit, welche eine sehr schwache Trehalumlösung darstellt, weinroth gefärbt wird. Durch Erhitzen im Wasserbad tritt Entfärbung ein, zugleich löst sich das Trehalum auf und beim Abkühlen färbt sich nun die Flüssigkeit prächtig intensiv violet. Die Trehaline werden in wässriger Lösung röthlich violet gefärbt.

Weitere Eigenschaften des Trehalums sind: Diastase verändert es nicht. Ebenso unwirksam ist Hefe und Invertin. Speichellösung dagegen, eine Stunde mit Trehalum unter öfterem Umschütteln digerirt, wirkt schwach invertirend ein, denn die Lösung reducirt nach dieser Zeit in geringem Grade alkalische Kupferlösung. Auch die ungefähr eine Stunde bei 105—110° im Trockenschrank oder einige Stunden mit Wasser im Wasserbad erhitzt gewesene Substanz zeigt geringes Reductionsvermögen, ein Zeichen, dass Trehalum leicht der hydrolytischen Spaltung, wenigstens in den ersten Phasen, unterliegt. In heissem 30procentigem Alkohol löst es sich in ziemlicher Menge auf und fällt beim Erkalten wieder aus. In 50procentigem Alkohol löst es sich auch bei Kochtemperatur nur in sehr geringer Menge. Die wässrige Lösung wird durch Barytwasser gefällt; ebenso durch ein Gemenge von Ammoniak und essigsaurem Bleioxyd. In Wasser suspendirtes Trehalum schwillt bei Zusatz von Kalilauge etwas auf und löst sich beim Umschütteln allmählich, starker Alkohol fällt aus dieser Lösung eine Verbindung von Trehalum mit Kali. In Kupferoxydammoniak ist das Kohlenhydrat unlöslich.

Durch zweistündiges Erhitzen des Trehalums mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem essigsaurem Natrium im Verhältniss 1:3:2 im siedenden Wasserbade entsteht eine Acetylverbindung, die durch Eingiessen der Reactionsmasse in viel Wasser sich abscheidet und sich leicht in Chloroform oder Benzol löst. Aus diesen Lösungen kann es durch Zusatz von Alkohol ausgefällt werden. Es ist ein

weisses amorphes Pulver mit wenig charakteristischen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt über 240°. Jodlösung färbt es nicht.

Ueber den Ursprung des Trehalums lässt sich nichts mit Sicherheit sagen. Der Rüsselkäfer oder dessen Larve, von Guibert Larinus nidificans bezeichnet, erzeugen nicht, wie Apping durch mikroskopische Untersuchung nachgewiesen hat, die Cocons durch Stiche in die Zweige, auf welchen die Trehala gefunden wird. Ferner ist es nicht sicher bekannt, ob das Insekt das Material zu den Cocons von der Pflanzenart bezieht, an welcher es seinen Bau befestigt, oder von andern Arten. Jedenfalls aber dürfen wir mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Trehalum über kurz oder lang direct in Pflanzen gefunden werden wird.

257. Aug. Bischler und P. Fireman: Zur Kenntniss einiger α-β-Diphenylindole.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Durch die von dem einen von uns und H. Brion[1]) ausgeführte Untersuchung »Ueber die Entstehungsverhältnisse einiger Indole« ist der Verlauf der Condensation von Phenacylbromid mit Anilin zu α-Phenylindol richtig erkannt worden. Die Reaction verläuft danach in drei Phasen, indem aus den Componenten zunächst unter Bromwasserstoffabspaltung Phenacylanilid entsteht, welches beim Kochen mit Anilin unter Abgabe eines Moleküls Wasser intermediär einen Anilinrest aufnimmt, um dann wieder unter Ringschliessung ein Molekül Anilin abzuspalten und zwar soll der Anilinrest, der im Phenacylanilid vorhanden, mit einem Wasserstoffatom vom zuletzt eingetretenen Anilinmolekül austreten, so dass der Indolkern nur von dem zuletzt eintretenden Aminmolekul, also von dem zum Kochen des Anilids angewandten Amin, abhängig ist.

Wir haben das Verhalten eines anderen α-Halogenketons, des Desylbromids, zu aromatischen Aminen studirt. Die zuerst sich bildenden Zwischenproducte, die Desylanilide, konnten leicht isolirt werden, und beim Kochen derselben mit verschiedenen aromatischen Aminen bekamen wir stets die Indolverbindung, die dem zum Kochen angewandten Amin entsprach. Die Condensation verläuft also auch hier in dem oben ausgesprochenen Sinne.

Desylanilide.

Die Desylanilide, die als Zwischenproducte bei der Gewinnung der α-β-Diphenylindole auftreten, wurden erhalten durch Einwirkung

[1]) Diese Berichte 25, 2860.

von 1 Mol. Desylbromid auf 2 Mol. Amin in alkoholischer Lösung nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCHBrC_6H_5 + 2C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5COCHC_6H_5 \\ \dot{N}HC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5NH_2 . HBr.$$

Die Desylanilide sind in reinem Zustande sehr beständig, beim Stehen an der Luft bleiben sie völlig unverändert.

Desylanilid, $\begin{matrix} C_6H_5COCHC_6H_5 \\ \dot{N}HC_6H_5 \end{matrix}$.

5 g (1 Mol) Desylbromid, gelöst in 15 ccm Alkohol, werden mit 3.4 g (2 Mol.) Anilin versetzt; nach einem halbstündigem Stehen beginnt das Auskrystallisiren von gelben büschelförmig gruppirten Nadeln, durch kräftiges Schütteln oder Umrühren wird das Ausfallen der Krystalle beschleunigt. Werden in Reaction grössere Mengen genommen (etwa 20 g Desylbromid), so tritt schon nach wenigen Minuten die Ausscheidung der Substanz unter bedeutender Erwärmung ein.

Nach paarmaligem Umlösen des Productes aus Alkohol wird es mit dem constanten Schmelzpunkte 97—98° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 83.62, H 5.92.
Gef. » » 83.52, » 6.03.

Gelb gefärbte, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind, reichlich in heissem; in Aether sind sie schwer löslich, in Benzol leicht. Ausbeute sehr gut.

Das Desylanilid bildet, seiner basischen Natur entsprechend, Salze mit Mineralsäuren. Dasselbe Verhalten zeigen auch die weiter unten beschriebenen Desylanilide. Es sind aber nur schwache Basen. Untersucht wurde das

Salzsaure Salz, $C_{20}H_{17}NO . HCl$.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Desylanilids schied sich alsbald ein krystallinischer weisser Körper aus. Durch Umkrystallisiren in salzsäurehaltigem Alkohol und Trocknen über Aetzkali wurde ein in trockener Luft ziemlich beständiges Salz erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Cl 10.97.
Gef. » » 10.71.

Schneeweisse, feinkrystallinische Masse, welche sich in Wasser zersetzt. Das Salz ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Beim Aufbewahren zersetzt es sich nach längerer Zeit.

Das bei den Desylaniliden am Stickstoff noch vorhandene Wasserstoffatom kann durch Säureradicale ersetzt werden. Dies geschieht am bequemsten durch Kochen der Base mit Säureanhydrid auf dem Wasserbad; stärkeres Erhitzen wirkt verharzend.

Von dem Desylanilid wurde dargestellt die

Acetylverbindung, $\begin{matrix} C_6H_5COCHC_6H_5 \\ CH_3CONC_6H_5 \end{matrix}$.

Desylanilid wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt; schon nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit roth. Nach 3½ Stunden wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich eine gelbliche halbfeste Substanz ausschied, die sehr bald erstarrte. Nach dem Zerreiben, Auswaschen und Trocknen musste der Körper 6—7 Mal umkrystallisirt werden, bevor er einigermaassen analysenrein war. Schmp. 155°.

Ueberhaupt hängt die Schwierigkeit der Reinigung der Acetylderivate ab von dem länger oder kürzer andauernden Kochen der Desylanilide mit Essigsäureanhydrid. Es bleibt entweder unverändertes Anilid oder es tritt Verharzung ein. Erst nach wiederholten Versuchen kann man die zweckmässigste Dauer des Erhitzens feststellen.

Analyse: Ber. Procente: C 80.24, H 5.78.
Gef. » » 79.64, » 6.01.

Weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, die sich wenig in heissem Wasser lösen; in Alkohol oder Benzol leicht löslich, dagegen schwer in Aether.

Fast noch leichter als mit Anilin reagirt Desylbromid mit *p*-Toluidin unter Bildung des

Desyl-*p*-toluids, $\begin{matrix} C_6H_5CO\,CH\,C_6H_5 \\ NH\,C_6H_4\,CH_3 \end{matrix}$.

Wird 5 g (1 Mol.) Desylbromid in alkoholischer Lösung mit 4½ g (2 Mol.) *p*-Toluidin vermischt, so scheidet sich schon nach wenigen Minuten unter Erwärmung ein gelber Körper aus, der sich durch Umlösen in Alkohol leicht reinigen lässt. Schmp. 145°.

Analyse: Ber. Procente: C 83.72, H 6.31.
Gef. » » 83.54, » 6.63.

Das Desyl-*p*-toluid krystallisirt aus Alkohol in intensiv gelben, büschelförmig gruppirten Nadeln, die in kaltem Alkohol wenig, in heissem ausgiebig löslich sind; in Aether schwer, in Benzol leicht löslich. Ausbeute sehr gut.

Das salzsaure Salz. $C_{21}H_{19}NO.HCl$,

wurde in gleicher Weise, wie das salzsaure Desylanilid, durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Desyl-*p*-toluid erhalten. Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol wurde das Product rein gewonnen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 10.52.
Gef. » » 10.31.

Perlmutterweisse krystallinische Masse, die beim Kochen mit Wasser zersetzt wird. Das Salz ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem unter theilweiser Zersetzung; unlöslich in Aether oder Benzol.

Acetylverbindung, $\begin{matrix} C_6H_5CO\,CH\,C_6H_5 \\ CH_3CONC_6H_4CH_3 \end{matrix}$.

Wird Desylanilid 3½ Stunden lang mit der mehrfachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt und dann das Reactionsproduct in Wasser gegossen, so fällt eine ölige, allmählich erstarrende Masse aus.

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper rein und schmilzt dann bei 150°.

Analyse: Ber. Procente: C 80.47, H 6.12.
Gef. » » 80.74, » 6.67.

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol zum Theil in sehr charakteristischen runden Scheiben, die mittels rinnenförmiger Einschnitte vom Centrum aus in vier radial gestreifte Quadranten getheilt sind, zum Theil in Tafeln. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, Aether oder Benzol.

Es wurde auch versucht, Desyl-*o*-toluid darzustellen, aber die Gewinnung dieses Körpers ist mit grösseren Schwierigkeiten verbunden. Als nämlich die alkoholische Lösung des Desylbromids mit der entsprechenden Menge *o*-Toluidin zusammengebracht wurde, schied sich erst nach mehreren Stunden ein Oel ab, das auch, nachdem es mehrere Tage im Eisschrank gestanden hatte, nicht erstarrte. Eine Reinigung durch fractionirte Destillation war unmöglich, da die Desylanilide beim Erhitzen sich leicht zersetzen.

Da die Gewinnung des *o*-Toluids kein specielles Interesse bietet, und für die weitere Arbeit von keiner Wichtigkeit war, so wurde von der Untersuchung dieser Verbindung Abstand genommen.

Aehnlich wie mit den Aminen der Benzolreihe reagirt das Desylbromid mit den Aminen des Naphtalins.

Desyl-β-naphtalid, $\begin{matrix} C_6H_5CO\,CH\,C_6H_5 \\ NH\,C_{10}H_7 \end{matrix}$.

Bringt man 10 g (1 Mol.) Desylbromid, in Alkohol gelöst, mit 10.4 g (2 Mol.) β-Naphtylamin, auch in alkoholischer Lösung, zusammen, so fällt nach etwa einer halben Stunde ein Oel aus, das durch Umrühren fest wird.

Die resultirende Verbindung lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Schmp. 131—132°.

Analyse: Ber. Procente: C 85.46, H 5.64.
Gef. » » 85.66, » 5.93.

Gelbe, büschelförmig gruppirte Nadeln, die sich im kalten Alkohol schwer, in heissem nur mässig leicht lösen; in Aether sind sie spärlich, in Benzol ausgiebig löslich. Ausbeute sehr gut.

Salzsaures Salz, $C_{24}H_{19}NO.HCl$.

Wird in eine ätherische Lösung des Desyl-β-naphtalids Chlorwasserstoff eingeleitet, so scheiden sich alsbald weisse Nadeln aus. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit salzsäurehaltigem Alkohol wurde das Salz für die Chlorbestimmung über Aetzkali getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 9.50,
Gef. » » 9.28.

Weisse, untereinander zusammenhängende Nadeln, die durch Kochen mit Wasser zersetzt werden. In heissem Alkohol ist das salzsaure Salz unter theilweiser Zersetzung löslich, unlöslich in Aether.

α-β-Diphenylindole.

Aus den beschriebenen Desylaniliden, oder auch aus dem Desylbromid direct, wurden durch Kochen mit Anilin, Toluidin etc. die im Folgenden behandelten Indole dargestellt. Die Reaction verläuft bei diesen Kondensationen auch in zwei aufeinander folgenden Stufen:

1. $$\begin{matrix} C_6H_5COCHC_6H_5 \\ \dot{H}NC_6H_5 \end{matrix} + H_2NC_7H_7 = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5C=CC_6H_5 \\ \dot{C}_7H_7NH\ \dot{N}HC_6H_5 \end{matrix}$$

2. $$\begin{matrix} C_6H_5C=CC_6H_5 \\ \dot{C}_7H_7NH\ \dot{N}HC_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5C=CC_6H_5 \\ \dot{N}H\ \dot{C}_7H_6 \end{matrix} + C_6H_5NH_2.$$

α-β-Diphenylindol, $C_6H_4\begin{matrix} NH \\ \dot{C}C_6H_5 \\ \dot{C}C_6H_5 \end{matrix}$

Dieses Indol wurde erhalten beim Kochen von

1. Desylanilid mit Anilin und
2. Desyl-*p*-toluid mit Anilin

1. Aus Desylanilid mit Anilin.

10 g Desylanilid wurden mit 40 g Anilin zum schwachen Sieden erhitzt. Bald trat eine energische Wasserabspaltung ein. Nach zweistündigem Kochen wurde das Kondensationsproduct zur Entfernung des überschüssigen Anilins in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen; es schied sich ein gelbbraunes Oel aus, das nach 15 stündigem Stehen im Eisschrank fest wurde. Das erstarrte Product sah, nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen, wachsähnlich aus.

Zur Reinigung dieses, wie auch der nachfolgend beschriebenen Indole, erwies sich die fractionirte Destillation unter vermindertem Druck als unerlässlich. Die Hauptmenge des a-β-Diphenylindols ging unter 10 mm Druck bei 291—296° als ein schwach gefärbtes Oel über, das

beim Erkalten sogleich erstarrte. Auch nach der Destillation ist das Product nicht ohne Weiteres rein. Erst nach dem Auskochen mit Ligroïn, in dem es schwer löslich ist, und zweimaligen Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein reines Präparat vom const. Schmp. 123—124° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 89.22, H 5.58, N 5.20.
Gef. » » 89.12, » 5.76, » 5.03.

Das α-β-Diphenylindol krystallisirt aus Alkohol in, zu grossen Warzen vereinigten, Nadeln, oder in kleinen Prismen; aus Ligroïn in langen, verzweigten Fäden, oder Prismen. Das reine Präparat ist von grauweisser Farbe.

Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem; dasselbe gilt für Eisessig. In kaltem Ligroïn ist es nur spärlich löslich, reichlicher in kochendem; leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Alle Lösungen des Indols zeigen eine blaue Fluorescenz.

Ausbeute 70 pCt der berechneten Menge.

Die grosse Beständigkeit dieses Indols zeigt sich unter anderem darin, dass durch mehrstündiges Erhitzen mit conc. Salzsäure bei 180 und sogar bei 220—230° im geschlossenen Rohr keine Spaltung herbeigeführt wird; es bleibt unangegriffen.

2. Aus Desyl-*p*-toluid mit Anilin.

Beim Erhitzen von 9 g Desyl-*p*-toluid mit 30 g Anilin färbte sich die Schmelze allmählich dunkelgrün, wobei eine lebhafte Wasserabscheidung erfolgte. Die 2 Stunden lang gekochte Flüssigkeit wurde in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel, das nach zweitägigem Stehen zu einer schön gelben Masse erstarrte, unter vermindertem Druck destillirt.

Die Hauptmasse ging bei 260—315° unter 10 mm Druck über. Durch Umlösen in Ligroïn und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Indol rein und zeigte, übereinstimmend mit dem oben beschriebenen Präparat, dargestellt aus Desylanilid und Anilin, den constanten Schmelzpunkt 123—124°.

Analyse: Ber. Procente: C 89.22. H 5.58, N 5.20.
Gef. » » 89.05. » 5.97. » 5.30.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult ergab:

Ber. M 269, 269, 234.
Gef. » 234, 260, 260.

Das Aussehen, die Krystallisationsverhältnisse, der Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und die Zusammensetzung sind bei diesem Indol identisch mit den entsprechenden Ergebnissen, welche wir für das α-β-Diphenylindol, aus Desylanilid mit Anilin, gewonnen hatten,

es stellen also beide Präparate ein und denselben Körper dar, der ausserdem von E. Fischer[1]) durch Erhitzen des Phenylhydrazons des Desoxybenzoïns mit Chlorzink erhalten wurde.

Die früher aufgestellte Regel, dass nur das zum Kochen dienende Amin den Indolkern bedinge, ist somit auch für die Derivate des Desylbromids gültig.

Pikrinsäuredoppelverbindungen von den in dieser Abhandlung untersuchten Indolen sind leicht zu erhalten, wenngleich einige dieser Verbindungen sich sehr schnell zersetzen und deshalb keine vollständig befriedigenden Analysenergebnisse liefern.

Pikrat, $C_{20}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

1 g des α-β-Diphenylindols wurde mit der äquivalenten Menge Pikrinsäure in Benzollösung versetzt. Alsbald fiel ein ziegelrother Körper aus, der noch einmal aus Benzol umgelöst wurde. Schmelzpunkt 154° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: N 11.24.
Gef. » » 10.43.

Eine Stickstoffbestimmung von einem in alkoholischer Lösung dargestellten Präparate ergab kein genaueres Resultat.

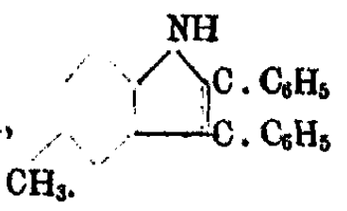
Hellrothe Nadeln, welche in kaltem Alkohol oder Benzol reichlich löslich sind, leicht in den heissen Solventien; in Ligroïn fast unlöslich.

Eine Acetylverbindung scheint das α-β-Diphenylindol nicht bilden zu können; jedenfalls verliefen die von uns angestellten Versuche negativ.

Wir haben das Indol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat im geschlossenen Rohr, während 4 Stunden auf 230 bis 245° erhitzt. Die erkaltete Röhre enthielt eine braune Masse aus langen Nadeln und Tafeln. Auf Zugabe von Wasser schied sich ein dunkles Oel aus, das nach dem Neutralisiren des Gemisches mit Soda erstarrte.

Der feste Körper wurde ausgewaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, worauf er den Schmelzpunkt des α-β-Diphenylindols zeigte.

α-β-Diphenyl-*p*-toluindol,



Dieses Indol haben wir erhalten bei der Einwirkung von

1. Desylanilid auf *p*-Toluïdin und
2. Desyl-*p*-toluid auf *p*-Toluidin.

[1]) Ann. d. Chem. 236, 136.

1. Aus Desylanilid und *p*-Toluidin.

9 g Desylanilid wurden mit 40 g *p*-Toluidin während 2 Stunden zum Kochen erhitzt und das Condensationsproduct mit verdünnter Salzsäure behandelt. Es resultirte ein flockiges, gelbes Product, das ausgewaschen, getrocknet und im Vacuum fractionirt wurde. Bei 270—285° unter 10 mm Druck destillirte die Hauptmenge als schwach gefärbtes Oel über, das im Aufsatzrohr sofort erstarrte. Aus Ligroïn und Alkohol umkrystallisirt, schmolz die Verbindung bei 153°.

Analyse: Ber. Procente: C 89.05, H 6.01, N 4.94.
Gef. » » 88.89, » 6.03, » 4.58.

Das Indol krystallisirt in prächtig ausgebildeten, büschelförmig verwachsenen Nadeln, welche in Alkohol und Ligroïn weniger löslich sind, als das α-β-Diphenylindol; es löst sich ausgiebig in Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff, spärlich in Eisessig. Eine blaue Fluorescenz ist auch für die Lösungen dieses Indols charakteristisch.

Derselbe Körper entsteht auch

2. Aus Desyl-*p*-toluid und *p*-Toluidin.

Die Schmelze aus 8 g Desyl-*p*-toluid und 32 g *p*-Toluidin wurde nach 2 stündigem schwachem Sieden zur Entfernung des überschüssigen *p*-Toluidins mit Salzsäure behandelt und dabei ein gelbes öliges Reactionsproduct erhalten.

Nachdem dasselbe erstarrte, wurde es ausgewaschen, getrocknet und der Destillation unterworfen. Unter 15 mm Druck ging die neue Verbindung zwischen 280 und 310° über. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn und Alkohol zeigte sie den constanten Schmelzpunkt 153°.

Die Analyse stimmte für das Diphenyltoluindol.

Analyse: Ber. Procente: C 89.05, H 6.01, N 4.94.
Gef. » » 89.32, » 6.05, » 4.93.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin.
Ber. M 283.
Gef. » 269, 284.

Weisse, centrisch gruppirte, oder zu Büscheln verwachsene Nadeln. Die Löslichkeitsverhältnisse sind gleich denjenigen des Präparates, welches aus Desylanilid und *p*-Toluidin dargestellt wurde.

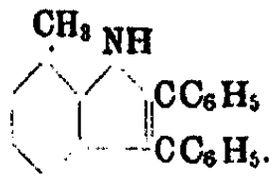
Offenbar handelt es sich auch in den beiden letzten Fällen um ein und denselben Körper; beim Kochen von Desylanilid oder Desyl-*p*-toluid mit *p*-Toluidin bildet sich nur α-β-Diphenyl-*p*-toluindol.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{20}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Eine Benzollösung des a-β-Diphenyl-*p*-toluindols zeigt beim Eintragen von Pikrinsäure nur Farbenveränderung, aber es erfolgt keine Ausscheidung; erst beim Hinzufügen von Ligroïn fällt ein chocoladebrauner Körper aus.

Analyse: Ber. Procente: N 10.94.
Gef. » » 11.14.

Das Pikrat, chocoladebraune Nadeln, ist leicht löslich in kaltem Alkohol, oder Benzol und sehr leicht löslich in der Siedehitze, dagegen ist es in Ligroïn sehr schwer löslich.

α-β-Diphenyl-o-toluindol, 

Dieses Indol bekamen wir beim Kochen von

1. Desylanilid mit o-Toluidin und
2. Desylbromid mit o-Toluidin.

1. Aus Desylanilid und o-Toluidin.

Wie in den früher beschriebenen Fällen wurde 1 Theil des Desylanilids mit etwa 4 Theilen o-Toluidin zwei Stunden lang bis zum Kochen erhitzt. Nach dem Behandeln des resultirenden Productes mit Salzsäure schied sich eine grüne, ölige Masse aus, die nach etwa 30 Stunden erstarrte. Das getrocknete Reactionsproduct wurde im luftverdünnten Raum fractionirt.

Der entstandene Körper destillirte unter 10 mm Druck gegen 280° über. Das durch Umlösen in Ligroïn und Alkohol gereinigte Indol schmolz bei 128°.

Analyse: Ber. Proc.: C 89.05, H 6.01, N 4.94.
Gef. » » 88.98, » 6.12, » 4.89.

Das Indol krystallisirt aus Alkohol in viereckigen Tafeln, aus Ligroïn in warzenförmig geordneten Nadeln. Es ist in Alkohol oder Ligroïn beträchtlich leichter löslich, als das α-β-Diphenylindol, was die Reinigung erschwert und die Ausbeute vermindert. In Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es ausgiebig löslich.

Die bei den früher beschriebenen Indolen erwähnten Fluorescenzerscheinungen treten auch bei diesem Indol auf.

2. Aus Desylbromid und o-Toluidin.

Nimmt man an Stelle von Desylanilid, wie in dem vorhin geschilderten Falle, Desylbromid und kocht dieses ebenfalls mit o-Toluidin, so erhält man auch das α-β-Diphenyl-o-toluindol, wobei der Reactionsverlauf derselbe ist, wie in den früher beschriebenen Versuchen.

Die Mengenverhältnisse waren 5 g Desylbromid und 25 g o-Toluidin. Das nach zweistündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure behandelte Reactionsproduct sah dunkelbraun aus und erstarrte nach etwa 30 Stunden. Die Hauptmenge der neuen Verbindung destillirte unter 15 mm Druck gegen 300° über.

Der nach dem Erkalten fest gewordene Körper wurde aus Ligroïn und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt constant 128°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}N$.

Procente: C 89.05, H 6.01, N 4.94.

Gef. » » 89.42, » 6.34, » 5.02.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin:

Ber. M 283.

Gef. » 263, 253.

Dieses Indol krystallisirt in warzenförmig geordneten Nadeln. Ueber die Löslichkeitsverhältnisse wäre nur das beim Präparat aus Desylanilid und *o*-Toluidin Gesagte zu wiederholen.

Es ist somit bewiesen, dass beim Kochen des Desylanilids oder Desylbromids mit *o*-Toluidin dasselbe *α*-*β*-Diphenyl-*o*-toluindol entsteht, da die Präparate nach beiden Verfahren völlig identisch sind.

Pikrat, $C_{21}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

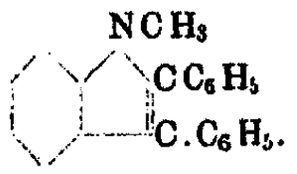
Wird eine Benzollösung des *α*-*β*-Diphenyl-*o*-toluindols mit der entsprechenden Menge Pikrinsäure ebenfalls in Benzollösung versetzt, so entsteht sofort eine kaffeebraune Fällung. Das gebildete Pikrat wurde aus Benzol umkrystallisirt. Schmp. 173°.

Analyse: Ber. Proc.: N 10.94.

Gef. » » 11.28.

Das Pikrat, kaffeebraune Nädelchen, ist ausgiebig löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol oder Benzol und schwer löslich in Ligroïn.

n-Methyl-*α*-*β*-diphenylindol,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 10 g Desylbromid mit 50 g Methylanilin $1^1/_2$ Stunden lang gekocht, dann das überschüssige Methylanilin mit Salzsäure entfernt und die resultirende hellgelbe, halbfeste Masse im luftverdünnten Raume fractionirt.

Das Destillat war ein kaum gefärbtes Oel, das beim Erkalten fest wurde. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war der Schmelzpunkt constant 139°.

Analyse: Ber. Procente: C 89.05, H 6.01, N 4.94.

Gef. » » 88.99, » 6.20, » 5.07.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin:

Ber.: M 283.

Gef.: » 284.

Dieses Indol bildet perlmutterweisse, centrisch gruppirte Nadeln. Es ist in Alkohol oder Ligroïn beträchtlich schwerer löslich, als alle

hier beschriebenen Indole; auch in Aether und Eisessig löst es sich schwieriger; in Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es reichlich löslich.

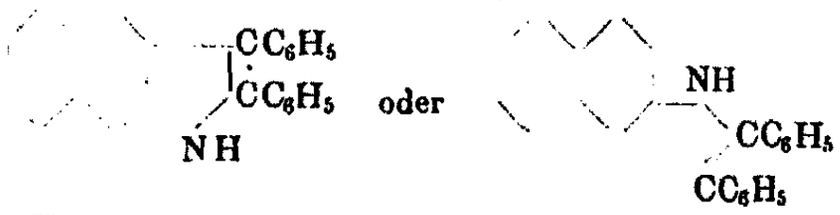
Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{21}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Beim Zusammenbringen einer Benzollösung des *n*-Methyl-$\alpha\beta$-diphenylindols mit einer gleichen Lösung der Pikrinsäure fällt sofort ein braunrother Niederschlag aus; der letztere zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmp. 158°.

Ber. Procente: N 10.94.
Gef. » » 10.85.

Braunrothe Nadeln, die durch warmes Wasser oder Alkohol leicht zersetzt werden. Das Pikrat löst sich reichlich in kaltem und leicht in heissem Benzol; spärlich löslich in Ligroïn.

$\alpha\beta$-Diphenyl-β-naphtoïndol,



Der Verlauf der Reaction beim Kochen des Desyl-β-naphtalids mit β-Naphtylamin ist derselbe, wie bei der Condensation der Desylanilide mit Aminen der Benzolreihe.

Während des Erhitzens von 10 g Desyl-β-naphtalid mit 30 g β-Naphtylamin fand eine lebhafte Wasserentweichung statt; nach zweistündigem Kochen wurde das Condensationsproduct mit Salzsäure behandelt und der resultirende feste Körper unter vermindertem Druck fractionirt.

Die Hauptmenge ging unter 15 mm Druck zwischen 260 und 350° über. Das erstarrte Destillat erwies sich als aus zwei verschiedenen Körpern bestehend: aus einem in Alkohol schwer löslichen und einem in demselben leicht löslichen.

Es liess sich bald durch den Schmelzpunkt 171° und die Krystallisation in perlmutterglänzenden Blättchen constatiren, dass der erstere Körper reines β-Dinaphtylamin darstellte. Das β-Dinaphtylamin muss sich hier aus 2 Mol. β-Naphtylamin unter Ammoniakabspaltung gebildet haben, was ja bekanntlich auch sonst beim Erhitzen des β-Naphtylamins geschieht.

Offenbar lag das gesuchte Indol in der leicht löslichen Substanz vor. Die Trennung der beiden Körper war sehr mühsam. Viele Male wurde der in Alkohol leicht lösliche Theil in überschüssigem Alkohol gelöst, die auskrystallisirten perlmutterglänzenden Blättchen abfiltrirt und das Filtrat bis zur Krystallisation eingedampft, aber immer blieben in der aus der Mutterlauge gewonnenen Substanz Beimischungen von Dinaphtylamin zurück, und immer variirte der

Schmelzpunkt; es wurden dann auch noch verschiedene andere Lösungsmittel zur Reinigung in Anwendung gebracht. Zuletzt mussten wir uns mit einem annähernd reinen Präparat, das zwischen 153 und 158° schmolz, begnügen.

Das Analysenergebniss liess keinen Zweifel übrig, dass wir es mit dem erwarteten α-β-Diphenyl-β-naphtoindol zu thun hatten.

Analyse: Ber. Procente: C 90.28, H 5.33, N 4.39.
Gef. » » 89.85, » 6.13, » 4.56.

Das Indol krystallisirt in warzenförmig angeordneten Nadeln, löst sich schon in kaltem Alkohol oder Ligroïn reichlich, leicht in den heissen Solventien; in Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff ist es sehr leicht löslich.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{24}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Ebenso leicht, wie die anderen Indole, bildet das α-β-Diphenyl-β-naphtoindol eine Doppelverbindung mit Pikrinsäure.

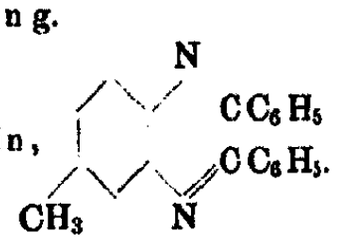
Wenige Augenblicke nach dem Vermischen einer Benzollösung von 1 Mol. des zuletzt dargestellten Indols mit 1 Mol. in Benzol gelöster Pikrinsäure fiel ein fleischrother Niederschlag aus, der aus Benzol umkrystallisirt wurde. Der Körper zersetzt sich oberhalb 155°, ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.22.
Gef. » » 9.72.

Das Pikrat bildet fleischrothe Nadeln; ist in Aether und warmem Benzol leicht löslich.

Anhang.

Diphenyltoluchinoxalin,

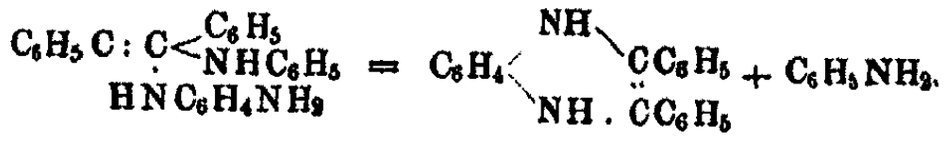


Desylanilid reagirt mit den aromatischen Ortho-Diaminen in anderer Weise, als mit den Monoaminen. Die erste Phase bei dieser Condensation wird derjenigen, die wir beim Kochen des Desylanilids mit Anilin annehmen, entsprechen; es ist wahrscheinlich, dass Phenylendiamin mit Desylanilid unter Wasserabspaltung zunächst nach folgender Gleichung reagirt:

$$C_6H_5COCH{<}^{C_6H_5}_{NHC_6H_5} + H_2NC_6H_4NH_2 = H_2O + C_6H_5C{:}\,C{<}^{C_6H_5}_{HNC_6H_4NH_2}{}^{NHC_6H_5}.$$

Aus diesem Zwischenproduct aber tritt dann der Anilidorest nicht mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns, sondern mit einem Wasserstoffatom der Amidogruppe unter Ringschliessung aus und

zwar unter Entstehung eines Chinoxalinderivates, wie das durch folgendes Schema veranschaulicht werden kann:



Wir haben zur Ausführung dieser Reaction nicht das *o*-Phenylendiamin, sondern das leichter zugängliche *pm*-Toluylendiamin angewandt. 12 g von diesem Diamin wurden mit 3 g Desylanilid zusammengeschmolzen, wobei oberhalb 100° reichlich Wasserdampf entwich. Zum Schluss wurde noch eine halbe Stunde auf 180° erhitzt.

Das gelbrothe flüssige Reactionsproduct erstarrte nach dem Erkalten zu einer gelbgrünen krystallinischen Masse. Sie wurde in concentrirter Salzsäure aufgenommen und durch Zusatz von ziemlich viel Wasser die entstandene Chinoxalinverbindung gefällt; das im Ueberschuss angewandte Toluylendiamin blieb in der Lösung.

Das so gewonnene Rohproduct musste mehrmals aus Alkohol umgelöst werden, bevor es den constanten Schmelzpunkt 110—111° zeigte.

Die unreine Base löste sich sehr leicht in Alkohol; die annähernd reine Verbindung ist dagegen, obwohl auch leicht löslich, so doch bedeutend schwerer als die nicht umkrystallisirte. Möglicherweise verliert das nach der oben entwickelten Gleichung sich bildende Dihydrochinoxalinderivat in der alkoholischen Lösung zwei Wasserstoffatome, denn das bei 100—111° schmelzende Präparat ist ein nicht hydrirter Chinoxalinabkömmling.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{16}N_2$.

Procente: C 85.13, H 5.40.

Gef. » » 85.07, » 5.66.

Das Diphenyltoluchinoxalin ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Der Körper ist allen Eigenschaften nach identisch mit dem Diphenyltoluchinoxalin von Hinsberg[1]).

Desylanilid haben wir ferner noch mit Phenylhydrazin gekocht. Es fand dabei Wasserabspaltung statt, jedenfalls unter Entstehung des Hydrazons; nachdem diese beendet war, entwickelte sich beim höheren Erhitzen reichlich und andauernd Ammoniak.

Das resultirende dunkelrothe Oel wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt und der nicht aufgenommene Theil, der zu einer halbfesten Masse eintrocknete, in Alkohol gelöst. Es schied sich aus demselben ein gelbes, mit Oel durchtränktes Pulver aus, das nach

[1]) Ann. d. Chem. 237, 327.

mehrmaligem Umlösen bei 220—221° schmolz. Die Verbindung ist ihren Löslichkeitsverhältnissen und anderen Eigenschaften nach identisch mit dem Dihydrazon des Benzils (Schmp. 225°).

Wir hatten zu wenig davon bekommen, um eine Analyse damit ausführen zu können.

Universitäts-Laboratorium Zürich.

Abtheilung des Hrn. Prof. V. Merz.

258. Aug. Bischler und Ed. Burkart: Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate.

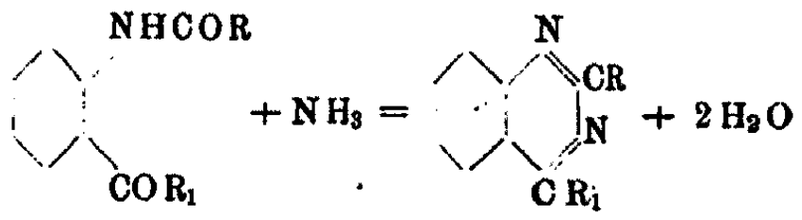
[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Mai).

In der erten Abhandlung über Phenmiazinderivate hat der eine von uns mit Herrn D. Barad [1]) über die Phen-β-alkyl-α-phenylmiazine berichtet. Gegenstand vorliegender Mittheilung sind zwei Phenoxymiazine und das Phendimethylmiazin.

Die Phenoxymiazine, die wir erhalten haben, sind schon von Weddige beschrieben worden. Wir haben diese Körper nur dargestellt, um die allgemeine Anwendbarkeit der von Aug. Bischler [2]) angegebenen Phenmiazinsynthese zu prüfen.

Nach derselben werden Acidylderivate von *o*-Amidocarbonylverbindungen mit Ammoniak in Phenmiazinderivate übergeführt, gemäss der Gleichung:



Es handelte sich darum, ob . R_1 ., ausser einem Wasserstoffatom oder Alkyl, gleich sein kann einer Hydroxylgruppe, ob also die Acidyl-*o*-amidobenzoësäuren beim Erhitzen mit Ammoniak zu Phenoxymiazinen condensirt werden können.

Die Versuchsergebnisse sind, wie das aus folgender Beschreibung zu ersehen ist, positiv ausgefallen.

Versuch I. Das trockene Ammoniumsalz der Formyl-*o*-amidobenzoësäure wurde in einem Fractionskolben im Oelbad erhitzt. Die Substanz schmolz zusammen, wobei Wasser abgegeben wurde, zuerst bei 140° und später bei 220°; ausser Wasser entwich auch noch

[1]) Diese Berichte 25, 3080. [2]) Diese Berichte 24, 506.

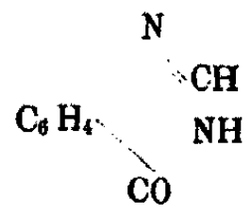
ein wenig Ammoniak. Bei 220° schäumte die Masse dazu stark, der Fluss wurde aber nach einiger Zeit ruhiger, was das Ende der Reaction anzeigte. Beim weiteren Erhitzen über freier Flamme destillirte bei etwa 360° ein im Rohr fest werdender Körper; als Rückstand blieb ziemlich viel verkohlte Substanz.

Um diese Verkohlung zu vermeiden, giesst man am besten das bis zum Siedepunkte erhitzte Reactionsproduct in eine Schaale, pulverisirt es nach dem Erkalten und krystallisirt aus Alkohol um. Reinkrystallisiren ist am besten aus Benzol vorzunehmen, in welchem die Verbindung schwer löslich ist. Schmelzpunkt 209°.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O$.

Procente: C 65.75, H 4.10.
Gef. « » 65.55, » 4.15.

Sowohl die Resultate der Elementaranalyse, wie der Schmelzpunkt und andere Eigenschaften stimmen für die von Weddige beschriebene Verbindung:



Die Formyl-*o*-amidobenzoësäure condensirt sich somit beim Erhitzen mit Ammoniak zu Phen-α-oxymiazin.

Die Ausbeute war eine geringe.

Beim Erhitzen der Acetyl-*o*-amidobenzoësäure mit Ammoniak wurden ähnliche Erscheinungen beobachtet, wie bei der Formylverbindung. Der resultirende Körper war allen Eigenschaften nach identisch mit dem β-Methyl-δ-oxychinazolin von Weddige.

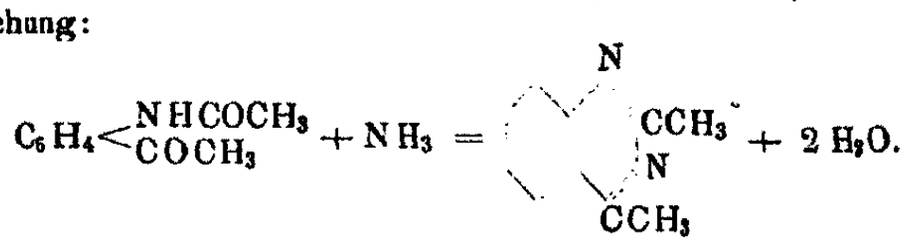
Schmp. 231°.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O$.

Procente: C 67.50, H 5.00.
Gef. » » 67.29, » 5.11.

Phendimethylmiazin.

Acetyl-*o*-amidoacetophenon condensirt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zu dem Phendimethylmiazin entsprechend der Gleichung:



Zur Herstellung dieses Miazins wurde ein Theil der Acetylverbindung mit ungefähr 5 Theilen alkoholischem Ammoniak 6 Stunden im Rohre auf 130—150° erhitzt. Der Röhreninhalt färbte sich nur

gelblich. Sodann wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und die zurückgebliebene halbfeste, gelblichweisse Krystallmasse aus warmem Wasser, in welchem sie sich leicht löste, umkrystallisirt.

Die so gewonnenen Krystalle bilden schneeweisse, verfilzte Nadeln mit schönem Atlasglanze. Schmp. 72°.

Die Analyse und das Verhalten wiesen darauf hin, dass ein Hydrat des Phendimethylmiazins mit zwei Molekülen Krystallwasser vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2 + 2\,H_2O$.

Procente: N 14.43.
Gef. » » 14.21.

Dieses Hydrat giebt bereits im Exsiccator über Schwefelsäure einen grossen Theil seines Hydratwassers ab, wobei es sich in ein sehr dickflüssiges Oel mit Miazingeruch verwandelt; man muss es daher auf Thon an der Luft trocknen.

Vollständig wird das Wasser erst beim Erhitzen abgegeben; bei 100—110° entweicht der letzte Rest. Erhitzt man weiter, so steigt die Temperatur bis über 200° und die wasserfreie Base destillirt unzersetzt über. Sdp. 249° bei 713 mm Barometerstand.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$.

Procente: C 75.95, H 6.33, N 17.72.
Gef. » » 75.65, 6.59, » 17.49.

Das Phendimethylmiazin ist nach einmaligem Fractioniren ein gelbes, ziemlich dickes Oel von starker, gelbgrüner Fluorescenz. Nach zweimaligem Destilliren erhält man das Miazin als ein farbloses Oel. Frisch destillirt riecht es angenehm, bei der Aufbewahrung nimmt es den Geruch von Mäusen an.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es reichlich löslich, aus warmem Wasser krystallisirt sein Hydrat zum grössten Theil aus. — In dünnen Schichten bildet sich aus dem öligen Miazin an der Luft, und besonders leicht beim Anhauchen, sofort das krystallinische Hydrat.

Aus der mit Salzsäure versetzten concentrirten wässrigen Lösung des Miazinhydrates fällt auf Zusatz von Platinchlorid ein orangegefärbter Niederschlag aus. Dieses Platindoppelsalz ist ausser in Wasser und Salzsäure in den gewöhnlichen Solventien schwer löslich.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{10}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Eine starke Lösung des mit Salzsäure versetzten Miazinhydrates wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es schied sich dabei die Doppelverbindung sofort als mikrokrystallinisches Pulver aus. Dasselbe bildet aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt gelb gefärbte Krusten. Schmelzpunkt gegen 170° unter vollständiger Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: N 18.08.
Gef. » » 18.12.

Das Prikrat ist nur wenig löslich in warmem Alkohol, Aether oder Benzol, in Wasser selbst beim Kochen so gut wie unlöslich.

Anhang. Es war wahrscheinlich anzunehmen, dass man auf dieselbe Weise, wie das Phendimethylmiazin aus Acetyl-*o*-amidoacetophenon, auch das Phenmonomethylmiazin aus der entsprechenden Formylverbindung erhalten könne.

Um zunächst das Formyl-*o*-amidoacetophenon darzustellen, wurde das Amidoketon mit 3—4 Theilen Ameisensäure 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem Abkühlen mit Soda neutralisirt. Die ausgeschiedene braune, dickflüssige Masse wurde mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umgelöst.

Das Formiat krystallisirt aus heissem Alkohol in kurzen Nadeln von gelber (chamois) Farbe. Schmp. 107°.

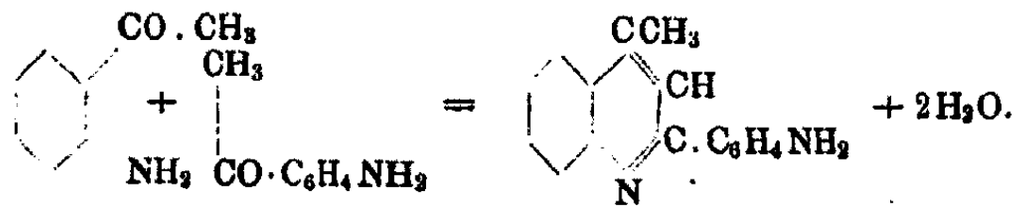
Die Analysen ergaben jedoch, dass sich hier nicht die einfache Formylverbindung des Amidoacetophenons, sondern ein complicirter Körper gebildet hatte. Die Analysenergebnisse stimmen für eine formylirte Verbindung, die sich aus zwei Molekülen o-Amidoacetophenon unter Austritt von zwei Molekülen Wasser gebildet hatte, nämlich für den Körper von der Formel $C_{17}H_{14}N_2O$.

Analyse: Ber. Procente: C 77.86, H 5.34, N 10.68.
Gef. » » 77.65, » 5.40, » 10.63 u. 10.60.
Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Phenol:
Ber. 262, gef. 232.

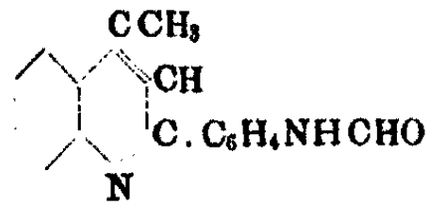
Der Körper verbrennt nur sehr schwer; dem ist es zuzuschreiben, dass von drei Kohlenwasserstoffanalysen (mit Kupferoxyd) der Kohlenstoff erheblich variirte, während der Wasserstoff gut stimmte. Dagegen gab eine Verbrennung, die mit Bleichromat ausgeführt wurde, die oben angeführten gut stimmenden Zahlen.

Der Körper ist in kaltem Benzol, Chloroform und heissem Alkohol reichlich löslich, in Aether oder Ligroïn kaum löslich.

Die Verbindung $C_{17}H_{14}N_2O$ wird sich wahrscheinlich aus 2 Mol. *o*-Amidoacetophenon unter Austritt von Wasser nach der Gleichung bilden:



Auf dieses Condensationsproduct wirkt dann die Ameisensäure weiter ein, indem die freibleibende Amidogruppe formylirt wird und zuletzt der Körper entsteht:



(Nach Beilstein als Formyl-*o*-Amido-Py-2-Phenyl-Py-4-Methylchinolin zu benennen.)

Die Verbindung ist isomer mit dem Flavanilin von O. Fischer[1]), unterscheidet sich nur durch die Stellung der Amidogruppe, welche im obigen Product die Ortho- und im Flavanilin die Parastellung einnimmt.

Dass die Reaction bei obigem Chinolinderivat in dem angenommenen Sinne verlaufen kann, ist durchaus nicht bedenklich. Ein Gemisch von *o*-Amidoacetophenon und *p*-Amidoacetophenon giebt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 90° *p*-Amidoflavolin[2]) das eigentliche Flavanilin.

Allerdings soll *o*-Amidoacetophenon beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 230° ebenfalls Flavanilin[1]) bilden, obwohl nur in ganz geringer Ausbeute. In welcher Phase die Amidogruppe aus der Ortho- in die Parastellung wandert, um Flavanilin mit $-NH_2$ in Para zu geben, wird schwer zu entscheiden sein.

Die Zusammensetzung des Formyl-iso-flavanilins wird durch die Spaltung mit Salzsäure bestätigt.

Salzsaures Isoflavanilin, $C_{16}H_{14}N_2.2HCl$.

Die Formylverbindung löst sich äusserst leicht in kalter concentrirter Salzsäure mit röthlicher Färbung; schon beim schwachen Erwärmen der Lösung wird die Formylgruppe abgespalten und das salzsaure Salz der Base fällt sofort mikrokrystallinisch aus, da es in concentrirter heisser oder kalter Salzsäure nur sehr wenig löslich ist. Rosarothes Pulver, das sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2Cl_2$.

Procente: Cl 23.05.

Gef. » » 22.95.

Das Salz ist mit intensiv gelber Färbung reichlich löslich in kaltem Wasser und Alkohol; in Aether, Benzol und Chloroform auch beim Kochen unlöslich.

Beim Behandeln der wässrigen oder alkoholischen Lösung des Salzes mit Natriumnitrit und nachherigem Kochen mit Alkohol oder alkalischer Zinnchlorürlösung haben wir nur harzige Producte erhalten. Allerdings stand uns nur wenig von dem Salze zur Verfügung.

[1]) Diese Berichte 16, 73. [2]) Diese Berichte 19, 1038.

259. Paul Askenasy und Victor Meyer: Ueber die Jodosoverbindungen.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingeg. am 1. Juni).

In einer vor Kurzem veröffentlichten Mittheilung[1]) haben Wilhelm Wachter und ich gezeigt, dass bei der Behandlung von *o*-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure ein Körper entsteht, der ein Atom Sauerstoff mehr enthält als Jodbenzoësäure und welchem auf Grund seiner chemischen Eigenschaften die Constitutionsformel $C_6H_4<^{J:O}_{COOH}$, vielleicht auch die der tautomeren Form, $C_6H_4<^{J.OH}_{CO}>O$, zuertheilt werden muss.

Die Auffindung dieser neuen Klasse von Körpern legte natürlich den Wunsch nahe, die sich andeutenden Verbindungen mit der Gruppe —JO, —JO_2, —J:N—, —J:J— etc. darzustellen. Vor Allem erschien die Gewinnung carboxylfreier Jodosoverbindungen, insbesondere des einfachsten Repräsentanten, C_6H_5 . JO, erstrebenswerth.

Auf die Anstellung eines derartigen Versuches leistete ich indessen Verzicht infolge eines Schreibens des Hrn. Prof. Willgerodt vom 26. September 1892, welcher durch das Erscheinen unserer Arbeit über Jodosobenzoësäure veranlasst wurde, auf das Studium der von ihm schon vor Jahren entdeckten Jodidchloride zurückzukommen, und mich bat, ihm die Versuche zur Darstellung des Jodosobenzols aus dem Dichlorid C_6H_5 . J : Cl_2 zu überlassen. Diesen Wunsch glaubte ich dem Entdecker der Jodidchloride selbstverständlich erfüllen zu müssen, und ich würde heute auf das inzwischen von Willgerodt beschriebene[2]) Jodosobenzol, C_6H_5 . JO, nicht zu sprechen kommen, wenn nicht in der Arbeit desselben einige Mittheilungen enthalten wären, welche einen auffallenden Gegensatz im Verhalten des Jodosobenzols und der Jodosobenzoësäure anzuzeigen schienen. Ich bin dadurch genöthigt, auf einige Angaben Willgerodt's einzugehen, welche das Verhalten des Jodosobenzols und Jodobenzols nicht richtig wiedergeben.

Jodosobenzol.

Willgerodt giebt an, Jodosobenzol mache bei der Reduction mit Jodkalium ungefähr eine, einem halben Sauerstoffatome entsprechende Menge Jod aus Jodkalium frei. Diese Angabe fiel mir in hohem Maasse auf, da es ja für die Jodosobenzoësäure besonders charakteristisch ist, dass sie mit quantitativer Schärfe 2 Atome Jod

[1]) Diese Berichte 25, 2632. [2]) Diese Berichte 25, 3495.

aus Jodkalium abscheidet. Wir haben gefunden, dass das Jodosobenzol hierbei, gerade wie Jodosobenzoësäure, scharf 1 Atom activen Sauerstoffs in Wirkung treten lässt, also genau 2 Atome Jod ausscheidet:

0.7982 g Jodosobenzol wurden mit ausgekochter und angesäuerter Jodkaliumlösung in einer Kohlensäureatmosphäre behandelt. Zur Entfärbung der Flüssigkeit wurden verbraucht 72.8 ccm $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung.

Gef. 0.92456 }
Ber. 0.92112 } ausgeschiedenes Jod.

Ber. Procente: Activer Sauerstoff 7.27.
Gef. » 7.29.

Ganz analog verhält sich das essigsaure Jodosobenzol: Diesen merkwürdigen, von Willgerodt entdeckten Körper stellten wir nach dessen Angaben dar. 0.1969 g Substanz verbrauchten 12.09 ccm $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung.

Ber. 0.1551 g }
Gef. 0.1535 » } ausgeschiedenes Jod.

Jodobenzol.

Willgerodt giebt ferner an, das Jodobenzol scheide aus Jodkaliumlösung kein Jod aus. Dieser auffallende Gegensatz besteht indessen in Wirklichkeit nicht, vielmehr scheidet das Jodobenzol, seinem grösseren Sauerstoffgehalt entsprechend, genau doppelt so viel Jod aus, als Jodosobenzol, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 . JO_2 + 4HJ = C_6H_5J + 2H_2O + J_4.$$

0.2199 g Jodobenzol wurden wie oben mit Jodkaliumlösung behandelt. Verbraucht 37.3 ccm $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung:

Gef. 0.4737 g }
Ber. 0.4727 » } Jod;

Ber. Procente: Activer Sauerstoff 13.13.
Gef. » » » 13.56.

Noch sei bemerkt, dass Jodosobenzol sowie Jodobenzol bei der Jodkaliumbehandlung glatt in Jodbenzol übergehen, welches leicht isolirt und identificirt werden kann.

Die Angaben Willgerodt's bezüglich der Jodkaliumreactionen sind vielleicht, wenigstens theilweise, dadurch zu erklären, dass er es unterliess, die Jodkaliumlösung mit Essigsäure anzusäuern. Dann musste er allerdings etwas zu wenig Jod finden, da ja Oxydationsmittel auf Jodkaliumlösung unter Bildung von Aetzkali einwirken, das einen Theil des Jods absorbirt.

Die Jodkaliumreactionen verlaufen quantitativ selbst in der Kälte und in stark verdünnter Lösung.

Umwandlung des Jodosobenzols in Jodobenzol.

Willgerodt giebt an, das Jodobenzol entstehe aus Jodosobenzol durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Diese Angabe war mir in Rücksicht auf das ganz andersartige Verhalten der Jodosobenzoësäure besonders auffällig. Bei der Prüfung der bezüglichen Angabe habe ich gefunden, dass der Luftsauerstoff bei dieser Reaction keine Rolle spielt, sondern dass hierbei ein Theil des Jodosobenzols den andern gemäss der Gleichung:

$$2\,C_6H_5JO = C_6H_5JO_2 + C_6H_5J$$

oxydirt. In der That beobachtet man nach längerem Erhitzen des Jodobenzols auf dem Wasserbade in einer Kohlensäureatmosphäre eine Gewichtsabnahme entsprechend mehr als der Hälfte der angewandten Substanz: 0.3063 g Substanz verloren nach 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, in einem mit Kohlensäure gefüllten, aufs Sorgfältigste von Luft befreiten Erlenmeyer'schen Kolben 0.1833 g an Gewicht. Der Rückstand war reines Jodobenzol. Das entweichende Jodbenzol wurde, so weit als thunlich, aufgefangen und durch Beobachtung seiner Eigenschaften und Umsetzungen identifizirt. Ohne Gefahr und Verlust lässt sich diese Umsetzung auf trocknem Wege bei Anwendung grösserer Mengen in der Art ausführen, dass man das Jodosobenzol, in dünner Schicht ausgebreitet, auf einer flachen Uhrschale oder dem flachen Boden eines Erlenmeyer-Kolbens auf — nicht im — kochenden Wasserbade erhitzt. Beim Erhitzen im Trockenschranke auf 95°, sowie in einer mit Kohlensäure gefüllten U-Röhre im Wasserbade beobachteten wir öfters heftige Verpuffung, die im letzteren Falle einmal bereits bei 94° eintrat.

Hiernach ist auch die Angabe Willgerodt's, nach welcher für Jodoso- und Jodobenzol besondere Zersetzungs- bezw. Explosionstemperaturen angegeben werden, zu corrigiren. Nach dem Erhitzen über die Umwandlungstemperatur ist Jodosobenzol überhaupt im Schmelzpunktsröhrchen — wir verwandten ein aufs Sorgfältigste von Luft befreites, mit luftfreier Kohlensäure gefülltes Röhrchen — nicht mehr vorhanden, sondern in Jodobenzol übergegangen, wie man nicht nur durch die genaue Untersuchung, sondern auch deutlich schon an der Farbenänderung beobachten kann. Die Explosion oberhalb 200° ist daher auf das zuvor gebildete Jodobenzol zurückzuführen. — Bei raschem Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen erfolgt der Farbenwechsel, welcher die Umwandlung des hell-gelblichen Jodosobenzols in das völlig weisse Jodobenzol bezeichnet, meist etwas höher, als beim Erhitzen grösserer Mengen auf dem Wasserbade — in der Regel zwischen 100 und 130°.

Bezüglich der Darstellung des Jodosobenzols erlaube ich mir noch zu bemerken, dass dieselbe am besten durch mehrstündiges

Verreiben des Jodidchlorids mit Natronlauge erfolgt. Die von Willgerodt beschriebenen störenden Erscheinungen können so bequem vermieden werden. —

Diese Richtigstellungen, welche die Beziehungen der Jodosobenzoësäure zum Jodosobenzol ins rechte Licht setzen sollen, vorauszuschicken, schien mir nothwendig, während es mir fern liegt, damit dem Verdienste, welches sich Willgerodt durch seine schöne Entdeckung erworben hat, in irgend welcher Weise Abbruch thun zu wollen.

Der Schmelzpunkt der Jodosobenzoësäure

wurde von uns zuerst bei 209°, dann bei 211°, später bei 226° beobachtet. öchte keiner dieser Angaben einen endgültigen Werth beilegen, da der Schmelzpunkt, welcher sich durch oftmaliges Umkrystallisiren nicht weiter erhöhen lässt, zuweilen bei neuen Darstellungsweisen ohne irgend welche besondere Reinigung doch wieder höher gefunden wird. Neuerdings beobachteten wir bei einem, mit übermangansaurem Kalium behandelten Präparate schon nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 233°.

Diese ausserordentliche Verschiedenheit der Schmelzpunkte bei sonstigem völlig gleichen Verhalten liess mich anfangs vermuthen, dass es 2 isomere Säuren gäbe, und in der That zeigen die Präparate vom Schmelzpunkt 211 und 226° erhebliche Verschiedenheiten in der Löslichkeit. Ich glaube aber jetzt doch, dieselben für identisch halten zu sollen, zumal seit wir gefunden haben, dass ganz reine, aus Alkohol mehrfach umkrystallisirte Ortho-Jodbenzoësäure sofort rein weisse, bei 226° schmelzende Säure erzeugt. Auch geben die niedrig schmelzende und hochschmelzende das gleiche, später zu beschreibende Acetylderivat. Endlich gelang es auch, den Schmelzpunkt der bei 209° schmelzenden Säure durch sehr oftmals wiederholtes Umkrystallisiren erheblich zu erhöhen, wenn derselbe auch freilich bisher nicht bis auf 233° hat gebracht werden können. — Da übrigens die Säure beim Schmelzen totale Zersetzung unter Gasentwicklung erleidet, so ist von Schmelzpunktsbestimmungen eine völlige Schärfe überhaupt nicht zu erwarten.

Darstellungsweisen der Jodosobenzoësäure.

1) Durch Oxydation von *o*-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure: man übergiesst 1 g durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung entfärbte, möglichst reine *o*-Jodbenzoësäure mit 14 ccm rauchender Salpetersäure, wobei unter Selbsterwärmung Lösung eintritt, erwärmt noch einige Sekunden auf eine Temperatur, welche 50° nicht übersteigt, lässt erkalten, giesst auf Eis, saugt den Niederschlag nach einiger Zeit ab, wäscht mit Wasser gut aus und krystallisirt aus viel kochendem Wasser um.

2) Durch Oxydation von o-Jodbenzoësäure mit übermangansaurem Kali in saurer Lösung:

Man übergiesst 2 g fein gepulverte *o*-Jodbenzoësäure mit 40 ccm einer Permanganatlösung, welche auf 100 Theile Wasser 2.3 Theile festes Salz enthält, und 30 ccm 12procentiger Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden, kocht jetzt einige Male kurz auf, bis der über die Flüssigkeit emporsteigende Schaum durch die sich ausscheidende Jodososäure zu stehen anfängt, versetzt sodann mit 280 ccm heissen Wassers, kocht jetzt noch ½ Minute und filtrirt die siedend heisse Flüssigkeit von ausgeschiedenem Braunstein durch ein Faltenfilter. Das schwach gelb gefärbte Filtrat scheidet beim Erkalten 1.5 g fast farblose Jodososäure ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren blendend weiss und lebhaft silberglänzend ist und in der Regel sogleich bei 225—226° schmilzt.

0.2380 g der so gewonnenen Substanz verbrauchten 18.8 ccm $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung.

Ber. 0.2289 g } abgeschiedenes Jod.
gef. 0.2387 » }
Ber. Procente: Activer Sauerstoff 6.06.
Gef. » » 6.06.

Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man nur noch sehr wenig, durch Umkrystallisiren nicht zu reinigende Säure.

3. Durch Ueberführung der *o*-Jodbenzoësäure in Dichlorid und Zerlegung des letzteren mittels Alkali:

1 g *o*-Jodbenzoësäure wurden in 20 ccm Chloroform suspendirt und ½ Stunde lang ein lebhafter Strom trockenes Chlor eingeleitet; das Chloroform wurde an freier Luft verdunstet und das restirende, gelb gefärbte, krystallinische Dichlorid kurze Zeit mit Natronlauge gekocht, wobei Alles in Lösung ging. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure erhielt man sofort reine, weisse Jodosobenzoësäure, die in der Regel sogleich bei 226° schmolz.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure bekommt man nur dann ein reines Präparat, wenn man sich genau an die unter 1) angegebenen Bedingungen hält, namentlich sehr reine *o*-Jodbenzoësäure verwendet. Erhitzt man stärker oder kocht man gar, so zeigt die entstandene Jodososäure einen niedrigeren Schmelzpunkt, gelbe Färbung und eine andere, auch durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren nicht zu verändernde Löslichkeit, als die mit übermangansaurem Kali bereitete. Die Zusammensetzung bleibt dennoch dieselbe, desgleichen die von uns wiederum quantitativ verfolgte Einwirkung auf angesäuerte Jodkaliumlösung. Nur durch Ueberführung in die krystallisirte Acetylverbindung und Wiederabscheidung der Säure aus dieser ist es möglich, sie auch in ihren physikalischen Eigenschaften mit jener in Uebereinstimmung zu bringen.

Zu den Eigenschaften der Jodosobenzoësäure ist noch nachzutragen, dass dieselbe — wenngleich aus siedendem Wasser gut umzukrystallisiren und daraus, wenn rein, in lebhaft silberglänzenden Blättchen krystallisirend — doch in kaltem Wasser äusserst schwer löslich ist. Auch in Aether ist sie nur spurenweise löslich, und man kann daher andere Säuren durch Ausschütteln mit Aether von ihr trennen, so z. B. die *o*-Jodbenzoësäure[1]).

Salzbildung der Jodosobenzoësäure.

Die farblose Säure löst sich in Alkalien und Soda leicht mit intensiv gelber Farbe und wird durch Mineralsäuren wieder ausgefällt. Obwohl sie dadurch völlig als Säure charakterisirt ist, gehört sie doch zu den schwächsten Säuren, wie das schon Wachter und ich angedeutet haben. Aus der Lösung ihres Baryumsalzes wird sie durch Kohlensäure vollständig ausgefällt. Beim Kochen mit kohlensaurem Kalk oder Baryt wird nur wenig Säure als neutrales Salz gelöst, das meiste bleibt unangegriffen. Nach den Bestimmungen, welche ich der Güte des stets hülfsbereiten Collegen Ostwald verdanke, erweist sie sich auch bei der Untersuchung ihres Leitungsvermögens als eine der schwächsten Säuren. Derselbe fand:

v	μ	100 m	100 k
224	4.35	1.23	0.000068
448	5.64	1.59	0.000058
896	8.19	2.32	0.000061

$k = 0.00006.$

Im Gegensatze hierzu ergab:

o-Jodbenzoësäure.

v	μ	100 m	100 k
169	134	37.7	0.135
338	171	48.0	0.131
676	213	49.8	0.132
1352	254	71.3	0.131

$k = 0.132.$

»Letztere Zahl ist identisch mit der für *o*-Chlorbenzoësäure erhaltenen. Die Constante der Jodosobenzoësäure ist viel kleiner als die der schwächsten Carbonsäuren, die um 0.0013 liegen.«

[1]) Hier sei einer eigenthümlichen Erscheinung gedacht, für welche ich eine befriedigende Erklärung nicht geben kann: versetzt man kalte, saure Filtrate, welche Salzlösungen und *o*-Jodbenzoësäure gelöst enthalten, mit ganz wenig Jodkalium, so fällt die Jodbenzoësäure in Blättchen aus. Da Kochsalz eine gleiche Erscheinung nicht hervorruft, kann dies wohl nicht als einfaches Aussalzen aufgefasst werden.

Schon Wachter und ich hatten in Rücksicht auf die Schwäche der Säure die Vermuthung aufgestellt, dass sie vielleicht gar keine Carbonsäure sei, sondern in der tautomeren Form vorliege:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\J:O\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}J.OH\\CO\end{matrix}O.$$

Für diese Annahme haben indessen sichere Beweise bisher nicht erbracht werden können. Die ausserordentlich schwach saure Natur steht im Einklang mit der von Willgerodt entdeckten, überraschenden Thatsache, dass Jodosobenzol eine Base, wie Bleioxyd, ist und sich mit Essigsäure und deren Homologen zu gut krystallisirenden Salzen verbindet. Ist hiernach wunderbarer Weise die Gruppe $-J=O$ stark basisch, so wird es verständlich, dass die Jodosobenzoësäure eine äusserst schwache Säure ist. —

Das Natronsalz.

erhält man durch längeres Kochen von Sodalösung mit einem Ueberschusse der Säure, welcher beim Erkalten auskrystallisirt. Man dampft das Filtrat ein, nimmt in wenig Wasser auf, filtrirt und dampft die gelbe Löung zur Trockne. Das Natronsalz hinterbleibt in Gestalt eines gelben Firniss, welcher nicht weiter gereinigt werden kann:

Analyse: Ber. Procente: Na 8.0.
Gef. » » 7.6.

Das Calciumsalz

entsteht beim Kochen der Säure mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk; wie schon gesagt, bleibt ein grosser Theil der Säure ungelöst. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht. Das Salz ist amorph und reagirt, wie das Natriumsalz, stark alkalisch:

Analyse: Ber. Procente: Ca 7.0.
Gef. » » 6.7.

Das Baryumsalz gleicht dem Calciumsalze.

Das Silbersalz

vermochten Wachter und ich aus der Ammoniaklösung nicht rein zu erhalten, wohl aber bekommt man es aus der Lösung des Natron- oder besser Kalksalzes durch Fällen mit Silbernitrat als einen gelben, nach dem Trocknen äusserst explosiven Niederschlag. Die Explosivität ist verschieden, je nach dem Grade der Vertheilung. Einige Präparate explodirten unter Feuererscheinung, als sie nur mit Salzsäure übergossen waren; andere erst beim trocknen Erhitzen, und auch diese mehr oder weniger heftig.

Die Analyse ergab die Formel $C_6H_4<^{JO}_{COO\,Ag}$, doch war nur das aus dem Kalksalze bereitete Salz rein bezw. frei von beigemengtem Silbercarbonat zu erhalten.

Folgende Fällungen wurden dargestellt:

Kupfer- und Nickelsalz: hellgrün,
Blei- und Quecksilbersalz: hellgelb,
Zink- und Mangansalz: weiss,
Eisenoxydsalz: gelb.

Einen

Ester

der Säure haben wir bisher nicht gewinnen können. Beim Einleiten von Salzsäure in die in Alkohol suspendirte Säure entwickelt sich Chlor und es ensteht *o*-Jodbenzoësäureester.

Das trockne Silbersalz, welches anfangs und beim Arbeiten im Kleinen auf Jodmethyl kaum einwirkt, giebt beim längeren Kochen damit in grösseren Mengen Verpuffung und totale Zersetzung.

Wir haben auch versucht, ausgehend vom Dichlorid des *o*-Jodbenzoësäureäthylesters, zu dem Ester der Jodososäure zu gelangen. Jenes Dichlorid ensteht — in der Weise wie Phenyljodidchlorid aus Jodbenzol — durch einstündiges Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von 3 g *o*-Jodbenzoësäureäther in 10 ccm Chloroform. Es bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in Gestalt schöner, gelber Krystalle zurück, die rasch abgepresst wurden und deren Zusammensetzung der Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\JCl_2\end{matrix}$$

entspricht, wie die von uns wiederum quantitativ verfolgte Umsetzung mit Jodkalium zeigt, die nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H^4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\JCl_2\end{matrix} + 2HJ = C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\J\end{matrix} + J_2 + 2HCl.$$

a) 0.1780 g Substanz schieden ab 0.1251 g Jod; ber. 0.1306 g.
b) 0.4239 g Substanz schieden ab 0.3136 g Jod; ber. 0.3111.

Der zurückbleibende Jodbenzoësäureäther konnte mit dem bekannten [1]) identifizirt werden.

Eigenthümlich verlief die Zersetzung dieses Dichlorides durch Natronlauge. Es tritt hierbei bereits in der Kälte und — entsprechend der Einwirkung von Alkali auf das Dichlorid der Jodbenzoësäure — Bildung von Jodososäure ein, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\JCl_2\end{matrix} + 2H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\JO\end{matrix} + C_2H_5OH + 2HCl.$$

0.5 g des Dichlorids wurden mit 0.14 g NaOH und 3 ccm Wasser in einer Schale längere Zeit lang verrieben, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Er erwies sich als reine Jodososäure.

[1]) W. Wachter, Diss. Heidelberg 1892.

Auch ein

Säurechlorid der Jodosobenzoësäure

konnte bisher nicht dargestellt werden. Phosphorpentachlorid erzeugt unter lebhafter Reaction das Chlorid der *o*-Jodbenzoësäure.

Hydroxylamin wirkt auf Jodosobenzoësäure ein unter lebhafter Gasentwicklung und Reduction.

Auf aromatische Amine wirkt Jodosobenzoësäure unter Farbstoffbildung ein. Beim Erhitzen mit *m*-Nitranilin in Eisessig entsteht eine schöne, rothe Färbung.

Jodosobenzoësäure und aromatische Amine.

Die nahe liegende Erwartung, aus den Jodosokörpern mit aromatischen Aminen Körper vom Typus des Azobenzols, mit der Gruppe $-J=N-$, zu erhalten, hat sich leider bisher nicht bestätigt. Mit Anilin in eisessigsaurer Lösung stehen gelassen, giebt die Jodosobenzoësäure eine dunkelbraune, amorphe, unfiltrirbare Masse.

Näher untersucht wurde ihre Einwirkung auf Anthranilsäure. 1 g Jodosobenzoësäure wurde in 10 ccm Eisessig gelöst, mit 1 Mol. Anthranilsäure versetzt, die ebenfalls in Lösung ging. Nach $1^1/_2$ tägigem Stehen wurde von einem geringen Niederschlag abfiltrirt, die dunkelbraune Lösung in Wasser gegossen, der amorphe Niederschlag abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen; er löste sich in Schwefelsäure mit violetter, in Kali mit der Farbe des Kaliumferrates. Er enthielt nur 3.5 pCt. Jod.

Das Filtrat enthielt, neben unveränderter Jodososäure, *o*-Jodbenzoësäure und Spuren von Benzoësäure. Demnach wirkte die Jodbenzoësäure auf aromatische Amine nur oxydirend ein, indem amorphe Farbkörper erzeugt werden.

Aethylamin und Jodosobenzoësäure

reagiren in wässeriger Lösung bei 130° glatt unter Bildung von Salicylsäure. Die Hoffnung, so eine Jodazoverbindung, $C_2H_5-N=J-C_6H_4COOH$, zu erhalten, wurde also nicht erfüllt; der Versuch soll in essigsaurer Lösung unter Anschluss von Wasser wiederholt werden.

Jodosobenzoësäure wird durch kurze Behandlung mit wässriger schwefliger Säure und durch lang andauerndes Kochen mit Thierkohle zu *o*-Jodbenzoësäure reducirt.

Beim mehrstündigen Kochen mit 50 pCt. Alkohol tritt eine Reduction nicht ein.

Durch Kochen mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung wird *o*-Jodosobenzoësäure auffallender Weise z. Th. in *o*-Jodbenzoësäure verwandelt. Diese Reaction erinnert an das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds gegen Uebermangansäure, bei welchem ebenfalls beide Körper reducirt werden. Uebrigens entsteht

daneben stets etwas Jodsäure (vergl. bei der Einwirkung von Natronlauge) so wie unter gewissen Bedingungen eine aus Wasser in schönen, weissen Nadeln krystallisirende Säure, welche bei 230—235° mit äusserster Heftigkeit explodirt und sich als

Jodo-Benzoësäure, $C_6H_4<^{JO_2}_{COOH}$

erwiesen hat. Ueber diese interessante Verbindung werde ich gemeinsam mit Dr. Chr. Hartmann berichten.

Einwirkung von wässerigen Alkalien.

Beim längeren Kochen mit Natronlauge wird Jodosobenzoësäure sehr wenig angegriffen. Selbst nach vielstündigem Kochen ist der grösste Theil unverändert, allein ein kleiner Theil ist in Jodbenzoësäure verwandelt, während die Lösung etwas jodsaures Natron enthält, das als Silbersalz, JO_3Ag, isolirt werden kann. Jodsaures Silber geht beim Behandeln mit angesäuerter Jodkaliumlösung unter Ausscheidung von Jod in Jodsilber über; diese Umsetzung wurde zur Analyse benutzt.

Ber. für $AgJO_3$.

Procente: activer O 16.92.

Gef. » » » 15.14.

Ber. für $AgJO_3$.

Procente: Ag 38.16.

Gef. » » 38.58.

Diese Resultate können wohl in Anbetracht der äusserst geringen Substanzmenge, die analysirt wurde, als hinlänglich genaue gelten.

Das Kochen mit Natronlauge ist ein gutes Mittel, um niedrig schmelzende Jodosobenzoësäure zu reinigen. Nach dem Kochen mit diesem Agens aus der alkalischen Lösung abgeschieden, bildet eine zuvor noch gelbe und unreine Säure Blättchen von prächtigem Silberglanze und dem Schmelzpunkt 231°. Salicylsäure entsteht nicht.

Einwirkung von alkoholischem Alkali.

Beim Kochen der Jodosobenzoësäure mit alkoholischem Natron bildete sich Salicylsäure und Jodnatrium, wohl nach der Gleichung:

$$C_6H_4<^{JO}_{COOH} + NaOH = C_6H_4<^{OH}_{COOH} + NaJ + O.$$

Der frei werdende Sauerstoff würde dann den Alkohol oxydiren und in der That tritt beim Abdampfen des Alkohols deutlicher Aldehydgeruch auf.

Neben diesen Producten bildete sich auch Jodbenzoësäure, Jodsäure war nicht entstanden.

Einwirkung von Chlor auf Jodosobenzoësäure.

Suspendirt man ½ g der Säure in 25 ccm Chloroform, kühlt mit Eis und leitet nun unter Umschütteln Chlor ein, so geht nach ca.

1 Stunde Alles in Lösung. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende weissgelbe Rückstand giebt beim Verreiben mit Natronlauge in der Kälte glatt o-Jodbenzoësäure; die Ueberführung der Jodososäure in Jodobenzoësäure ist also auf diesem Wege nicht gelungen.

Acetylverbindung der Jodosobenzoësäure.

Um zwischen den Formeln:

$$C_6H_4<^{JO}_{COOH} \text{ und } C_6H_4<^{J.OH}_{CO}\ O$$

wenn möglich, eine Entscheidung zu treffen, wurde die Darstellung einer Acetylverbindung versucht. Da meines Wissens bisher keine einzige Carbonsäure bekannt ist, deren Carboxylwasserstoff bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid durch Acetyl ersetzt wird, so würde die Existenz einer Acetylverbindung ein erhebliches Moment zu Gunsten der zweiten Formel sein. In der That verhält sich die Jodososäure gegen Essigsäureanhydrid wie ein Alkohol oder Phenol, indem sie glatt in einen Acetylester übergeführt wird.

(Aus Essigsäure lässt sich die Jodosobenzoësäure unverändert umkrystallisiren, im Gegensatze zum Jodosobenzol, welches damit ein prächtiges essigsaures Salz der Formel

$$C_6H_5 . J(O . C_2H_3O)_2$$

liefert.)

Die fein gepulverte Säure wird in das fünffache Gewicht reines Essigsäureanhydrid eingetragen und im verschlossenen Gefäss einen Tag lang auf 40° erwärmt. Die Umwandlung ist vollständig, und das Acetat wird aus Essigsäureanhydrid, aus welchem es sich auch gut umkrystalliren lässt, in schönen, anscheinend monoklinen Säulen gewonnen.

Auch durch kurzes Kochen der Säure mit dem Anhydrid und langsames Erkalten der Lösung lassen sich diese Krystalle gewinnen. Dieselben schmelzen bei 166—167°.

Die Analyse nach Carius ergab die Formel:

$$C_6H_4<^{JO}_{COO . C_2H_3O}$$

Ber. Procente: J 41.5.
Gef. » » 41.8.

Um den activen Sauerstoff zu bestimmen, wurde die Substanz mit Jodkalium behandelt. Das ausgeschiedene Jod entsprach zwei Atomen. (0.1231 g gaben 0.1155 g Jod, berechnet 0.1022.) Um die Essigsäure quantitativ zu bestimmen wurden 1.2768 g mit 20 ccm Wasser im Rohr im Wasserbade erhitzt; die erhaltene Lösung wurde von der ausgeschiedenen Jodosobenzoësäure abfiltrirt und im Filtrat

die Essigsäure mit $^1/_{10}$ Normalnatron titrirt; verbraucht wurden 40,0 cm.

Ber. Procente: Acetyl 14.0.
Gef. » » 13.5.

Bei der Jodkaliumbehandlung gab das Acetat *o*-Jodbenzoësäure, bei der Zersetzung mit Wasser rein weisse Jodososäure vom Schmelzpunkt 230°.

Acetat der *p*-Dimethylamidobenzoësäure.

Die Existenz des Acetats, sowie das Verhalten gegen Basen und das elektrische Leitungsvermögen schienen für die Formel

$$C_6H_4\begin{cases} J.OH \\ CO \end{cases}\!\!\searrow O$$

zu sprechen. Um den aus der Existenz des Acetats gezogenen Schluss aber fester zu begründen, blieb noch zu prüfen, ob nicht sehr schwache Säuren, wie z. B. die aromatischen Amidosäuren, ebenfalls mit Essigsäureanhydrid Acetylester (gemischte Anhydride) geben. Mit den Amidosäuren selbst kann nun freilich der Versuch nicht angestellt werden, da dieselben sich an der Amidogruppe acetyliren würden. Ich habe daher das Verhalten der Säure

$$p.C_6H_4<\begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ COOH \end{matrix}$$

gegen Essigsäureanhydrid geprüft. Gäbe diese mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung, so würde die zuvor gezogene Schlussfolgerung dadurch an Berechtigung gewinnen. Allein diese Säure verbindet sich leicht mit Essigsäureanhydrid. Kocht man dieselbe (das Präparat verdanke ich der Güte der Bad. Anilin- und Sodafabrik) mit dem 5fachen Gewichte Essigsäureanhydrid, so krystallisiren beim Erkalten hübsche Nadeln, welche bei 109° C. schmelzen. Die Amidosäure selbst schmilzt bei 236° C.

Analyse des Acetats: 0.3498 g wurden 6 Stunden in der Bombe im Wasserbad mit 15 ccm Wasser erhitzt und die gebildete Essigsäure titrirt.

Ber. Procente Acetyl 20.77.
Gef. » » 20.35.

Die Bildung eines Acetates

$$C_6H_4<\begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ COO.CO.CH_3 \end{matrix}$$

beweist, dass auch schwache Carbonsäuren sich mit Essigsäureanhydrid verbinden, und ein Schluss auf die Structur der Jodososäure kann daher aus ihrem Verhalten bei der Acetylirung nicht gezogen werden.

Wir haben bei dieser Gelegenheit constatirt, dass auch Benzoësäure beim gelinden Sieden mit Essigsäureanhydrid eine krystallinische Verbindung giebt, welche nach ihrem Schmelzpunkte Benzoësäureanhydrid zu sein scheint.

Versuche zur Gewinnung von Meta- und Para-Jodosobenzoësäure.

Es ist uns auf keine Weise gelungen, die *m*- und *p*-Jodbenzoësäure in Jodosokörper überzuführen. Gegen Oxydationsmittel verhalten sie sich gänzlich anders als ihr Isomeres der Orthoreihe, indem sie durch Salpetersäure einfach nitrirt, durch Uebermangansäure nicht oxydirt werden.

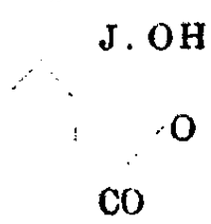
Auch der Umweg über die Jodidchloride führt nicht zum Ziel. Wie die *o*-Jodbenzoësäure werden sie durch Chlor leicht in Jodidchloride umgewandelt, welche aber mit Alkali ganz anders als das Ortho-Jodidchlorid reagiren. Während ersteres glatt Jodosobenzoësäure giebt, liefern sie nach der Gleichung

$$C_6H_4<^{JCl_2}_{COOH} + 2NaOH = C_6H_4<^{J}_{COOH} + NaCl + NaClO + H_2O$$

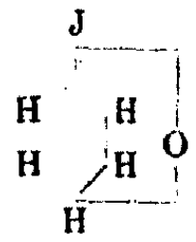
neben unterchlorigsaurem Salz die unveränderten Jodbenzoësäuren zurück. Dieser letztere Versuch ist besonders auffallend und scheint anzudeuten, dass die Jodososäuren der isomeren Reihe nicht existiren. Man muss daher wohl schliessen, dass das Jodbenzol durch den Eintritt einer, dem Jod nicht benachbarten Carboxylgruppe die Fähigkeit verliert, sein Jodatom in die Jodosogruppe zu verwandeln. Dies gilt indessen nur mit der Einschränkung, dass nicht weitere negative Gruppen im Molekül sind. Die nitrirte *p*-Jodbenzoësäure (s. weiter unten) lässt sich leicht zu Jodosäure oxydiren.

Da nach Willgerodt's Versuchen das Para-Jodtoluol eine Jodosoverbindung giebt, so ist die zuvor erwähnte eigenthümliche Wirkung des Carboxyls in Meta- oder Parastellung nicht allen Seitenketten eigenthümlich — der Methylgruppe z. B. nicht.

Diese Beobachtungen waren es, welche uns in der Annahme bestärkten, die Jodosobenzoësäure sei keine Carbonsäure; nimmt man die zweite Formel an, so würde nur in der Orthostellung die Existenz eines 5gliedrigen Ringes



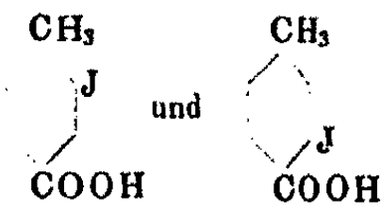
zu Stande kommen und dadurch die alleinige Existenz der Jodososäure in der Orthoreihe sich erklären. Freilich würde diese Auffassung zur Annahme einer verschiedenen Structur der Jodososäuren und Jodosokohlenwasserstoffe führen, falls man nicht dem Jodosobenzol die Formel



zuschreiben will, deren Analogon ja auch bereits für das Nitrosobenzol vielfach in Erwägung gezogen worden ist.

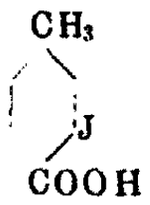
Isomere Jodtoluylsäuren und ihr verschiedenes Verhalten bei der Oxydation.

In jedem Falle ergiebt sich aus dem Mitgetheilten die Wahrscheinlichkeit, dass diejenigen aromatischen Säuren, in welchen Carboxyl und Jod in Orthostellung stehen, Jodososäuren geben werden, andere aber nicht. Um diesen Schluss zu prüfen, sind verschiedene Versuche unternommen worden. Zunächst hat Hr. Klöppel die nächsten Homologen der Para-Jodbenzoësäure, die isomeren Jodtoluylsäuren



dargestellt und sich überzeugt, dass die erstere keine Jodosoverbindung liefert. Weder mit Salpetersäure, noch mit übermangansaurem Kali lässt sie sich zu einer solchen oxydiren, noch führt der Weg über das Dichlorid zum Ziel. Sie liefert zwar mit Chlor leicht ein Dichlorid, welches aber mit Alkali, ganz wie ihr niederes Homologes, reagirt, indem es unterchlorigsaures Salz und die ursprüngliche Jodtoluylsäure giebt.

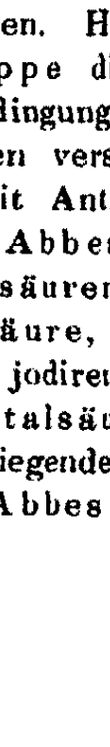
Die Probe in umgekehrter Richtung, ob nämlich diejenigen jodsubstituirten aromatischen Säuren, bei welchen Jod und Carboxyl benachbart stehen, regelmässig Jodosoverbindungen geben, ist ebenfalls in Angriff genommen worden und bildet soeben den Gegenstand weiterer Untersuchungen. Hr. Klöppel untersuchte auch die zweite von ihm dargestellte Jodtoluylsäure



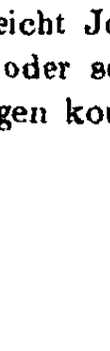
auf die Fähigkeit, sich oxydiren zu lassen. In der That liefert sie leicht eine Jodosotoluylsäure, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\JO\\COOH\end{cases}$, welche sich genau wie Jodosobenzoësäure verhält.

Substituirte Toluylsäuren; Jodterephtalsäure.

Eine Reihe eigenthümlicher Beobachtungen hat bei der Bearbeitung dieser Frage Hr. Abbes gemacht. Den einfachsten und leichtesten Weg, zu einer jodirten Homologen der Benzoësäure zu gelangen, bei welcher Jod und Carboxyl benachbart stehen, schien die Nitrirung, Amidirung und Jodirung der (jetzt käuflichen) Metatoluylsäure zu bieten. Hierbei entstehen zwar mehrere isomere Säuren, welche aber die Nitrogruppe neben dem Carboxyl enthalten und daher ohne Weiteres auf die Jodosoreaction geprüft werden sollten. Hier zeigte es sich nun auffallender Weise, dass die Amidogruppe dieser Säuren sich nach dem Diazotiren unter den üblichen Bedingungen nicht durch Jod ersetzen liess. Obwohl er unter den verschiedensten Bedingungen arbeitete und Parallelversuche mit Anthranilsäure ihm glatt *o*-Jodbenzoësäure ergaben, erhielt Hr. Abbes aus den entsprechenden Homologen stets nur Oxytoluylsäuren. Ein ganz ähnliches Resultat gab die Amidoterephtalsäure, welche sich leicht diazotiren, dann aber bisher nicht weiter jodiren liess. Hr. Abbes erhielt stets nur die bekannte Oxyterephtalsäure. Da nun das Studium der Jodterephtalsäure für die vorliegende Frage ein ganz besonderes Interesse bietet, versuchte Hr. Abbes dieselbe auf andere Weise zu erhalten. Aus dem Xylidin,



konnte er leicht Jodxylol erhalten, welches sich wohl zu Jodtoluylsäure, nicht oder schwierig aber weiter zu Jodterephtalsäure oxydiren liess. Dagegen konnte er die gesuchte Säure



durch Oxydation der vorher besprochenen, von Hrn. Klöppel dargestellten Jodtoluylsäure erhalten. Mit dem Studium derselben ist er zur Zeit beschäftigt.

Nitrirte *p*-Jodosobenzoësäure.

Ein sehr überraschendes Resultat erhielten wir bei der Untersuchung der *p*-Jodbenzoësäure. Wie schon erwähnt, lässt sich dieselbe nicht jodosiren, wohl aber leicht nitriren. Wird nun die erhaltene Nitrosäure weiter mit rauchender Salpetersäure gekocht, so entsteht eine feuriggelbe, in den üblichen Lösungsmitteln fast

unlösliche Säure von der Formel $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\JO\\COOH\end{cases}$, welche wie chromsaures Blei aussieht und sich durchaus wie eine Jodososäure verhält. Dieselbe wird soeben von Hrn. Allen ausführlich studirt. Durch Jodkalium und andere Reductionsmittel wird sie glatt in Jod-*p*-nitrobenzoësäure verwandelt. Interessant ihr Verhalten gegen alkoholisches Alkali, mit welchem sie glatt in Jodsäure, Jodnitrobenzoësäure und *m*-Nitrobenzoësäure übergeht:

$$2\,C_6H_3\begin{cases}JO\\NO_2\\COOH\end{cases} + 3\,NaOH = 2\,H_2O + JO_3Na + C_6H_3\begin{cases}NO_2\\J\\COONa\end{cases} + C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2\\COONa.\end{matrix}$$

Diese interessante Bildungsweise der *m*-Nitrobenzoësäure gewährt die Möglichkeit aus Jodnitrobenzoësäure das Jod unter Intactlassung der Nitrogruppe zu eliminiren.

Nitrirte Jodosotoluylsäure.

Die Bildung derartiger nitrirter Jodososäuren scheint eine ziemlich allgemeine Fähigkeit derjenigen Nitrosäuren zu sein, welche sich von Jodbenzoësäuren ableiten, die ihrerseits nicht jodosirt werden können. So fand Hr. Klöppel, dass die Jodtoluylsäure,

$$CH_3$$
$$J$$
$$COOH$$

welche gemäss ihrer Structur nicht jodosirbar ist, durch Salpetersäure in der Kälte leicht nitrirt werden kann. Das erhaltene Nitroderivat tritt in zwei isomeren Formen auf; beim Kochen mit Salpetersäure giebt es eine Nitrojodosotoluylsäure, $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\JO\\NO_2\\COOH\end{cases}$, welche sich von der von Hrn. Allen untersuchten Säure zwar dadurch unterscheidet, dass sie weiss ist, während jene intensiv gelb ist, im Uebrigen aber sich ihr durchaus gleich verhält und ganz den Charakter einer Jodosoverbindung zeigt.

Die Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf o-Jodbenzoësäure

wird von Hrn. Dr. Gümbel untersucht. Während Salpetersäure immer nur Jodosobenzoësäure liefert, giebt das Säuregemisch, je nach

den Versuchsbedingungen, drei wohlcharakterisirte stickstoffhaltige Säuren, von denen zwei auf Jodkalium oxydirend wirken, während die dritte, unter Verdrängung des Jods entstehende, nicht damit reagirt. Die nähere Untersuchung dieser Säuren ist im Gange.

Die zahlreichen interessanten Fragen, welche in Folge der mitgetheilten Beobachtungen angeregt und zum Theil noch unbeantwortet sind, werden im hiesigen Laboratorium bearbeitet.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

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

Sitzung vom 12. Juni 1893.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest das folgende Schreiben der American Chemical Society:

New York, im April 1893.

Die New Yorker Section der American Chemical Society betrachtet es als angenehme Pflicht, ausländischen Chemikern, welche die Ausstellung in Chicago besuchen sollten, den etwaigen Aufenthalt in New York möglichst behaglich zu gestalten. Die Mitglieder des Empfangscomités ersuchen daher ihre deutschen Collegen, den muthmaasslichen Zeitpunkt ihres Aufenthalts unterzeichnetem Schriftführer mitzutheilen, welcher auch zu jeder schriftlichen Auskunft gern bereit steht.

Jedenfalls wird gebeten, bald nach der Ankunft Name und Hotel beim Secretariat einzuschreiben.

Im Auftrag des Empfangscomités:

Morris Loeb, Schriftführer,
University of the City of N. Y.
East Washington Square.

H. Carrington Bolton,
Vorsitzender.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Giwartovsky, Dr. R., Moskau;
Barbier, Prof. Ph., Lyon;
Hutchinson, A., Cambridge;
Hunsalz, P., Berlin;
Kalischer, G., Berlin;
Gallas, M., Erlangen;
Chapmann, Alfr. C., London;
Kunz, Philipp, Rostock;

Gauhe, W., Eitorf;
Hamburger, A., Philadelphia;
Lyon, T. L., Lincoln;
Löwenstein, E., Berlin;
Künne, H., Berlin;
Schkolnik, G., Heidelberg;
Wander, Dr., Howald, Dr., Vogt, Dr., } Bern;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Davidis, Ernst, Chem. Inst., Kiel (durch Th. Curtius und C. Stoehr);
Wormser, Sally, Heilbronner, Martin, } Techn. Hochschule, München (durch W. v. Miller und J. Plöchl);
Dörr, Dr. Theod., i. F. Fontaine & Co., Bockenheim (durch C. Hell und H. Nördlinger);
Brown, George E., Tettenhall Road 102, Wolverhampton (durch W. A. Tilden und S. Williamson);
Schramm, Prof. Dr. Julian, Universität Krakau (durch E. von Bandrowski und Ferd. Tiemann);
Wilkinson, Prof., Georgenstr. 35, Berlin N.W. (durch Ferd. Tiemann und S. Gabriel).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfg. 56 (Stickstoff-Sulfonsäuren). Breslau 1893.
711. Krüss, A. Specielle Methoden der Analyse. 2. Aufl. Hamburg und Leipzig 1893.

Der Vorsitzende: E. Fischer.

Der Schriftführer: F. Tiemann.

Mittheilungen.

260. A. Andreocci: Ueber ein neues Isomeres des Santonins und der santonigen Säure.

(Eingegangen am 25. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Gelegentlich meiner Mitwirkung bei dem Studium der santonigen Säure und anderer Reductionsproducte des Santonins, welches Herr Prof. Cannizzaro wieder aufgenommen hat, habe ich einige Versuche angestellt, deren Resultate ich hier kurz veröffentlichen möchte, weil sie in der directesten Weise die Constitutionsformel des Santonins beweisen, welche Herr Prof. Cannizzaro auf Grund der im hiesigen Institute ausgeführten Untersuchungen aufgestellt hat [1]).

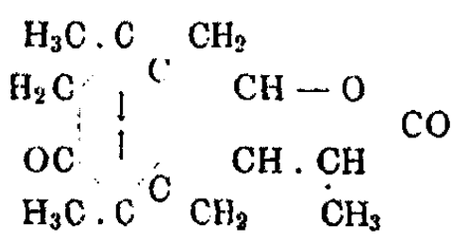
Das Santonin löst sich in rauchender Salzsäure auf und kann durch Wasser unverändert ausgefällt werden. Lässt man aber die Lösung während einiger Tage an einem kühlen Orte stehen, so scheidet sich nach und nach eine krystallinische, schwach rosa gefärbte Substanz aus. Filtrirt man sie, wäscht zuerst mit rauchender Salzsäure, dann mit Wasser und krystallisirt sie endlich wiederholt aus siedendem Alkohol, so erhält man sie in kleinen weissen Nädelchen, welche in Wasser und Salzsäure unlöslich sind, wenig in kaltem Alkohol, in Aether, Benzol, etwas mehr dagegen in siedendem Alkohol; ihr Schmelzpunkt liegt bei 260° wenn man sie rasch erhitzt, während sie bei langsamer Erhitzung unterhalb 260° sich zersetzen. Die Elementaranalyse und die ebullioskopische Bestimmung des Moleculargewichts in alkoholischer Lösung haben zu der Formel $C_{15}H_{18}O_3$ geführt. Der Körper ist also wirklich mit dem Santonin isomer und unterscheidet sich von diesem durch alle physikalischen Eigenschaften

[1]) S. Cannizzaro und Carnelutti, Su due acidi isomeri Santonoso e Isosantonoso, Gazz. chim. ital. 12, 393.
S. Cannizzaro, Sui prodotti di scomposizione dell' acido santonoso, Gazz. chim. ital. 13, 385.
P. Gucci, Ricerche sulla santoninossima e sui derivati, Gazz. chim. ital. 19, 367.
G. Grassi-Cristaldi, Sul Santoninfenilidrazone, sull' Iposantonina e sull' Isoiposantonina, Gazz. chim. ital. 19, 382.
P. Gucci und G. Grassi-Cristaldi, Sopra alcuni derivati della Santonina, Gazz. chim. ital. 22. I², 1.
S. Cannizzaro und Gucci, Supra alcuni derivati dell' acido Fotosantonico, Rend. Acc. Lincei 1892, 2. Sem. 149.
G. Grassi-Cristaldi, Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina, del Santonone e Isosantonone, Gazz. chim. Ital. 22, 2ª, 123.

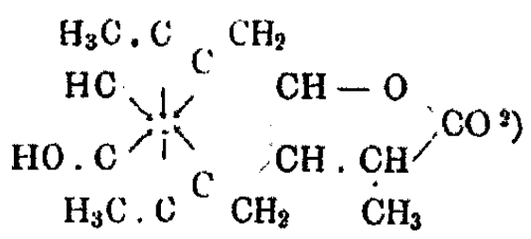
und besonders durch das specifische Drehungsvermögen, welches + 112° ist, während jenes des Santonins — 173° ist. Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind ohne Wirkung auf den Körper, er enthält demnach, im Gegensatz zu dem Santonin, keine CO-Gruppe, an deren Stelle aber ein Phenolhydroxyl. In der That erhält man, wenn man die Substanz mit siedendem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat behandelt, nach Entfernen des überschüssigen Anhydrids unter vermindertem Drucke, Waschen des Rückstandes mit Wasser, Extrahiren mit Aether und Verjagen des letzteren, das Acetylderivat, welches nach dem Umkrystallisiren bei 156° schmilzt und dessen Analysen, sowie die kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung zu der Formel $C_{17}H_{20}O_4 = C_{15}H_{17}O_3 . CO CH_3$ führen.

Durch Verseifen mit Kali und Ausfällen mit Salzsäure erhält man wieder das Isomere des Santonins, welches, wie letzteres, das Lacton einer sehr wenig beständigen Oxysäure darstellt und dementsprechend in Alkalicarbonaten unlöslich ist, löslich dagegen in den Aetz- und Erdalkalien, mit welchen es Salze der Oxysäure $C_{15}H_{20}O_4$ giebt; von diesen wurde das Baryumsalz analysirt. In der abgekühlten Lösung dieses Salzes erzeugt Salzsäure keine Fällung, Aether aber extrahirt eine Säure, welche als krystallinisch werdender Syrup zurückbleibt und sich allmählich in das Lacton umwandelt.

Wenn man von der von Hrn. Prof. Cannizzaro für das Santonin aufgestellten Formel [1]) ausgeht,



so kann man dem neuen Isomeren folgende Formel beilegen:



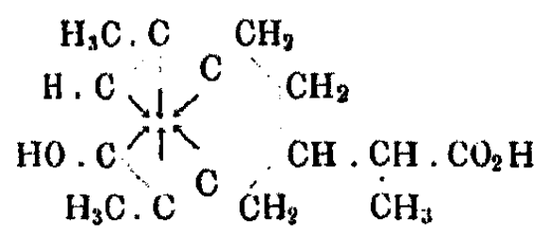
Die Gruppe $CH_2 . CO$ des Santoninmoleküls hat sich in die andere CH : COH umgewandelt und somit hat sich der aromatische, beständigere Ring gebildet, während der andere Ring des Naphtalins tetrahydrirt und folglich aliphatisch geblieben ist. Die neue Substanz ist also

[1]) Rend. Acc. Lincei 1892, 2. Sem., 149.

[2]) Ich wende hier die Bamberger'sche Schreibweise an, um den aromatischen Kern von der Seitenkette zu unterscheiden.

das Lacton der Dimethyloxytetrahydrooxynaphtylpropionsäure, ich hätte sie Isosantonin genannt, wenn man diesen Namen nicht schon einem anderen Isomeren des Santonins unbekannter Constitution gegeben hätte. Ich schlage vor, sie Desmotroposantonin zu nennen, um die Aenderung der Bindung zu kennzeichnen. Die entsprechende Oxysäure wird man alsdann Desmotroposantoninsäure nennen.

Nascirender Wasserstoff wirkt auf das Desmotroposantonin analog wie auf andere Lactone ein unter Bildung der Dimethyloxytetrahydronaphtylpropionsäure

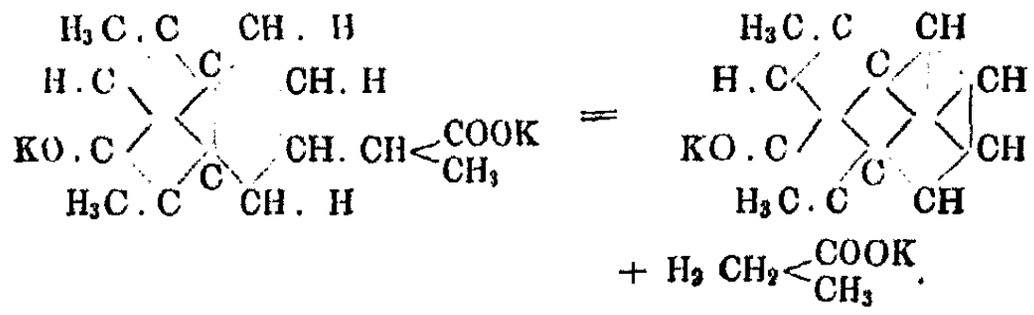


welche ich desmotroposantonige Säure nennen möchte. Dieselbe wird dargestellt, indem man eine Lösung von 1 Th. Desmotroposantonin in 50 Th. 72 procent. Essigsäure mit einem Ueberschuss von Zinkstaub während mehrerer Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Zusetzen von Wasser zu der filtrirten essigsauren Lösung fällt die Säure, gemischt mit noch etwas unverändertem Desmotroposantonin aus. Man behandelt den Niederschlag mit Natriumcarbonat, welches nur die Säure löst, und aus der filtrirten alkalischen Lösung gewinnt man durch Ansäuern die neue Säure wieder. Die durch Krystallisation aus Alkohol gereinigte Säure schmilzt bei 175°, ist löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure, unlöslich dagegen in Wasser. Die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung führen zu der Formel $C_{15}H_{20}O_3$. Sie ist also ein Isomeres der von Cannizzaro und Carnelutti[1]) untersuchten santonigen Säure, von welcher sie sich durch alle physikalischen Eigenschaften und durch das Drehungsvermögen unterscheidet. In der That ist sie linksdrehend mit der specifischen Drehung von -53.3, während die santonige Säure die specifische Drehung nach rechts von $+74.9$ besitzt.

Wenn man sie mit Kali geschmolzen auf 360° erhitzt, so entweicht Wasserstoff und es bilden sich die Kalisalze der Propionsäure und des Dimethylnaphtols. Man löst die Schmelze in Wasser, scheidet durch Kohlensäure das Dimethylnaphtol aus und aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrate kann man mit Wasserdampf die Propionsäure austreiben, welche als Silbersalz analysirt wurde. Ich habe diese Umsetzung mehrere Male wiederholt, den entwickelten Wasserstoff gemessen und das gebildete Naphtol und die Propionsäure

[1]) Gazz. chim. ital. 12, 393.

(als Baryumsalz) gewogen. Die erhaltene Menge dieser Producte entspricht ziemlich genau der folgenden Umsetzung:



Das erhaltene Dimethylnaphtol ist vollkommen identisch mit jenem, welches Cannizzaro und Carnelutti[1]) aus der santonigen und isosantonigen Säure erhalten haben. Diese bei einer bestimmten Temperatur glatte und quantitative Umsetzung der desmotroposantonigen Säure in Dimethylnaphtol, Propionsäure und Wasserstoff lässt keinen Zweifel mehr über die Constitutionsformel dieser Säure. Die übrigen stufenweisen Umsetzungen, welche von Santonin zu Dimethylnaphtol und Propionsäure führen, beweisen nach meiner Ansicht unzweideutig die dem Santonin beigelegte Formel.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

---

261. Julius Ephraim: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Lactone.

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 1. Juni.)

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Lactone ist vor einigen Jahren von W. Wislicenus (diese Berichte 20, 401) untersucht worden. Es wurde festgestellt, dass Phtalid und Valerolacton mit Phenylhydrazin ein Additionsproduct liefern, ohne dass Abspaltung von Wasser eintritt. Da diese Beobachtung sich nur auf gesättigte Lactone bezog, so wurde die folgende Untersuchung unternommen, deren Veröffentlichung bereits jetzt mit Rücksicht auf die Mittheilung von Hrn. Prof. R. Meyer über den gleichen Gegenstand in diesem Heft erfolgt. Als Ausgangsmaterial wurde das leicht zugängliche Benzalphtalid (S. Gabriel, diese Berichte 18, 3470) gewählt. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Benzalphtalid mit der halben Gewichtsmenge Phenylhydrazin ungefähr eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler, oder besser Benzalphtalid mit der doppelten Gewichtsmenge Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel, so scheidet sich

[1]) Gazz. chim. ital. 12, 406.

beim Abkühlen ein gelblicher Krystallbrei ab, der nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 171—172° erhalten wird. Die Analysen der Verbindung ergaben:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{16}N_2O$.

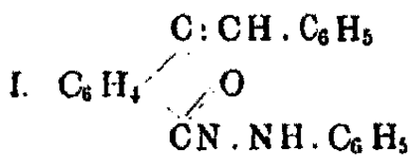
Procente: C 80.76, H 5.12, N 8.65.

Gef. » » 80.51, » 5.03, » 8.21.

Hiernach reagiren gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Benzalphtalid unter Austritt eines Moleküles Wasser mit einander.

$$C_{15}H_{10}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{21}H_{16}N_2O + H_2O.$$

Für die Constitution des gebildeten Körpers kam zunächst die folgende Formel in Betracht:



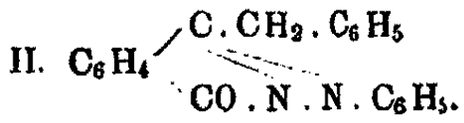
I.

Es zeigte sich jedoch, dass die Verbindung beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° nicht zersetzt wird, sondern unverändert bleibt, ein Verhalten, das mit der angeführten Formel nicht zu vereinbaren ist. Dagegen kann die Beständigkeit der Verbindung erklärt werden, wenn man bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzalphtalid die Entstehung eines ringförmigen Körpers mit zwei Stickstoffatomen annimmt.

Wenn Phenylhydrazin auf Benzalphtalid analog wie auf Phtalid einwirken würde, so müsste eine Aufspaltung des Lactonringes erfolgen und sich das Phenylhydrazid der α-Oxy-*o*-stilbencarbonsäure bilden, das sich in das Phenylhydrazid der α-Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure umlagen würde.

1. $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH):CHC_6H_5\\CO.NH.NHC_6H_5.\end{matrix}$ 2. $C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_2C_6H_5\\CO.NH.NHC_6H_5.\end{matrix}$

Diese Reaction ist als die erste Phase der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzalphtalid aufzufassen. Aus dem so gebildeten Zwischenproduct spaltet sich dann Wasser ab und es entsteht schliesslich der Körper:

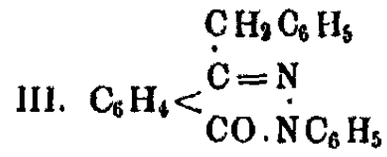


II.

Die Verbindung ist also hiernach ein Derivat des Phtalazons und wäre als (3)-Phenyl-(1)-benzylphtalazon zu bezeichnen.

Die Richtigkeit der Annahme, dass in der Verbindung aus Phenylhydrazin und Benzalphtalid ein geschlossener stickstoffhaltiger Ring vorliegt, ist weiter dadurch bewiesen, dass Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure beim Kochen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung den gleichen Körper liefert. Nach dieser Entstehungsweise, welche

die Formel I völlig ausschliesst, wäre neben der Formel II auch noch die Constitution



für die Verbindung in Betracht zu ziehen. Eine Entscheidung über diese beiden Formeln, für deren nähere Darlegung auf eine Mittheilung von S. Gabriel und Albert Neumann (diese Berichte 26, 521) hingewiesen werden muss, lässt sich zur Zeit nicht treffen.

262. Heinrich Biltz: Ueber Sprengstoffe.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Fr. Abel hat in seinen grundlegenden Untersuchungen über die Sprengstoffe[1]) festgestellt, dass eine Anzahl von Sprengstoffen sich nicht durch Erwärmung, durch Stoss oder Schlag gänzlich zur Explosion, sondern nur zu einem ruhigen Abbrennen oder zu einer partiellen Entzündung bringen lassen, dass sie zu einer brisanten Explosion aber durch einen Initialzünder, das heisst durch die Explosion eines zweiten Sprengstoffs veranlasst werden können. Nicht jeder beliebige andere Sprengstoff kann hierzu verwandt werden, selbst wenn er stärker wirkte, als der für den betreffenden Explosivkörper gerade besonders geeignete. So lässt sich Schiessbaumwolle nicht durch Jodstickstoff zur Explosion bringen, wohl aber leicht durch das nicht stärker wirkende Knallquecksilber. Als Erklärung für dieses merkwürdige Verhältniss zwischen Sprengstoff und Zünder nahm Abel an, dass eine gewisse Verwandtschaft oder ein Synchronismus der Explosionswelle zwischen beiden bestehen müsse, welche es ermöglicht, dass die Explosion des zuerst gezündeten Stoffes die Moleküle des andern zum Zerfall anregt. Auf jeden Fall ist, wie er experimentell feststellte, die rein mechanische Wirkung vom Stoss der Initialexplosion nicht ausreichend.

V. Meyer[2]) wies zuerst darauf hin, dass diese Erklärung für den Dynamit nicht stichhaltig sei. Er beobachtete, dass unter besonderen Umständen bei der Explosion von 5 g Dynamit nur ein Theil desselben zur brisanten Zündung gebracht werde, während der Rest durch die Explosion fortgeschleudert wird. Diese Erscheinung lässt sich mit den Abel'schen Anschauungen nicht vereinigen: denn nach ihnen müsste ein jeder Sprengstoff der beste Initialzünder für sich selbst

[1]) Compt. rend. 69, 105; 78, 1227, 1301, 1362, 1432.

[2]) Ann. d. Chem. 264, 127.

sein; ist doch bei beiden die Verwandtschaft am grössten, der Synchronismus der Explosionswelle vollkommen.

Versuche, die ich vor einiger Zeit mit den wichtigsten technisch verwendbaren Explosivstoffen anstellte, zeigten, dass sie sich sämmtlich dem Dynamit gleich verhalten. Ihnen allen — ich untersuchte Nitroglycerin, Dynamit, Schiessbaumwolle, Pikrinsäure und das der Schiessbaumwolle nahe stehende neue Militärschiesspulver — ist die Eigenthümlichkeit gemeinsam, dass sie schlechte Leiter ihrer eigenen Explosion sind.

Wenn man einige Tropfen Nitroglycerin in ein dünnwandiges *Capillarrohr aufsaugt und dies Röhrchen in eine Flamme bringt*, so erfolgt eine lebhafte Explosion des Nitroglycerins, ein Versuch, den meines Wissens V. Meyer vor einigen Jahren zuerst ausgeführt hat und den er in seinen Vorlesungen seitdem zu zeigen pflegt. Aber jedes Mal explodirt nur ein Theil des Sprengstoffes, trotzdem der aufgesaugte Tropfen im Röhrchen eine zusammenhängende, durch Luftbläschen nicht unterbrochene Masse bildet: stets wird eine zweite Explosion erfolgen, wenn man den Rest des Capillarrohres noch einmal in die Flamme bringt. Es vermag also die Explosion des einen durch die Flamme erwärmten und zur brisanten Zersetzung gebrachten Theiles des Nitroglycerins nicht die übrige Masse zur Explosion zu bringen. Ganz ebenso verhalten sich die übrigen oben genannten Explosivstoffe. Einseitig geschlossene Glasröhrchen von etwa 3 mm innerem Durchmesser, 1 mm Wandstärke und 12 cm Länge werden zu etwa $^2/_3$ ihrer Länge mit den betreffenden Körpern gefüllt; durch Zusammenpressen wurde der Inhalt verdichtet. Brachte man solche Röhrchen mit ihrem geschlossenen Ende in die Flamme eines Bunsenbrenners, so erfolgte nach wenigen Augenblicken eine lebhafte Explosion, bei der die erwärmte Stelle des Rohres und die benachbarten Theile zerschmettert wurden; doch jedesmal blieb in dem unverletzten Rest des Röhrchens ein nicht unbeträchtlicher Theil des Sprengstoffes — bei Schiessbaumwolle mehr als die Hälfte — unverbrannt zurück. Am merkwürdigsten zeigt sich die Erscheinung, wenn man statt eine grössere Menge des Sprengstoffs durch Erwärmung zur brisanten Explosion zu bringen, mit Hülfe eines durch den galvanischen Strom zum Glühen zu bringenden, in's Rohr eingeschmolzenen Platindrahtes nur den an diesem befindlichen Theil des Sprengstoffes entzündet. Bei solchen Versuchen fliegt mit einem kaum hörbaren Laut die Spitze des Rohres ab und nur der unmittelbar neben dem Platindraht befindliche Theil des Explosivkörpers hat an der Explosion theilgenommen. Wenn man bedenkt, dass bei dem verhältnissmässig grossen Durchmesser des Röhrchens die Bedingungen zur Fortpflanzung der Explosion sehr günstig sind, so muss die merkwürdige Indifferenz höchst auffällig erscheinen.

Pikrinsäure verhält sich etwas anders, indem sie unter den beschriebenen Bedingungen nicht zur Explosion gebracht werden kann, sondern schmilzt, zu verdampfen beginnt und das unterdessen weich gewordene Rohrende aufbläht. Wenn man ein wenig Knallquecksilber im Röhrchen durch Erwärmen zur Explosion bringt, so zündet dies die zunächst befindlichen Theile der Pikrinsäure brisant, mehr als die Hälfte bleibt jedoch unzersetzt übrig.

In dieser Eigenschaft der genannten Sprengstoffe, schlechte Leiter ihrer eigenen Explosion zu sein, scheint mir der Grund zu liegen, weshalb diese Stoffe, frei entzündet, ganz harmlos verbrennen:

Einige Tropfen Nitroglycerin auf ein Platinblech gegossen, lassen sich mit Hülfe einer Bunsenflamme nur langsam entzünden. Erst nach 20—30 Sekunden fängt die Masse Feuer und verbrennt mit schwacher, grünlich fahler Flamme ohne jedes Geräusch; meist weicht ein Theil aus, bleibt unverbrannt zurück und lässt sich erst durch weiteres Erwärmen zur Entflammung bringen. Aehnlich verhält sich Dynamit, nur vergeht, unzweifelhaft in Folge seiner lockeren Beschaffenheit, weniger Zeit bis er aufbrennt, und Schiessbaumwolle, die je nach dem Grade, bis zu dem sie zusammengepresst ist, mehr oder weniger schnell verbrennt: je lockerer sie ist, desto leichter flammt sie auf, je mehr zusammengepresst, desto langsamer verbrennt sie. Pikrinsäure schmilzt, wenn man sie direct mit einer Gasflamme erhitzt, und verbrennt bei weiterem Erwärmen schliesslich mit stark russender Flamme.

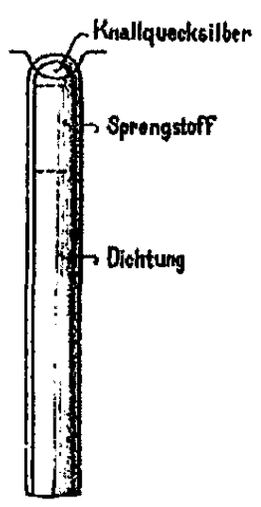
Der Vorgang hierbei scheint nun der folgende zu sein: durch die Flamme werden die dieser zunächst liegenden Moleküle zur Zerlegung gebracht. Bei der Schwierigkeit, die Zerlegung weiter zu verbreiten, werden die benachbarten Moleküle erst viel später und die weiter entfernten durch diese erst noch später entzündet, und die Zerlegung verbreitet sich langsam durch die Masse. Hierdurch erklärt sich, dass das dichte Nitroglycerin nur langsam verbrennt und ebenso zusammengepresste Schiessbaumwolle, dass aber das lockere Dynamit und lockere Schiessbaumwolle viel rascher verbrennen: ein jedes Theilchen flammt auf und zündet durch die völlig zur Entwicklung kommende Flamme leicht das nächstliegende. Je dichter das Material ist, desto schlechter pflanzt sich die Entzündung fort. Ein treffliches Beispiel hierfür ist unser neues Militärschiesspulver, welches offen entzündet nur ganz ausserordentlich langsam und unvollkommen verbrennt, eine Eigenthümlichkeit, die ihre Erklärung ebenfalls in der dichten Beschaffenheit des durch Gelatinirung entstandenen Körpers findet.

Hiermit steht in Zusammenhang, dass die Verbrennung von Sprengstoffen keine Sprengwirkung ausübt; selbst beim Verbrennen grösserer Mengen wird auf die Unterlage kein Einfluss ausgeübt, trotzdem die Verbrennung eine ähnliche, wenn auch bei der niedrigeren

Temperatur etwas geringere Menge Gas liefern muss als die brisante Explosion. Da dieses Gas nach und nach innerhalb eines grösseren Zeitintervalls frei wird, ist es ganz klar, dass seine Wirkung eine nur geringe sein muss, dass ferner kein Knall entsteht.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn der Sprengstoff durch Initialzündung zur Explosion gebracht wird. Diese Initialzündung besteht darin, dass eine geringe Menge (0.3 — 1 g) eines anderen durch Entzündung, Stoss u. s. w. leicht zur momentanen Explosion zu bringenden Sprengstoffes innerhalb oder dicht neben der Masse des Explosionsstoffes entzündet wird. Durch die plötzliche Erschütterung[1]), über deren Natur wir noch nichts Näheres wissen, werden sämmtliche Moleküle des Explosivstoffes gleichzeitig getroffen und zur Zerlegung veranlasst. Als Initialzündstoff eignet sich am besten Knallquecksilber, nur für Sprenggelatine wird gewöhnlich eine ihrerseits durch Knallquecksilber gezündete, grössere Zündpatrone aus Cellulosedynamit verwandt.

Wie nach obigen Auseinandersetzungen zu erwarten, ist die Wirkung eines auf solche Weise zur Explosion gebrachten Explosivkörpers eine ganz enorme und wird von einem heftigen Knall begleitet. Um diese Erscheinung im Laufe einer Vorlesung zu zeigen, benutzte ich



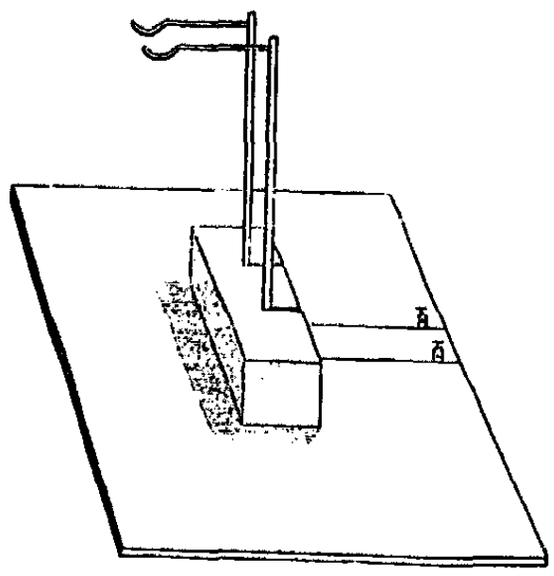
kleine Glasröhrchen von etwa 8 cm Länge und 8 mm innerem Durchmesser, die an einem Ende zugeschmolzen waren. An diesem Ende war ein Platindraht zweimal durch die Wandung des Röhrchens geschmolzen, so dass er im Inneren einen kleinen Bogen bildete[2]). Neben diesen Platindraht kamen etwa 0.3 g Knallquecksilber zu liegen, dann wurden 0.5 g des zur Explosion zu bringenden Sprengkörpers eingefüllt und der übrige Theil des Rohres durch Stückchen Leinewand, die durch etwas Harzlösung gedichtet wurden, gefüllt. Eine solche Bombe wurde mit ihren zwei Platin-

---

[1]) Mässigt man die Intensität der Erschütterung z. B. dadurch, dass man im luftverdünnten Raum den Initialsprengstoff entzündet, so wirkt er schwächer, resp. es ist eine grössere Menge desselben zur Erzielung einer Wirkung zu verwenden. In sehr stark luftverdünntem Raum kann Knallquecksilber, wie Prof. Heeren (Dingler's Polytechnisches Journal 180, 286 1866) zuerst nachgewiesen hat, überhaupt nicht zur Explosion gebracht, also auch nicht als Initialzünder verwandt werden.

[2]) Solche Röhrchen kann man sich leicht herstellen, wenn man einen etwa U-förmig gebogenen Platindraht in das offene Ende eines Stückchen Glasrohrs einhängt, das Glasende mit der Gebläseflamme erweicht, dann mit einer Zange zusammendrückt und schliesslich das nochmals erweichte, nunmehr geschlossene Rohrende halbkugelig aufbläst, wodurch der Wulst entfernt wird.

drahtenden auf zwei von einander isolirte, aus starkem Draht gefertigte Träger gehängt, durch welche der Strom von zwei Bunsenelementen zugeführt werden konnte. Zum Schutz gegen umherfliegende Glassplitter wurde ein doppelter, aus engmaschigem Drahtnetz gefertigter runder Cylinder von etwa 20 cm Durchmesser um die Vorrichtung gestellt und ein Pappdeckel oben aufgelegt. Diese Schutzmaassregel erwies sich als dringend nöthig, denn es zeigte sich, dass ein einfacher Schirm schon nach wenig Explosionen so stark zerschossen wird, dass er keinen sicheren Schutz mehr gegen Glassplitter zu bilden vermag; den Deckel legte ich lose auf, damit ein durch den Gasdruck eventuell verursachtes Auseinanderreissen des Cylinders vermieden werde. Anderseits gewährt ein doppelter Schirm einen vollkommen ausreichenden Schutz. Die Wirkung der Explosion ist ein kurzer, scharfer Knall; das Glasröhrchen wird bis auf den mit Leinewandstücken gefüllten Theil vollkommen zu Pulver zerschmettert; leicht werden die Träger verbogen oder sonst beschädigt, wenn sie nicht aus sehr starkem Draht gefertigt sind. Vom Sprengstoff bleibt keine Spur zurück: durch den Chok, den die Knallquecksilberexplosion ausübt, sind alle Moleküle des Sprengstoffs gleichzeitig zum Zerfall gebracht worden. Hierbei verhalten sich Dynamit, Schiessbaumwolle und Pikrinsäure vollkommen gleich.



Die beste Anschauung von der brisanten Wirkung der genannten Sprengstoffe erhält man, wenn man 5 g Dynamit in einer Papierkapsel durch eine kleine gleichfalls aus Papier gefertigte Knallquecksilberpatrone, die im Dynamit liegt, auf elektrischem Wege durch ein Stück Platindraht entzündet. Die Patrone liegt frei auf einem Stück Zinkblech auf einem Dreifuss. Bei der Explosion wird das Zinkblech vollkommen zerfetzt und Theile desselben so fest in das als Unterlage dienende Brett eingeschlagen, dass man sie mit Hülfe einer Zange kaum herausziehen kann. Die starken Zinken des Dreifusses werden nach unten gebogen oder abgebrochen. Als Schutzmittel müssen einige Bretter in einer Entfernung von nicht weniger als $^1/_2$ m vorgestellt werden; auf geringere Weite würde die Explosion noch auf diese zerstörend wirken. Bei einem Versuch stand eine Zinkblechplatte etwa 20—25 cm von der Patrone entfernt; diese wurde durch den Luftdruck in der Höhe der Explosionsstelle vollkommen ausgebaucht und

bekam zahlreiche Längsrisse. Der Knall einer solchen Explosion ist nicht so stark, als dass sie nicht in einem grösseren Auditorium vorgenommen werden könnte.

Von Interesse für die Wirkung der Initialzündung sind Versuche, die M. v. Förster[1]) in der Fabrik von Wolf & Comp. in Walsrode angestellt hat. Ein hoher Bleicylinder, der der Länge nach mit einem cylindrischen Loch versehen war, wurde gleichmässig mit Schiessbaumwolle gefüllt und diese durch eine oben aufgesetzte mit Knallquecksilber gefüllte Sprengkapsel zur Explosion gebracht. Die Ausbauchung des Cylinders war an den der Sprengkapsel entfernter liegenden Stellen *eine geringere als in der Nähe derselben.* Der Grund hierfür ist offenbar der, dass die Knallquecksilberzündung auf die grössere Entfernung hin nicht mehr alle dort befindlichen Moleküle gleichzeitig zur Zersetzung zu bringen vermochte, der Zerfall dort also ein langsamerer und die Wirkung eine schwächere war; die Explosion der Schiessbaumwolle selbst vermochte nicht, eine genügende Zündwirkung auf die entfernteren Teile auszuüben.

Der Unterschied der genannten Sprengstoffe von den übrigen liegt meiner Meinung nach darin, dass diese letzteren die eigene Explosion gut leiten. Beim Schwarzpulver ist die Explosionsdauer eine viel grössere als bei den brisanten Sprengstoffen, also auch die Möglichkeit einer Weiterzündung grösser; dazu kommt, dass bei ihm stets mehrere Moleküle auf einmal an der Zersetzung theilnehmen und dadurch ebenfalls die Fortpflanzung erleichtert wird, indem immer neue Moleküle in die Zersetzung eingezogen werden. Beim Chlorstickstoff, den Diazokörpern und manchen anderen brisanten Explosivstoffen ist die Leitungsfähigkeit der Entzündung aus unbekannten Gründen eine bessere. In diesen Fällen ist also der Zeitunterschied zwischen dem Zerfall der einzelnen Moleküle ein äusserst geringer, so dass ein Unterschied zwischen Verbrennung und Explosion wie bei den vorher besprochenen Substanzen nicht zu machen ist.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

[1]) Max von Förster, Comprimirte Schiessbaumwolle 1886.

263. Aug. Bischler und F. J. Howell: Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate.

[III. Mittheilung: Phen-β-alkyl-α-methylmiazine.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

In der vorangehenden Abhandlung ist von dem einen von uns mit Ed. Burkart das aus dem Acetyl-*o*-amidoacetophenon entstehende Phendimethylmiazin beschrieben worden. Ed. Burkart war verhindert an weiterem gemeinschaftlichen Arbeiten theilzunehmen. Wir haben dies Thema wieder aufgenommen und lassen die Beschreibung der von uns bei der Condensation der Acidylderivate des *o*-Amidoacetophenons mit alkoholischem Ammoniak erhaltenen Resultate folgen.

Zunächst noch einiges über das Phendimethylmiazin und seine Derivate.

Das Phendimethylmiazin ist ein fast farbloses, bei 249° siedendes Oel. Spec. Gew. bei 16° = 1.0980.

Dampfdichte-Bestimmung nach V. Meyer.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$.

D 5.48,

Gef. » 5.21, 5.25.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{10}N_2 . HCl$.

Dieses Salz wird beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung des Miazins als weisses voluminöses Pulver gefällt. An der Luft zerfliesst dasselbe sofort und wird klebrig. Nach längerem Verweilen im Exsiccator über Aetzkali nimmt es ein glasartiges Aussehen an.

Für die Chlorbestimmung wurde das ausgefällte Pulver rasch abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und einen Tag über Aetzkali stehen gelassen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 18.25.

Gef. » » 18.42.

Quecksilberdoppelverbindung. Eine mit Salzsäure versetzte Lösung des Phendimethylmiazins gab beim Vermischen mit Sublimatlösung eine zuerst weiss-krystallinisch erscheinende Fällung, die sich aber ölig absetzte und nicht analysenrein zu erhalten war.

Durch nascirenden Wasserstoff wird das Miazin übergeführt in

Phentetrahydrodimethylmiazin, $C_{10}H_{14}N_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Dimethylmiazin nach der Bamberger'schen Vorschrift hydrirt.

Zu der stark erhitzten amylalkoholischen Lösung der Base wurde die achtfache berechnete Menge Natrium auf einmal zugegeben. Die Lösung gerieth unter stürmischer Wasserstoffentwickelung ins Sieden und färbte sich zunehmend roth.

Das gebildete Natriumamylat wurde nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt und die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert. Nach der Entfernung des Amylalkohols durch die Destillation mit Wasserdampf wurde die zurückgebliebene Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug gab nach dem Trocknen mit Potasche und Eindampfen ein tief dunkel gefärbtes Oel, welches bei der fractionirten Destillation zwischen 235° und 250° schwach gelb gefärbt überging.

Auch bei wiederholtem Fractioniren konnte aus diesem Oel nichts Einheitliches isolirt werden. Jedenfalls war es ein Gemisch von hydrirter Base und unverändertem Miazin.

Das Oel giebt deutlich die Liebermann'sche Nitrosoaminreaction, ist sehr hygroskopisch, zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Es wurde in zwei Fractionen zerlegt, welche bei der Elementaranalyse übereinstimmende, jedoch von der Theorie etwas abweichende Resultate gaben.

Analyse der Fraction 235—242°.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2$.

Procente: C 74.07, H 8.64.
Gef. » » 72.54, » 9.01.

Analyse der Fraction 242—248°.

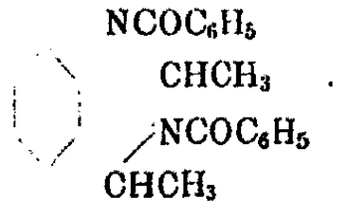
Ber. Procente: C 74.07, H 8.64.
Gef. » » 72.35, » 9.19.

Spec. Gew. bei 25° = 1.0981.

Die Hydrobase wird von allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, leicht aufgenommen.

Dass in obigem Oel wirklich die Hydrobase vorlag, wurde mit der Darstellung des Dibenzoylderivates bestätigt.

Dibenzoyltetrahydrodimethylphenmiazin,



Beim Vermischen des Hydroproductes mit Benzoësäureanhydrid im Ueberschuss löste sich das Anhydrid unter starker Erwärmung auf. Zur Vollendung der Reaction wurde das Gemisch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und die beim Erkalten fest gewordene, braun gefärbte Substanz mit Sodalösung bis zur vollständigen Entfernung der entstandenen Benzoësäure und überschüssigen Anhydrids gekocht. Die zurückgebliebene, gelbgefärbte, teigige Masse gab beim Umkrystallisiren aus Ligroïn grosse, wasserhelle Prismen vom Schmp. 155°.

Analyse: Ber. Procente: C 77.83, H 5.53.
Gef. » » 77.37, » 5.86.

Die Dibenzoylverbindung ist nur spurenweise in Wasser löslich; von allen anderen Lösungsmitteln wird sie leicht aufgenommen, am schwierigsten von Ligroïn.

Diacetylverbindung. Wird Essigsäureanhydrid und die Hydrobase in molecularen Verhältnissen zusammengebracht, so findet eine sehr heftige Reaction statt. Nach dem Auswaschen mit Sodalösung erhält man feine, seidenglänzende Nädelchen, die auch in Wasser leicht löslich sind und bei 110° schmelzen.

Zur Gewinnung der höheren Homologen des Phendimethylmiazins wurde das Amidoacetophenon mit Propionsäureanhydrid und den zwei Buttersäureanhydriden in die Acetylderivate übergeführt und dieselben mit Ammoniak zu den Miazinbasen condensirt.

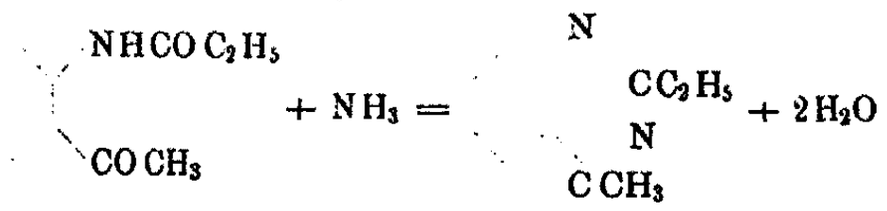
Propionyl-*o*-amidoacetophenon, $C_6H_4<^{NHCOC_2H_5}_{COCH_3}$.

Wird ein Molekül *o*-Amidoacetophenon mit zwei Molekülen Propionsäureanhydrid vermischt, so findet schwache Erwärmung statt. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die gelbgefärbte, dicke Reactionsmasse mit Sodalösung neutralisirt und das Oel durch Zugabe von Eis zum Erstarren gebracht. Von den etwa anhaftenden öligen Theilen wurde der Krystallkuchen durch Abpressen zwischen Fliesspapier befreit und aus Alkohol umgelöst. Schmelzpunkt 68°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$.
Procente: C 69.11, H 6.81.
Gef. » » 68.80, » 6.67.

In Wasser ist das Propionyl-*o*-amidoacetophenon sehr schwer löslich. In Aether oder Ligroïn ist der Körper leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen messbaren Tafeln; Alkohol und Benzol nehmen ihn gleichfalls leicht auf.

Die Propionylverbindung vereinigt sich mit alkoholischem Ammoniak gemäss der Gleichung:



zu dem Phen-α-methyl-β-äthylmiazin durch zweistündiges Erhitzen im Rohr auf 150°.

Bei Anwendung von reinem Ausgangsmaterial tritt eine Farbenveränderung des Röhreninhalts kaum ein. Nach dem Verdunsten des

Alkohols auf dem Wasserbade blieb das Miazin als ein wenig gefärbtes Oel zurück.

Bei zweimaligem Destilliren desselben erhält man ein bei 259—260° constant siedendes, fast farbloses Oel, welches nach langem Stehen über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse erstarrte.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_2$.

Procente: C 76.74, H 6.97, N 16.28.

Gef. » » 76.75, » 7.07, » 15.87.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer:

Ber. D 5.96, Gef. D 5.43, 5.65.

Specifisches Gewicht bei 16° = 1.0723.

Das Phenmethyläthylmiazin ist in vielen Beziehungen dem Phendimethylmiazin ähnlich, besitzt gleiche Eigenschaften, hat den an Mäuse erinnernden Geruch; weicht von demselben aber insofern ab, als es mit Wasser kein Hydrat zu bilden vermag. Es scheint aber doch hygroskopisch zu sein, löst sich schwer in kaltem Wasser und wird durch Erwärmen wieder ausgeschieden; ist sehr wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Eine verdünnte, wenige Procente Alkohol enthaltende, wässrige Lösung riecht angenehm conservenartig.

Von den üblichen Lösungsmitteln wird das Miazin leicht aufgenommen. In verdünnten Säuren ist es unter schwacher Erwärmung leicht löslich.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{12}N_2 . HCl$.

Dieses Salz wurde erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung der Base. Die ausgeschiedene weisse Masse muss, um das Zerfliessen zu vermeiden, schnell abfiltrirt und in den Exsiccator gebracht werden.

Chlorbestimmung des über Aetzkali getrockneten Präparates:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_2Cl$.

Procente: Cl 17.02.

Gef. » » 17.38.

Es löst sich in Alkohol, ist daraus aber nicht krystallinisch zu erhalten.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{11}H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Beim Versetzen einer verdünnten alkoholischen Lösung des Methyläthylmiazins mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure scheidet sich ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus. Aus concentrirter Lösung bekommt man dagegen eine klebrige Fällung, die nur nach langem Stehen zu einer spröden Masse erhärtet.

Um einen stimmenden Stickstoffgehalt zu erhalten, muss der Niederschlag nur wenig mit Wasser an der Saugpumpe ausgewaschen

und über Schwefelsäure getrocknet werden. Im Luftbad auf 100° erhitzt, zersetzt sich das Pikrat unter Verbreitung des Miazingeruches.

Ber. N 17.45, Gef. 17.28.

Das Pikrat ist fast unlöslich in Aether, leichter löslich in Alkohol, aus dem es in Nadeln krystallisirt.

Normalbutyrylirtes *o*-Amidoacetophenon,

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NHCOC_3H_7\\COCH_3\end{matrix}.$$

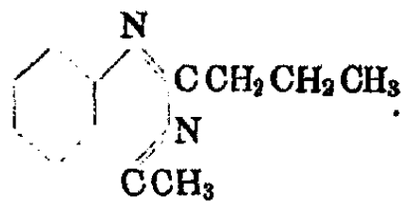
Bei nicht lange anhaltendem Erwärmen von *n*-Buttersäureanhydrid mit *o*-Amidoacetophenon auf dem Wasserbad erhält man nach dem Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser und Digeriren mit Sodalösung ein dickes, dunkel gefärbtes Oel, das am besten durch Zugabe von Eisstücken zum Erstarren gebracht wird. Nach längerem Stehen in Sodalösung tritt zwar Festwerden von selbst ein, indem das Oel sich in grosse, wenig gefärbte Tafeln verwandelt. Nach dem Verdunsten einer Ligroïn- oder Aetherlösung setzen sich die Krystalle in grossen, farblosen, schön ausgebildeten, zusammenhängenden Prismen ab. Schmp. 52°.

Ber. C 70.24, H 7.31. Gef. C 70.30, H 7.44.

Die butyrylirte Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, reichlich in Ligroïn.

Die Ueberführung in das Miazinderivat findet leicht statt, nach der bei der Propionylverbindung entwickelten Gleichung.

Phen-*α*-methyl-*β*-propylmiazin,



.

Diese Base wird erhalten beim Erhitzen der Butyrylverbindung mit der fünffachen Menge alkoholischem Ammoniak unter Verschluss auf 150°. Die wenig gefärbte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdunsten des Alkohols das Reactionsproduct als ein dunkelgelb gefärbtes Oel. Zweimal wiederholtes Fractioniren gab ein farbloses Präparat mit dem Kochpunkte 269—270°.

An der Luft scheint es Feuchtigkeit anzuziehen und färbt sich dabei ein wenig. Es besitzt gleichfalls den charakteristischen, ungemein lange anhaftenden Mäusegeruch und bitteren Geschmack der früher erwähnten Miazine.

Analyse: Ber. Procente: C 77.42, H 7.52, N 15.05.
Gef. » » 77.53, » 7.62, » 15.08.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer:

Ber. D 6.44.
Gef. » 5.96, 5.92.

Specifisches Gewicht bei 16° 1.0546 g.

Das Phenmethyl-*n*-propylmiazin ist schwer löslich in Wasser, dagegen leicht in Aether, Alkohol, Benzol und verdünnten Säuren.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{12}H_{14}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Das Pikrat erhält man in Form eines gelben Pulvers beim Zusammenmischen entweder einer alkoholischen oder wässerigen Lösung der Base und Pikrinsäure unter gleichzeitiger Zugabe von etwas Salzsäure.

Die Resultate verschiedener Stickstoffbestimmungen haben ergeben, dass die Doppelverbindung in Lösung nur bei Gegenwart freier Pikrinsäure beständig ist. Durch längeres Auswaschen mit Wasser oder Alkohol tritt Zersetzung ein. Stimmende Analysenergebnisse konnten nur erhalten werden beim Absaugen des Pulvers an der Pumpe, Abspülen mit wenig Wasser und Abpressen zwischen Filtrirpapier. Beim Erwärmen in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol schmilzt der Körper unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: N 16.87.
Gef. » » 16.97.

Platindoppelsalz. Aus einer wässerigen salzsauren Lösung des Miazins fällt durch Zusatz von Platinchlorid das Doppelsalz als rothgelbes Pulver aus, das von geringer Beständigkeit ist.

Das salzsaure Salz wurde erhalten als weisses Pulver beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung der Base. Es zerfliesst sofort an der Luft und lässt sich nicht umkrystallisiren.

Quecksilberchlorid bringt in einer Lösung des obigen Miazins einen klebrigen Niederschlag hervor, der nicht fest erhalten werden konnte.

Isobutyrylirtes *o*-Amidoacetophenon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NHCOCH(CH_3)_2\\COCH_3\end{matrix}.$$

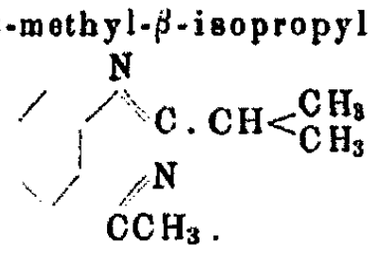
Isobuttersäureanhydrid reagirt mit *o*-Amidoacetophenon in ähnlicher Weise wie das Anhydrid der normalen Säure. Die Ausbeute ist dagegen bedeutend schlechter.

Zur Reinigung des entstandenen Körpers wurde das bei den niederen Homologen beschriebene Verfahren eingeschlagen. Die durch Zusatz von Sodalösung und Eis erhaltene Krystallmasse gab beim Verdunsten der ätherischen Lösung grosse Prismen, die den Schmelzpunkt 50° zeigten.

Analyse: Ber. Procente: C 70.24, H 7.31.
Gef. » » 70.54, » 7.40.

In Wasser ist diese Verbindung nur sehr schwer, in allen anderen Lösungsmitteln dagegen leicht löslich.

Phen-α-methyl-β-isopropylmiazin,



Nach dem Erhitzen der Isobutyrylverbindung mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° und Verdunsten des Alkohols blieb als Reactionsproduct ein braun gefärbtes Oel zurück. Der Destillation unterworfen ging bei 268—269° ein fast farbloses Product unzersetzt über, das beim langen Stehen zum Theil fest wurde. An der Luft zieht es allmählich Feuchtigkeit an, ohne dagegen ein dem Dimethylmiazin entsprechendes Hydrat zu bilden. Der Geruch ist demjenigen der anderen Miazine ähnlich.

Analyse: Ber. Procente: C 77.42, H 7.52, N 15.05.
Gef. » » 77.44, » 7.74, » 15.02.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer:
Ber. D 6.44.
Gef. » 5.77.

Specifisches Gewicht bei 16° 1.0556 g.

Das Phenmethylisopropylmiazin ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht löslich.

Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{14}N_2)_2 . H_2PtCl_6$.

Aus einer Lösung des Isopropylmiazins in wässriger Salzsäure wird durch Platinchlorid das Doppelsalz als rothgelbes Pulver gefällt. Es empfiehlt sich, verdünnte Lösungen anzuwenden, sonst ballt sich der Niederschlag klebrig zusammen. Das Auswaschen mit Wasser scheint nur wenig zersetzend zu wirken. Trocknen auf Filtrirpapier und nachheriges Digeriren mit absolutem Aether erwies sich als das beste Verfahren, den Körper analysenrein zu bekommen.

Bemerkenswerth ist die grössere Beständigkeit desselben im Vergleich mit dem Chloroplatinat des Normalpropylmiazins.

Analyse: Ber. Procente: Pt 24.88.
Gef. » » 24.55.

In Aether ist das Doppelsalz kaum, in Alkohol oder Wasser schwer löslich.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{12}H_{14}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Eine verdünnte alkoholische Lösung der mit Salzsäure versetzten Base wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure zusammengebracht. Das Pikrat schied sich dabei als hellgelbes Pulver aus. Durch vorsichtiges Auflösen in Weingeist krystallisirt es unverändert in Nadeln aus.

Analyse: Ber. Procente: N 16.87.
Gef. » » 17.29.

Das Pikrat löst sich schwer in heissem Alkohol, leichter in Benzol. In anderen Solventien wird es wenig aufgenommen.

Quecksilberchlorid bewirkt in einer salzsauren Lösung des Miazins eine klebrige Fällung.

Es schien uns nicht uninteressant zu sein noch einige Miazinbasen mit aromatischen Radicalen kennen zu lernen. Für diesen Zweck haben wir zunächst dargestellt das

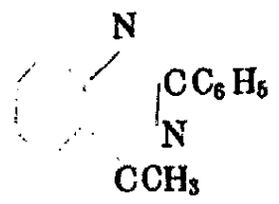
Benzoyl-*o*-amidoacetophenon $C_6H_4<^{NH\,CO\,C_6H_5}_{CO\,CH_3}$.

Erhalten aus *o*-Amidoacetophenon und Benzoësäureanhydrid nach üblichem Verfahren. Das Reactionsproduct, das auf dem Wasserbade eine dicke, syrupöse Masse bildete, wurde mit Sodalösung ausgekocht; nach dem Erkalten erstarrte es zu einem spröden, krystallinischen Körper, der sich aus Aether oder Ligroïn leicht umkrystallisiren liess. Kleine, dicht zusammenhängende Nadeln vom Schmp. 98°.

Analyse: Ber. Procente: C 75.31, H 5.43.
Gef. » » 75.28, » 5.23.

Das Benzoyl-*o*-amidoacetophenon ist in kaltem und warmen Wasser fast unlöslich; in Ligroïn schwer, in kaltem Alkohol oder Aether wenig, in warmem Alkohol, Aether oder Benzol leicht löslich.

Aus dieser Verbindung war leicht zu erhalten das

Phen-*α*-methyl-*β*-phenylmiazin, 

durch zweistündiges Erhitzen derselben mit alkoholischem Ammoniak auf 150°. Beim Erkalten des Röhreninhaltes schied sich der Körper in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln ab, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol dieselbe Krystallform und Gruppirung wieder annahmen. Schmp. 90°.

Die Ausbeute zeigte sich als eine quantitative.

Analyse: Ber. Procente: C 81.82, H 5.45, N 12.73.
Gef. » » 82.03, » 5.45, » 12.87.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Phenol
Ber. M 220,
Gef. » 206.

Das Phenmethylphenylmiazin löst sich kaum in kaltem Wasser; in kaltem Alkohol, Benzol oder Aether schwer, in denselben Solventien beim Erwärmen ziemlich leicht; löst sich ferner in Salzsäure und wird daraus durch viel Wasser ausgefällt.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{15}H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischte alkoholische Lösungen des Phenylmiazins und Pikrinsäure geben das Pikrat sofort in Form eines hellgelben Pulvers, das

durch eine leichte Zersetzbarkeit ausgezeichnet ist. Da bei verschiedenen Bestimmungen der Gehalt an Stickstoff sich als immer zu klein erwies, und die Annahme von Krystallwasser durch das Verhalten des Körpers beim Erhitzen im Luftbade widerlegt wurde, so wurde die Doppelverbindung in verschiedenem Maasse der Einwirkung des Wassers ausgesetzt und von den so erhaltenen Präparaten jemals der Stickstoffgehalt ermittelt. Nur bei dem Präparat, wo das Auswaschen mit Wasser ganz weggelassen wurde, war das Resultat ein annähernd richtiges und zwar wurde dabei zuviel Stickstoff gefunden

Analyse: Ber. Procente: N 15.50.
Gef. » » 16.04.

Salzsaures Salz. Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung der Base bewirkt eine weisse voluminöse Fällung.

Aehnlich wie Benzoësäureanhydrid reagirt auch das Anhydrid der Phenylessigsäure mit *o*-Amidoacetophenon unter Bildung des Productes:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NHCOCH_2C_6H_5\\COCH_3\end{matrix}.$$

Diese Verbindung kann man auf ähnliche Weise wie die anderen Säurederivate darstellen; aber wegen der nicht leichten Gewinnung des Phenylessigsäureanhydrids haben wir es vorgezogen, obige Phenylessigsäureverbindung mittelst des Chlorids der Säure darzustellen.

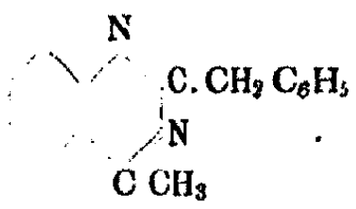
Mit einer trockenen Benzollösung von einem Molekül Phenylessigsäurechlorid wurden zwei Moleküle Amidoacetophenon in dem gleichen Lösungsmittel nach und nach unter Umrühren zusammengebracht. Die Reaction trat sofort ein unter ziemlich starker Erwärmung und momentaner Ausscheidung eines voluminösen flockigen Niederschlages des salzsauren Salzes des Amidoketons. Bei zu starker Concentration oder Abwesenheit äusserer Kühlung färbte sich die Lösung stark braun.

Nach zweistündigem Stehen wurde die ausgeschiedene Masse abfiltrirt und die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit stark eingedampft. Nach längerer Zeit schied sich der Körper in prachtvollen, wasserhellen, zusammenhängenden Säulen aus. Aus einer ziemlich concentrirten alkoholischen Lösung erhält man weisse, vereinzelt auftretende grosse Prismen, und aus Ligroïn krystallisirt der Körper in dicken, kurzen Nadeln. Schmp. 79°.

Analyse: Gef. Procente: C 75.90, H 5.93.
» » 76.09, » 6.09.

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether oder Benzol leicht, in kochendem Ligroïn spärlich löslich.

Die Phenylessigsäureverbindung condensirt sich unschwer zu dem

Phen-α-methyl-β-benzylmiazin, 

Nach dem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf die übliche Temperatur und Zeit wurde der Alkohol zum Theil auf dem Wasserbade verdampft. Schon in der heissen Lösung krystallisirten feine, kleine Nädelchen aus.

Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt und die Mutterlauge fast zur Trockne eingedampft. Beim Abkühlen schied sich ein Körper von ganz anderer Beschaffenheit aus, dessen bedeutende Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen das Vorhandensein zweier Verbindungen anzeigte.

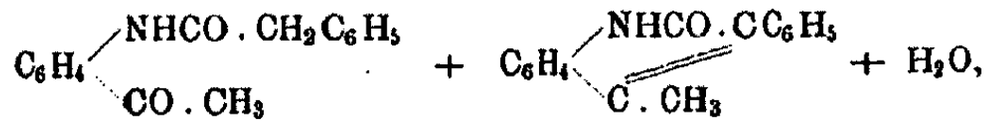
Die Untersuchung des sich zuletzt aus der alkoholischen Lösung ausscheidenden Körpers wurde zuerst unternommen. Seine Reinigung bot einige Schwierigkeiten, da beim Umkrystallisiren Unreinlichkeiten den Krystallen hartnäckig anhafteten. Dieselbe zu beseitigen gelingt am besten durch Auskochen mit Wasser, in welchem die Verbindung fast unlöslich ist, die anhaftende Färbung dagegen dadurch grösstentheils entfernt wird.

Durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man grosse, farblose Tafeln, die bei 76° schmelzen. Die Analysenergebnisse bestätigten das Vorhandensein des erwarteten Miazins.

Analyse: Ber. Proc.: C 82.95, H 5.98, N 11.97.
Gef. » » 82.40, » 6.06, » 12.26.

Das Phenmethylbenzylmiazin ist fast unlöslich in Wasser, in allen übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Der oben erwähnte zweite Körper krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 275° schmelzen. Schon dieser hohe Schmelzpunkt führte uns zur Ansicht, dass der Körper ein Oxychinolinderivat sein kann, entstanden aus dem Säurederivat nach dem Schema:



welche Vermuthung durch die Analysenergebnisse bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO$.
Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.93.
Gef. » » 82.22, » 5.61, » 6.10.

In einem späteren Theil dieser Arbeit ist diese Verbindung ausführlicher behandelt und es sind daselbst die Bedingungen angegeben,

auf welche Weise es gelingt, das Oxychinolinderivat aus dem Phenylessigsäurederivat quantitativ zu erhalten.

Als Ausgangsproduct für ein Miazin mit ungesättigter Seitenkette wurde dargestellt das

Cinnamyl-*o*-amidoacetophenon, $C_6H_5 < \begin{matrix} NHCOCH : CHC_6H_5 \\ COCH_3 \end{matrix}$.

Ein Molekül Zimmtsäurechlorid, in trocknem Benzol gelöst, wurde mit einer verdünnten Benzollösung der zweifachen Molecularmenge des *o*-Amidoacetophenons allmählich unter fortwährendem Umrühren zusammengebracht. Es trat starke Erwärmung ein unter sofortiger Ausscheidung des salzsauren Salzes des Amidoacetophenons. Nach anderthalb Stunden war die Reaction ganz zu Ende. Erhitzen, bei Gegenwart des ausgeschiedenen Salzes, vermindert die Ausbeute, indem Verharzung und starke Färbung eintreten.

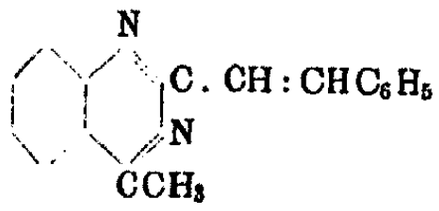
Nach dem Abfiltriren des Salzes wurde die Benzollösung zur Hälfte eingedampft und der Krystallisation überlassen. Bei richtig ausgeführter Reaction scheiden sich beim Erkalten der Lösung sehr grosse rhombische Tafeln aus, von fast unorganischem Aussehen; aus stark gefärbten Lösungen tritt die Krystallisation nur schwierig ein und ist nur durch Reibung zu bewirken. Schmelzpunkt 91°.

Analyse: Ber. Procente: C 76.98, H 5.66.
Gef. » » 76.96, » 5.65.

Die Löslichkeit der Cinnamylverbindung ist in Wasser fast Null; sie wird spärlich in kaltem, leicht in warmem Alkohol, Benzol oder Aether aufgenommen; in Ligroïn ist sie schwer löslich.

Ihre Condensation zur entsprechenden Miazinbase bot keine Schwierigkeiten.

Phendimethylbenzylidenmiazin,



Beim Erhitzen des Cinnamyl-*o*-amidoacetophenons mit alkoholischem Ammoniak entstand das Condensationsproduct glatt und quantitativ. Die Lösung blieb fast ungefärbt und beim Ausgiessen aus dem Rohr schied sich der gebildete Körper sofort in hübsch geordneten, zu Drusen vereinigten Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 96° zeigten.

Analyse: Ber. Procente: C 82.92, H 5.70, N 11.38.
Gef. » » 82.76, » 5.68, » 11.14.

In Alkohol, Benzol oder Aether ist das Phendimethylbenzylidenmiazin in der Kälte nur spärlich löslich, dagegen leicht beim Er-

wärmen; in Ligroïn oder Wasser sowohl in der Kälte, wie in der Wärme schwer löslich: Von verdünnten Säuren wird der Körper leicht aufgenommen.

Salzsaures Salz, $C_{17}H_{16}N_2 . HCl$.

Das salzsaure Salz fällt beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine ätherische Lösung der Base als hellgelber, voluminöser, mikrokrystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde mit Aether gewaschen und über Aetzkali getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.56.
Gef. » » 13.10.

Die Pikrinsäuredoppelverbindung erhält man als ein hellgelbes Pulver durch Zusatz von Pikrinsäure zu einer Lösung des Miazins in Weingeist; aus Benzol wird sie durch Ligroïn mikrokrystallinisch gefällt.

Das Phendimethylbenzylidenmiazin addirt, da es eine ungesättigte Seitenkette enthält, leicht Brom. Es nimmt aber mehr als zwei Bromatome auf, wahrscheinlich unter Bildung eines Perbromids.

Zu der Lösung eines Moleküls des Miazins in Schwefelkohlenstoff wurde unter tüchtigem Schütteln ein Molekül Brom nach und nach zugegeben. Es schied sich sehr bald unter schwacher Erwärmung ein amorphes röthliches Pulver aus. Dasselbe konnte nicht umkrystallisirt werden, da es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwer löslich ist und daraus nicht mehr auskrystallisirt.

Auch nach dem Auskochen mit Aether färbt sich der Körper von Neuem roth und roch nach Brom.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}N_2Br_2$:
Procente Br 39.33,
Gef. » » 42.50.

Zur Oxydation der Phenmiazine.

Verschiedene Versuche mit Chromsäureanhydrid und Permanganat haben gezeigt, dass die Phenmethylalkylmiazine durch Oxydationsmittel nur schwer angegriffen werden.

Beim Behandeln des Phen-α-methyl-β-phenylmiazins mit Chromsäureanhydrid und *mässig conc.* Schwefelsäure wurde nur eine geringe Menge gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 102° erhalten, die wahrscheinlich identisch sind mit dem Phen-β-phenylmiazin, Schmp. 101°.

Bei gleicher Behandlung des Phendimethylbenzylidenmiazins mit Chromsäure bildet sich ein schwer lösliches Chromat, das durch Kochen mit conc. Schwefelsäure fast unangegriffen blieb.

Bei der Oxydation des Dibenzoyltetrahydrodimethylphenmiazins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde nur Oxalsäure und Benzoësäure isolirt.

Condensationsversuche mit halogensubstituirten Fettsäurederivaten des *o*-Amidoacetophenons.

In der soeben beschriebenen Arbeit wurden Acidylderivate des *o*-Amidoacetophenons mit alkoholischem Ammoniak in die correspondirenden Miazinverbindungen übergeführt. Wir hielten es für nicht uninteressant, halogensubstituirte Säurederivate des *o*-Amidoacetophenons mit Ammoniak in gleicher Weise zu behandeln.

Man konnte nämlich erwarten, dass auch hier Miazine entstehen werden und zwar solche, in denen an Stelle der Halogene in der Seitenkette Ammoniakreste vorhanden wären.

Zu diesem Zwecke wurde dargestellt das Monochloracetyl-*o*-amidoacetophenon und das Trichloracetyl-*o*-amidoacetophenon.

Monochloracetyl-*o*-amidoacetophenon,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH\,CO\,CH_2\,Cl \\ CO\,CH_3 \end{matrix}.$$

Diese Verbindung wird erhalten durch Zusammenmischen von Benzollösungen des Amidoketons und Monochloressigsäurechlorid in den Molecularverhältnissen zwei zu eins. Das Gemisch erhitzt sich stark unter rascher Ausscheidung des salzsauren Salzes und starker Farbenveränderung.

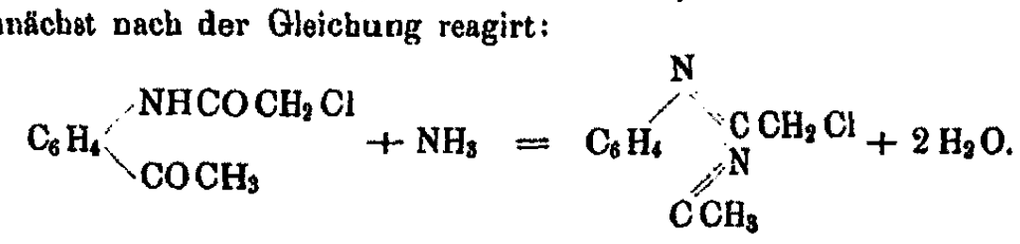
Nach dem Abfiltriren des Salzes musste die Lösung stark eingedampft werden, bevor der Körper sich ausschied. Lange, büschelförmig gruppirte, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 81°.

Analyse: Procente Ber. C 56.73, H 4.72.
» Gef. » 57.00, H 4.97.

Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Benzol, schwer in Ligroïn.

Beim Erhitzen des Monochloracetylamidoacetophenons mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entstand ein Gemisch von verschiedenen Miazinen. Dieselben konnten wir nicht reinigen und haben nur einige Platindoppelsalze dargestellt.

Man kann annehmen, dass das Chloracetylderivat mit Ammoniak zunächst nach der Gleichung reagirt:



Diese Verbindung würde dem bei ihrer Entstehung vorhandenen Ammoniak ein dem Benzylchlorid analoges Verhalten zeigen. Wie Benzylchlorid mit Ammoniak Benzyl-, Dibenzyl- und Tribenzylamin giebt, so konnte auch hier ein primäres, secundäres und tertiäres Amin entstehen.

Aus dem Reactionsproduct konnten wir Chlorammonium, dann ein amorphes Pulver und ein dickes, braun gefärbtes Oel isoliren. Aus den zwei letzten Producten wurden Platindoppelsalze dargestellt, die aber nicht gereinigt werden konnten. Die Platinbestimmungen ergaben Platingehalte, die von dem festen Producte auf das primäre Amin, von der flüssigen Base auf das secundäre Amin annähernd stimmen.

Der Versuch hat uns nur gezeigt, dass man hier mit kleinen Quantitäten, wie es die unsrigen waren, nicht auskommen kann. Mit etwas grösseren Mengen Ausgangsmaterial würde man auch die Reinigung vollständiger erreichen können.

Trichloracetyl-*o*-amidoacetophenon, $C_6H_4<^{NHCOCCl_3}_{COCH_3}$.

Erhalten aus Trichloressigsäurechlorid und Amidoacetophenon. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in dicken, zu Drusen gruppirten Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 42.86, H 2.86.
» Gef. » 43.00, 3.17.

In Alkohol, Aether oder Benzol ist der Körper leicht löslich, schwer in Ligroïn, spurenweise in Wasser.

Beim Erhitzen des Trichloracetylderivates mit Ammoniak wird Chloroform abgespalten; das nebenbei sich bildende Product konnte nicht gereinigt werden.

Ueber die Synthese zweier Chinolinderivate.

In einem früheren Theile dieser Arbeit wurde erwähnt, dass bei der Condensation des Phenylessigsäurederivates des *o*-Amidoacetophenons mit alkoholischem Ammoniak neben dem erwarteten Phenmethylbenzylmiazin ein zweiter Körper in fast gleich grosser Menge erhalten werden konnte. Da die Annahme, dass diese Verbindung ein Chinolinderivat sei, entstanden durch Condensation des Säurederivates unter Austritt von einem Molekül Wasser, eine Bestätigung in der Analyse fand, so wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Bedingungen herauszufinden, bei denen dieser Körper allein entstehen würde.

So wurde das Phenylessigsäurederivat bei Versuch I mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht, bei Versuch II mit Essigsäureanhydrid unter Verschluss auf 150° erhitzt und bei Versuch III mit demselben Säureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf 160° erhitzt; das Ausgangsmaterial konnte aber immer unverändert zurückgewonnen werden.

Versuch IV. Eine ziemlich concentrirte alkoholische Lösung der Phenylessigsäureverbindung wurde mit wenig alkoholischem Kali versetzt und auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nach einigen Minuten setzte sich an den Wänden des Gefässes eine feste Substanz ab; die Lösung wurde darauf mit Essigsäure neutralisirt und mit

Wasser verdünnt. Es krystallisirten sofort lange, seidenglänzende Nadeln aus, der Schmelzpunkt derselben bestätigte das Vorhandensein des erwarteten Chinolins.

Spätere Versuche zeigten, dass die Condensation mit alkoholischem Kali sich schon in der Kälte glatt vollzieht. Die Identität der entstandenen Verbindung mit der früher beschriebenen ergab auch die Analyse:

Ber. für $C_{16}H_{13}NO$.

Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.93.
Gef. » » 81.41, » 5.33, » 5.62.

In Wasser oder Aether löst sich das Phenylmethyloxychinolin nur spurenweise auf; sehr schwer in kochendem Alkohol oder Benzol.

In einer mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Chinolins wird durch Zusatz von Platinchlorid dasselbe unverändert niedergeschlagen. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Chinolins mit Pikrinsäure krystallisirte es nach dem Erkalten unverändert aus.

Die Entstehung des Phenylmethyloxychinolins aus dem Phenylessigsäurederivat des *o*-Amidoacetophenons mit alkoholischem Ammoniak wird man auch nur erklären können, indem man annimmt, dass das alkoholische Ammoniak, wie das alkoholische Kali, in diesem Falle wasserentziehend wirkt und zwar der folgenden Gleichung entsprechend:

$$C_6H_4\begin{matrix}NHCO\,.\,CH_2C_6H_5\\CO\,.\,CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}NHCO\,.\,CC_6H_5\\C\,.\,CH_3\end{matrix} + H_2O.$$

Wir haben die im obigen Falle angegebene condensirende Wirkung des alkoholischen Kali auch noch auf andere Acidylderivate des *o*-Amidoacetophenons untersucht, dabei aber keine greifbaren Resultate erhalten.

Da auch Hr. M. Lang im hiesigen Laboratorium von den acidylirten *o*-Amidobenzaldehyden nur die Phenylessigsäureverbindung mit alkoholischem Kali in ein Oxychinolinderivat überführen konnte, so wird man mit gewisser Berechtigung die Annahme machen können, dass die Gruppe, von der die zwei Wasserstoffatome mit dem Carbonylsauerstoff unter Ringschliessung und Wasserbildung austreten, einen sauren Charakter haben muss. Die saure Natur der bei den Phenylessigsäureverbindungen vorhandenen Methylengruppe wäre durch die Carbonyl- und Phenylgruppe bedingt, an welche sie gebunden ist.

Die condensirende Wirkung des alkoholischen Ammoniaks konnten wir allerdings noch bei dem acetylirten *o*-Amidoacetophenon constatiren, da auch hier, obwohl nur in sehr geringer Menge, Chinolinbildung stattfindet.

Oxylepidin.

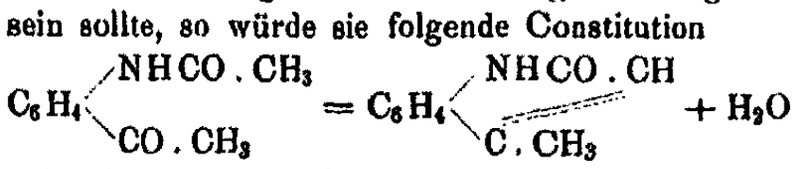
Bei der Darstellung des Dimethylmiazins in grösseren Quantitäten fiel uns nach dem Abdestilliren der Base die erhebliche Menge eines

im Fractionskolben zurückbleibenden festen Körpers auf, der ganz andere Eigenschaften als das Miazin hatte.

Nachdem wir das Verhalten des Phenylessigsäurederivates gegen alkoholisches Ammoniak kennen gelernt haben, sind wir zur Vermuthung gekommen, dass auch beim Acetyl-*o*-amidoacetophenon ein kleiner Theil sich im ähnlichen Sinne condensiren konnte.

Die im Fractionskolben zurückgebliebene geschmolzene gelbe Masse wurde deshalb näher untersucht. Das Umkrystallisiren des Rückstandes gelang am besten aus Alkohol; eine schwach gelbe Farbe konnte jedoch nicht beseitigt werden. Der Schmelzpunkt lag bei 220°.

Wenn die Entstehung dieser Verbindung auf die gedachte Weise erklärt sein sollte, so würde sie folgende Constitution



haben und mit einem von Knorr aus Acetessiganilid dargestellten und unter dem Namen Oxylepidin bekannten Körper identisch sein. Alle Eigenschaften sprachen für die Identität, aber da ein Unterschied von 2° zwischen dem von Knorr angegebenen und dem Schmelzpunkte unseres Präparates vorhanden war, so wurde das Reinigungsverfahren von Knorr angewandt. Die Base wurde zuerst in ihr salzsaures Salz übergeführt und dieses dann wieder mit Wasser zersetzt.

Der so gereinigte Körper hatte den Schmelzpunkt 221° und der Stickstoffgehalt entsprach demjenigen des Oxylepidins.

Analyse: Ber. Procente: N 8.80.
Gef. » » 8.84.

In heissem Alkohol löst sich die Verbindung ziemlich leicht auf und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen. In Aether oder Benzol wird sie nur in sehr geringer Menge aufgenommen.

(Mit der weiteren Ausarbeitung dieser Chinolinsynthese ist zur Zeit Hr. Schmies im hiesigen Laboratorium beschäftigt.)

Das für unsere Versuche verwendete *o*-Amidoacetophenon haben wir nach den Angaben von A. v. Baeyer[1]) aus *o*-Nitrophenylpropiolsäure dargestellt. Für die Ueberlassung einer grösseren Quantität *o*-Nitrophenylpropiolsäure danken wir auch an dieser Stelle der Direction der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.

Universitätslabor. Zürich. Abtheilung des Hrn. Prof. V. Merz.

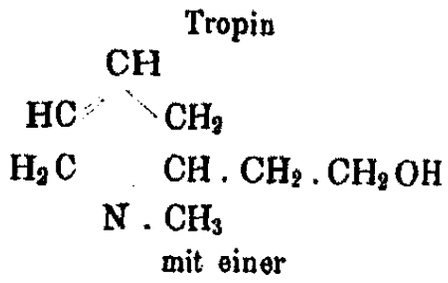
[1]) Diese Berichte 15, 2153.

264. J. F. Eykman: Zur Tropinformel.

(Eingegangen am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

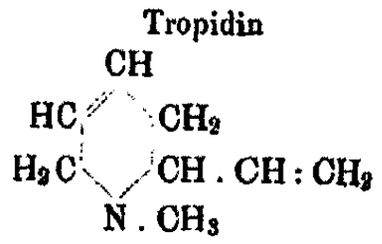
In dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte (26, No. 8) findet sich eine Abhandlung von Hrn Prof. Ladenburg, worin die Merling'schen Formeln für Tropin, Tropidin und andere verwandte Körper besprochen und als jeder realen Basis entbehrende Fiction hingestellt werden. Die Existenz einer doppelten Ringbindung darin verwerfend, behält Ladenburg die Formeln:

Tropin



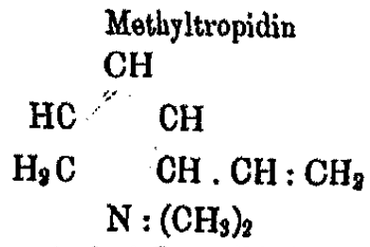
mit einer

Tropidin



mit zwei

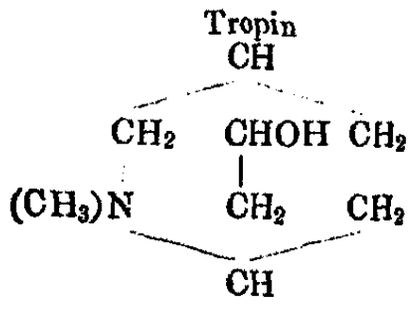
Methyltropidin



mit drei Doppelbindungen,

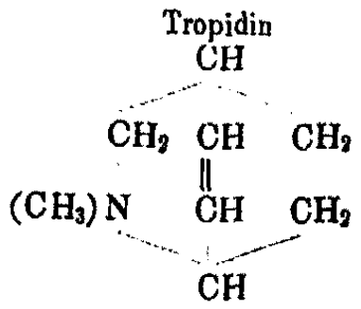
bei, während die entsprechenden Merling'schen Formeln lauten

Tropin



ohne

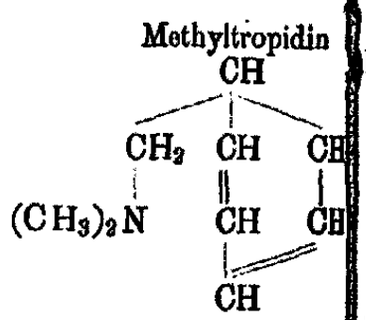
Tropidin



mit einer

und

Methyltropidin



mit zwei Doppelbindungen.

Unberücksichtigt blieben bei diesen Ausführungen die von mir vorgenommenen refractometrischen Bestimmungen (diese Berichte 25, No. 15, 3069), deren Ergebnisse im vollen Einklang standen mit den Merling'schen Formeln.

Da ich nun seitdem noch einige andere verwandte Körper untersuchte, die ich glaube, bezüglich der Anzahl vorhandener Doppelbindungen in obigen Körpern, entscheiden zu können, so erachte ich es für nützlich, dieselben hier mitzutheilen. —

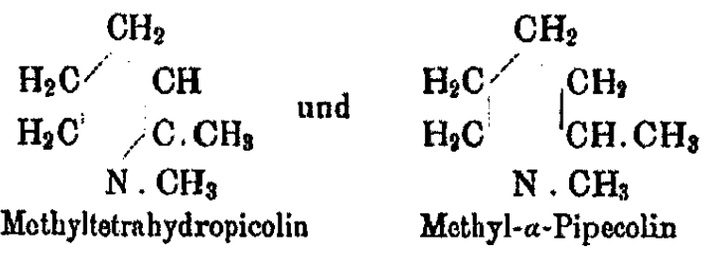
Kurz nachdem ich die refractometrischen Resultate der Merling-schen Körper veröffentlichte, hatte auf meine Bitte Hr. Dr. A. Lipp die Freundlichkeit, mir einige von ihm dargestellte Körper für die optische Prüfung zu überlassen, wovon hier das *n*-Methyltetrahydropicolin und Methyltetrahydro-*α*-oxäthylpyridin erwähnt seien.

Gleichfalls erhielt ich von Hrn. Dr. O. Hesse eine Probe des aus Coca erhaltenen Pseudotropins, für welche Sendungen ich auch hier meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Da das Methyltetrahydropicolin sich zum grossen Theil polymerisirt erwies, erhielt ich von Hrn. Dr. Lipp eine frisch dargestellte zweite Probe, woraus ich durch fractionirte Destillation in vacuo einen reinen, nicht polymerisirten Antheil gewinnen konnte. Auch das Hesse'sche Pseudotropin wurde in vacuo destillirt.

Gefunden wurde:

Dichte $\frac{t^0}{4^0}$ Temperatur Mol.-Volum.	N_β $(\beta-1)$ M.-V. $\frac{\beta^2-1}{\beta^2+1}$ M.-V.	N_α $(\alpha-1)$ M.-V. $\frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+1}$ M.-V.	$N_\beta - N_\alpha$ $(\beta-\alpha)$ M.-G. $\left(\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}-\frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2}\right)$ M.-V.	N_A $(A-1)$ M.-V. $\frac{A^2-1}{A^2+1}$ M.-V.
$C_8H_{13}N$ (M.-G.: 111).		**n-Methyltetrahydropicolin.**		
		a. Zum Theil polymerisirt.		
0.9350	1.51119	1.49879	0.01240	1.48370
14.6°	60.69	59.21	1 48	57.42
118.72	35.58	34.84	0.74	33.95
		b. Nicht polymerisirt.		
0.8854	1.49179	1.47845	0.01334	1.46222
16.5°	61.66	59.98	1.68	57.95
125.37	36.36	35.52	0.84	34.48
$C_8H_{15}NO$ (M.-G.: 141)		**n-Methyltetrahydro-α-Oxäthylpyridin.**		
0.9485	1.47309	1.46379	0.00930	1.45247
14.4°	70.33	68.95	1.38	67.26
148.66	41.71	41.00	0.71	40.14
0.8730	1.43386	1.42511	0.00875	1.41446
104.8°	70.07	68.66	1.41	66.94
161.51	42.05	41.30	0.75	40.40
$C_8H_{15}NO$ (M.-G.: 141)		**Pseudotropin.**		
1.0158	1.48709	1.47819	0.00890	1.46736
105°	67.61	66.38	1.23	64.87
138.81	39.91	39.31	0.60	38.54

Vergleichen wir nun die beiden Formeln

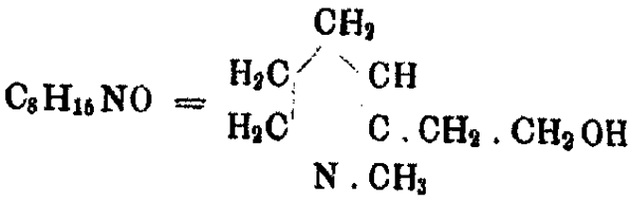


n-Methyltetrahydropicolin und Methyl-α-Pipecolin

so enthält ersterer Körper eine Doppelbindung, wo der andere um zwei Wasserstoffatome reicher ist. Ziehen wir daher von der Molecularrefraction des letzteren Körpers — wofür gefunden wurde 58.74

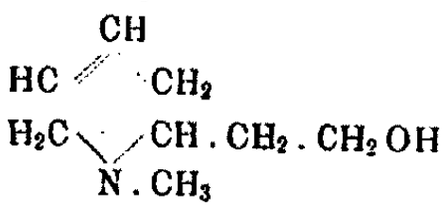
und 58.62, im Mittel 58.68 (l. c.) — den üblichen Werth für $H_2 = 2.58$ ab, so müsste ersterer Körper, falls keine Doppelbindung enthaltend, die Molecularrefraction 58.68—2.58 = 56.10 besitzen. Es wurde jedoch gefunden 57.95, also im Einklang mit der Lipp'schen Formel eine um das Inkrement einer Doppelbindung höhere Zahl.

Für die ebenfalls eine Doppelbindung enthaltende, mit Tropin isomere Base, das *n*-Methyltetrahydro-*α*-Oxäthylpyridin



wurde nun gefunden bei 14°—67.26, bei 105°—66.94, was bei 76° entspricht 67.05.

Nun weicht die Ladenburg'sche Tropinformel zwar in der Stellung der Doppelbindung von obiger Formel ab und kann dieses erfahrungsgemäss eine geringe Abweichung in den optischen Constanten zur Folge haben, nicht aber den vollen Werth einer Doppelbindung erreichen. Für die Ladenburg'sche Tropinformel würde das Inkrement der Doppelbindung jedenfalls normal sein müssen, bei den Lipp'schen Basen konnte es durch die Nachbarschaft des Stickstoffs mehr oder weniger anormal sein. Letzteres ist nun aber, wie aus obigem Vergleich des *n*-Methyltetrahydropicolins mit Methyl-*α*-Pipecolin hervorging, nicht oder in nur sehr geringem Maasse der Fall, so dass wir auch für ein Tropin nach der Ladenburg'schen Formel



annähernd dieselbe Molecularrefraction wie bei der Lipp'schen Oxäthylbase annehmen dürfen — 67.05 bei 76°.

Es haben nun aber Tropin und Pseudotropin bedeutend niedrigere Werthe ergeben.

Für Tropin fand ich früher (l. c.) 64.62 bei 76° und jetzt für Pseudotropin 64.87 bei 105°, entsprechend 64.98 bei 76°. Beide Zahlen sind nun um den Werth einer Doppelbindung (ca. 2 Einheiten) kleiner als die, welche sich für die eine Doppelbindung enthaltende, isomere Base ergeben hat, so dass mir dieses unzweideutig zu beweisen scheint, dass weder im Tropin noch im Pseudotropin ein doppelt gebundenes Kohlenstoffpaar anwesend ist.

Amsterdam, 18. Mai 1893.

265. A. F. Holleman: Ueber die Structurformel der Fulminate und über das »Dibromnitroacetonitril«.

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Theoretisches.

In einer Abhandlung, welche im Rec. des trav. chim. des Pays-Bas [1]) veröffentlicht worden ist, habe ich verschiedene Beweise dafür beigebracht, dass die Structurformel des Quecksilberfulminats durch $Hg<\begin{matrix}C:N.O\\ \cdot\quad\cdot\\ C:N.O\end{matrix}$ ausgedrückt werden kann. Es war die Analogie in Eigenschaften vom Fulminat einerseits, und von den Dinitrosacylen (Glyoximhyperoxyden) anderseits — in welchen die Anwesenheit einer Gruppe $\begin{matrix}C:N.O\\ \cdot\quad\cdot\\ C:N.O\end{matrix}$ durch meine Versuche als bewiesen angesehen werden kann — welche zu dieser Ansicht führte. Diese Analogie erstreckt sich:

1. auf die Explosivität beider Verbindungen. Sie findet in der vorgeführten Structur ihre Erklärung im Charakter eines Hyperoxyds, welche dieselbe zeigt, und was das Fulminat betrifft, in der Metallkohlenstoffbindung.

2. auf die Bildung von Hydroxylamin aus beiden Körpern bei der Behandlung mit Salzsäure.

3. auf die Bildung von Harnstoff- und Guanidinderivaten bei der Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Fulminat, sowie auf Dinitrosacyl.

Bei der Annahme dieser Structur kann auch die Bildung des Fulminats analog derjenigen der Dinitrosacyle aufgefasst werden. Gleichwie diese durch die Einwirkung von Salpetersäure auf 2 Moleküle $R.CO.CH_3$ entstehen, kann man sich vorstellen, dass das Fulminat sich aus 2 Molekülen Aldehyd $H.CO.CH_3$ bildet, welches durch die Oxydation von Alkohol entsteht: $2\,R.CO.CH_3 \rightarrow R.CO)_2.C_2N_2O_2$; $2\,H.CO.CH_3 \rightarrow Hg.C_2N_2O_2$. Es würden also die Methylgruppen von 2 Aldehydmolekülen sein, welche, wie bei den Ketonen, die Gruppe $C_2N_2O_2$ des Fulminats bilden.

Dagegen befürwortet Scholl in seiner Habilitationsschrift die Formel $\begin{matrix}C:NO\\ \cdot\cdot\\ C:NO\end{matrix}>Hg$ für das Fulminat, und zwar aus sehr wichtigen Gründen. Dennoch scheint mir diese Steiner'sche Formel noch nicht endgültig bewiesen. Denn die Reactionen des Fulminats sind im Allgemeinen gerade so gut durch die Ringformel wie durch die

[1]) Rec. trav. chim. 11, 237.

Steiner'sche zu erklären; dagegen sind die Bildung des Fulminats und sein Verhalten zu concentrirter Salpetersäure sehr schwierig mit diesen letzteren, aber sehr leicht mit den ersteren zu verstehen. Es möge dies hier zunächst ganz kurz gesagt werden.

a) Quantitative Umwandlung in Hydroxylamin und Ameisensäure. Scholl hat durch Behandlung von Fulminaten mit concentrirter Salzsäure gezeigt, dass diese Verbindungen nicht direct entstehen, sondern dass als Zwischenstufe eine äusserst zersetzbare Verbindung erhalten werden kann, welche die Formel $C_2H_2N_2O_2.2\,HCl$ hat, und welche sich in Fulminate zurückverwandeln lässt. Die einfachste Deutung dieser Erscheinungen ist, dass man diesem Körper die Structur $\begin{matrix} C:NOH \\ \vdots \\ C:NOH \end{matrix} .2\,HCl$ und dem Fulminat die Steiner'sche Formel giebt. Bei der Annahme der Ringformel wird die Erklärung also: Nach Scholl (Hab.-Schr. S. 70) sind die Dialkylderivate des Glyoximhyperoxyds als mit schwach basischen Eigenschaften begabte Körper zu betrachten. Die Möglichkeit ist dadurch gegeben, dass auch das Glyoximhyperoxyd schwach basisch ist, wonach das Zwischenproduct $\begin{matrix} H.C:N.O \\ \vdots \\ H.C:N.O \end{matrix} 2\,HCl$ sein würde. Bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei höherer rasch; vollzieht sich die Umwandlung dieses sehr labilen Körpers in $\begin{matrix} C:NOH \\ \vdots \\ C:NOH \end{matrix}$ und gleichzeitig damit seine Spaltung in Ameisensäure und Hydroxylamin.

b) Bildung von Chlorcyan und Chlorpikrin bei der Einwirkung von Chlor und Wasser. Dieser Process ist, wie ich früher zeigte[1]), sehr complicirter Natur. Vorläufig wird man, auch bei Annahme der Ringformel, die Betrachtungen Scholl's (Hab.-Schr. S. 60) über diesen Punkt beibehalten können. Ein kleiner Theil des Fulminats würde dabei vielleicht auf folgende Weise angegriffen werden können: $Hg\!\!\begin{matrix} C:N.O \\ \times \\ C:N.O \end{matrix} \rightarrow CCl_3NO_2 + CNCl.$

c) Spaltung in *i*-Cyansäure, woraus sich dann die Bildung von Guanidin- und Harnstoffderivaten erklärt. Sie findet eine vollständige Analogie in der Bildung des Phenylisocyanats aus Diphenylglyoximhyperoxyd, und in den oben unter 3 angeführten Reactionen des Diphenyldinitrosacyls (Dibenzoylglyoximhyperoxyd).

d) Bildung des »Dibromnitroacetonitrils«. Sie findet statt durch directe Substitution von Quecksilber durch Brom.

e) Verhalten des Fulminats gegen concentrirte Salpetersäure. Scholl fand (Hab.-Schr. S. 53, Note), dass Quecksilber-

[1]) Rec. trav. chim. 10, 77.

fulminat in concentrirter Salpetersäure gelöst werden kann und durch Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfällt. Wenn man bedenkt, dass der Ring $\begin{matrix}C:N.O\\ \cdot\quad\quad\cdot\\ C:N.O\end{matrix}$ sich bildet unter Einwirkung von concentrirter Salpetersäure, und dass die Verbindungen $(R.CO)_2.C_2N_2O_2$ gegen concentrirte Salpetersäure sehr beständig sind; dass dagegen Körper mit zwei benachbarten C:NOH-Gruppen sehr leicht durch Oxydation den Ring $C_2N_2O_2$ bilden, so ergiebt sich, dass hier die Ringformel sehr im Vortheil ist.

f) Ein weiteres Argument gegen die Ringformel sieht Scholl in dem verschiedenen Verhalten des Fulminats und des »Dibromnitroacetonitrils«. Dieses ist aber beständig; bei seiner Zersetzung mit Salzsäure giebt es Oxalsäure. Das Fulminat dagegen ist unbeständig, und giebt keine Oxalsäure. Die erste Verschiedenheit kann, wie mir scheint, hier kaum als Argument benutzt werden; die Metallalkylene z. B. explodiren heftig; ihre entsprechenden Halogenverbindungen sind beständig. Aber auch der andere Grund scheint mir wenig beweisend; denn die Bildung von Oxalsäure aus Fulminat ist versucht worden durch die Einwirkung von heisser verdünnter Schwefelsäure. Unter diesen Umständen wird die freie Knallsäure (Ringformel) sogleich in oben unter a) angegebener Weise sich umlagern und zerfallen müssen. Diese Umlagerung wird aber sofort unmöglich, wenn die Wasserstoffatome durch ein anderes Atom oder eine andere Atomgruppe (wie Brom, Benzoyl, Alkyl u. s. w.) ersetzt sind.

Die Ringformel scheint mir daher bis jetzt ebenso viel Berechtigung zu haben als die Steiner'sche; eine sichere Entscheidung zwischen ihnen steht noch aus. Jedenfalls aber ist die Kenntniss der Structur der Fulminate so weit vorgerückt, dass nur noch von einer Wahl zwischen diesen beiden Formeln die Rede sein kann. Ich glaube, dass die unten folgende Untersuchung des sogenannten Dibromnitroacetonitrils eine neue Bestätigung für diese Ansicht ist.

Scholl zeigte, dass diese Verbindung durch Erhitzen mit Salzsäure BrH, NH_2OH, NH_3 und Oxalsäure giebt. Hiernach würde, ausser der Formel $\begin{matrix}Br.C:N.O\\ \cdot\quad\quad\cdot\\ Br.C:N.O\end{matrix}$, auch noch die Kekulé'sche, $CBr_2.NO_2.CN$, möglich sein. Durch Einwirkung von Anilin auf den genannten Körper erhielt ich eine Verbindung $C_{14}H_{14}N_4O_2$, welche nach ihrem Verhalten kaum anders als das Dioxim des Oxanilids aufgefasst werden kann:

$$\begin{matrix}C_6H_5.NH.C:NOH\\ \cdot\quad\quad\quad\cdot\\ C_6H_5.NH.C:NOH\end{matrix}$$

Dies ist nur durch die Ringformel zu deuten, sodass das »Dibromnitroacetonitril« in der Folge den Namen Dibromglyoximperoxyd erhalten muss.

Experimentelles.

Zunächst habe ich mich davon überzeugt, dass das Molecular-gewicht des Dibromglyoximperoxyds wirklich der Formel $(BrCNO)_2$ entspricht[1]). Eine Lösung von 2.46 pCt. in Eisessig gab eine Schmelzpunktsdepression von 0.37, woraus für das Molecalargewicht folgt 260, berechnet 244. Die Einwirkung des Anilins geschah derart, dass 3 g $Br_2 . C_2N_2O_2$ mit 9 g Anilin im Wasserbade während $^1/_2$ Stunde erhitzt wurden. Die Masse war teigartig und schwarz geworden; beim Zufügen von verdünnter Schwefelsäure zu einer kleinen Probe war der äusserst stechende Geruch des Dibromglyoximperoxyds nahezu verschwunden. Es wurde nun verdünnte Salzsäure zugegeben, einige Minuten im Wasserbade digerirt und filtrirt. Durch Zufügen von concentrirtem Ammoniak fällt aus dieser salzsauren Lösung, ausser Anilin, das Einwirkungsproduct, welches hierunter beschrieben worden ist. Das Anilin wird durch einen Dampfstrom entfernt, der zurückbleibenden Flüssigkeit, nach Abkühlung, noch ein wenig Ammoniak zugegeben, wodurch noch etwas der neuen Verbindung ausfällt, und filtrirt. Sie wird wieder in Salzsäure aufgenommen, diese Lösung durch Thierkohle entfärbt, wieder mit Ammoniak gefällt, und aus sehr wenig kochendem Eisessig umkrystallisirt, wobei man vortheilhaft bis zu eben beginnender Trübung etwas Wasser zugiebt. Diese einzelnen Operationen sind zur vollständigen Reinigung des Productes meistens ein- bis zweimal zu wiederholen. Ein Abwaschen der Verbindung mit wenig Aether kann dabei die Reinigung beschleunigen. Die Ausbeute ist nicht gross und die mühsame Reinigung macht dieselbe noch geringer.

Der Körper verhält sich, wie aus Obigem hervorgeht, wie eine schwache Basis. Eine salzsaure Lösung lässt beim Verdampfen über Kalk die Verbindung frei zurück. Fügt man aber zu ihrer concentrirten salzsauren Lösung noch concentrirte Salzsäure, so bilden sich Krystalle, welche wohl das Salzsäuresalz sind. Mit Essigsäure giebt sie keine Verbindung, da die aus salzsaurer Lösung gefällte (I) denselben Stickstoffgehalt zeigte wie die aus Essigsäure krystallisirte (II). Aus einer Lösung in Salzsäure fällt Natriumacetat die freie Verbindung.[2])

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 215°; er krystallisirt in quadratischen Blättchen.

[1]) Scholl hatte dies schon vor mir gefunden (Privatmittheilung).

[2]) Siehe: Plugge, Arch. d. Pharm. Bd. 25, 1887, welcher dasselbe für einzelne Opiumalkaloïde nachwies.

Analyse: Berechnet für $C_7H_7N_2O$:

Procente: C 62.22, H 5.2, N 20.74.

Gef. » » 62.38; 62.33, » 5.1; 6.0; 5.45, » 20.8; 20.8.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult gab die Formel $C_{14}H_{14}N_4O_2$. Eine Lösung von 2.75 pCt in Eisessig gab eine Schmelzpunktdepression von 0.379; Moleculargewicht 285; berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_2$: 270.

Es wurden weiter ein Acetyl- und ein Benzoylderivat erhalten. Bringt man die Verbindung in heisses Essigsäureanhydrid, so löst sie sich auf, aber sofort fängt eine Krystallisation des Acetylderivats an. Nach dem Waschen mit kaltem Alkohol ist die Verbindung rein. Zwei Acetylgruppen sind eingetreten:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_2(C_2O_3H)_2$:

Procente: N 15.3.

Gef. » » (Kjeldahl) 15.8.

Diese Verbindung schmilzt unter Zersetzung ein wenig über 200°.

Das Benzoylderivat wurde nach der Baumann-Schotten'schen Methode erhalten; es erweichte bei ca. 120° und zersetzte sich bei Temperatursteigerung allmählich.

Die Verbindung $C_{14}H_{14}N_4O_2$ löst sich auch in Alkalien mit schwach gelber Farbe. Aus dieser Lösung fällt sie beim vorsichtigen Säurezusatz unverändert wieder aus. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung entwickelt sich Carbylamingeruch. Das Diacetylderivat löst sich weder in Salzsäure noch in Kalilauge.

Die Spaltung der Verbindung $C_{14}H_{14}N_4O_2$ beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr lieferte den Beweis für die oben aufgestellte Structur. 0.5 g Substanz werden mit einigen ccm concentrirter Salzsäure übergossen und soviel Wasser zugesetzt, dass gerade Alles in Lösung geht. Diese Lösung wird 5—6 Stunden auf 130° erhitzt.

Den Inhalt des Rohrs bildet jetzt eine Flüssigkeit, in welcher eine kleine Menge Krystallblättchen schweben. Von diesen wird abfiltrirt; sie sind unlöslich in Wasser, aber lassen sich aus Eisessig umkrystallisiren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 245°. Dies und ihr Krystallhabitus deuteten auf Oxanilid (Schmp. 245°). Um die Verbindung näher zu charakterisiren wurde sie einige Stunden mit Kalilauge im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Sie ging in Lösung; diese Lösung wurde ausgeschüttelt mit Aether; dieser hinterliess ein Tröpfchen von Anilingeruch, welches die Carbylaminreaction gab. Die alkalische Lösung aber gab die Reaction der Oxalsäure.

Das Filtrat A vom Oxanilid reducirte stark schon in der Kälte Ost'sche Kupferlösung, was also auf Hydroxylamin deutete. Seine Gegenwart wurde noch näher nach der Methode von V. Meyer bewiesen (Erhitzen mit Benzophenon), wodurch das bei 140° schmelzende Oxim desselben erhalten wurde.

Das Filtrat A, alkalisch gemacht, gab Oeltröpfchen. Diese werden mit Aether ausgezogen und der Aether gut mit Wasser gewaschen. Beim Verdampfen blieben Oeltröpfchen, welche Kupferlösung nicht reducirten (Abwesenheit von Phenylhydrazin), nach Anilin rochen, und mit Essigsäureanhydrid bei 112° schmelzendes Acetanilid gaben.

Endlich gab das nunmehr alkalische Filtrat A, nach Neutralisation mit Essigsäure, mit Chlorcalcium eine Fällung von Calciumoxalat. Dies wurde durch Abfiltriren, Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natriumacetat gereinigt, bei 110° getrocknet, in verdünnte Schwefelsäure gelöst und titrirt mit Chamäleon. Für 0.1178 g brauchte man 15.9 ccm Chamäleonlösung (ca. $^1/_{10}$ Normal); berechnet 15.6 ccm.

Die Verbindung $C_{14}H_{14}N_4O_2$ ist deshalb durch Erhitzen mit Salzsäure gespalten in Oxanilid (und seine Zersetzungsproducte) und Hydroxylamin, weshalb sie als das Dioxim des Oxanilids aufzufassen ist.

Das Dibromglyoximperoxyd reagirt, ausser mit Anilin, auch leicht mit anderen Verbindungen; so giebt es mit Phenylhydrazin einen schön krystallisirten Körper. Mit Natriumalkoholat setzt es sich ruhig, mit Natriumacetylessigäther heftig um. Es ist meine Absicht, dasselbe nach verschiedenen Richtungen weiter zu untersuchen.

Groningen, Mai 1893.

266. A. P. Paŕizek und O. Šule: Ueber einige Anwendungen des Raoult'schen Gesetzes bei dem Siedepunkte von Lösungen[1]).

(Eingegangen am 5. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wir haben versucht, die bekannte Siedemethode der Molecular-gewichtsbestimmung in der Form, in welcher sie zuletzt von E. Beckmann[2]) angewandt wurde, zur Lösung von verschiedenen Fragen betreffs des Zustandes von gelösten Körpern in Lösungen zu benutzen.

Es wurde im Grossen und Ganzen nach den Angaben Beckmann's (l. c.) gearbeitet. Nur wurde in dem Dampfmantel die Temperatur durch Zufügung einiger Tropfen einer höher siedenden Substanz einige Zehntelgrade oberhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels gehalten, was sich während der Arbeit als sehr zweckmässig für sicheres und rasches Einstellen des Quecksilberfadens erwies.

[1]) Mitgetheilt der böhm. Akademie der Wissenschaften.

[2]) Beckmann, 1890 Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 437; 1891 ibid. 8, 223.

Es wurden zunächst die Säuren der Fettreihe in Benzollösung untersucht. Alle ergaben Dissociationscurven — die Concentrationen als Abscissen, die gefundenen Moleculargewichte als Ordinaten angenommen — welche mit steigender Concentration Werthe lieferten (M_∞), die dem doppelten Moleculargewicht der Säuren nahe stehen.

	2 M	M_∞
Propionsäure . . .	148	198
Buttersäure	176	172
Isobuttersäure . . .	176	178
Valeriansäure . . .	204	197
Capronsäure . . .	232	218

Dagegen zeigten die Ester bei sehr grosser Verdünnung Werthe (M_o), die dem normalen Moleculargewicht desto näher liegen, je höher der Siedepunkt derselben liegt. Es wurde gefunden

	M_o	Siedepunkt	Abweichung vom Normalwerthe in Proc.
Amylvalerat . . .	176	187.1°	2
Amylbutyrat . . .	169	174.9	7
Isobutylbutyral . .	144	151.0	12
Amylacetat	130	139.7	16
Propylpropionat . .	159	120.6	37

Die Thatsache, dass die Ester in Benzollösung normale, die organischen Säuren dagegen doppelte Moleculargewichte zeigen, wie wir schon früher durch die kryoskopische Methode gefunden haben, findet also auch durch die Siedemethode Bestätigung. Als Ursache derselben mag angeführt werden, dass die Säuren nur eine Kohlenstoffkette besitzen, während die Ester zwei solche beiderseits des Carbonylkohlenstoffes haben. Vielleicht spielt hier die Tendenz zur Bildung symmetrischer Molecularcomplexe eine Rolle.

Weitere sehr interessante Ergebnisse lieferten die Alkohole.

Wasser zum siedenden Aethylalkohol zugesetzt, verursacht anfangs keine Elevation, sondern eine Depression des Siedepunktes. Die Aenderung Δt der Siedetemperatur liess sich ziemlich gut als eine quadratische Function des Procentgehaltes (P) von Alkohol an Wasser darstellen:

$$\Delta t = -0.0411\,P + 0.004\,348\,P^2,$$

wo die Coëfficienten mittels der Methode der kleinsten Quadrate aus 9 Beobachtungen berechnet sind. Eine graphische Abbildung illustrirt am besten die betreffenden Verhältnisse.

Rhamnose bildet, wie Rayman[1]) zuerst gezeigt hat, in alkoholischen Lösungen Alkylate, deren Existenz sich durch eine starke

[1]) Rayman, diese Berichte 21, 2046.

Linksdrehung (beinahe $[\alpha]_D = -10.6^0$) polarimetrisch nachweisen liess, während die Rhamnose selbst in wässriger Lösung rechtsdrehend ist, und zwar ist hier $[\alpha]_D = +8.6^0$ für die krystallisationsfähige Molekel $C_6H_{12}O_5 . H_2O$ berechnet.

Wir konnten sehr gut die Bildung von Rhamnoseäthylat in siedender äthylalkoholischer Lösung der Rhamnose nachweisen, denn es ergab die Siedemethode als Moleculargewichte des gelösten Körpers einmal $M_o = 205$, zum zweiten Male $M_o = 207$, welche Werthe durch graphische Extrapolation für grosse Verdünnungen aus zwei Reihen von Versuchen gefunden sind. Das Mittel

$$M = 206$$

entspricht dem Moleculargewicht von Rhamnoseäthylat,

$$C_6H_{13}O_6 . C_2H_5 = 210,$$

während Rhamnose selbst

$$C_6H_{14}O_6 = 182$$

einen weit niedrigeren Werth erfordert.

Es war wünschenswerth, analoge Verhältnisse auch bei anderen Alkoholen zu prüfen.

Bevor wir mit Methylalkohol arbeiten konnten, musste für denselben die Constante der molecularen Siedepunktserhöhung ($\Delta_m t$) ermittelt werden. Es wurden deshalb Versuche mit Benzaldehyd, Anilin und Dimethylanilin angestellt, welche folgende Resultate, sämmtlich für grosse Verdünnung berechnet, lieferten

	$\Delta_m t$ für Methylalkohol
Benzaldehyd	8.8
Anilin	9.9
Dimethylanilin	9.3

Directe Rechnung nach der van't Hoff'schen Formel mittels der latenten Verdampfungswärme (263.7 Cal. nach Andrews) ergab für Methylalkohol $\Delta_m t = 8.71$. Durch eine sorgfältige Discussion und Rechnung wurde als wahrscheinlichster Werth für Methylalkohol

$$\Delta_m t = 9.20$$

abgeleitet.

Wasser gab in Methylalkohol nur Elevationen des Siedepunktes. Jedoch ist das aus ihnen berechnete Moleculargewicht anormal. Ebenso verhalten sich Aethylalkohol und Isopropylalkohol dem siedenden Methylalkohol zugesetzt.

	Gef. Moleculargewicht zwischen
Wasser	31 und 37
Aethylalkohol . .	118 » 110
Isopropylalkohol. .	93 » 99

Es ist eine Bildung von molecularen Verbindungen sehr wahrscheinlich:

$$2\,CH_4O\,.\,C_3H_8O = 110$$
$$CH_4O\,.\,C_3H_8O = 92$$

Die Rhamnose zeigt auch in methylalkoholischer Lösung unzweifelhaft die Bildung von Methylat. Zwei Reihen von Versuchen ergaben als Moleculargewicht der in der Lösung befindlichen Substanz

$$M = 205,$$

also einen noch höheren Werth, als Rhamnosemethylat

$$C_6H_{13}O_5\,.\,CH_3 = 196$$

erfordert.

Endlich wurden mit Isopropylalkohol Versuche angestellt. Die Bestimmung der molecularen Siedepunktserhöhung lieferte folgende Werthe:

	$\Delta_m t$ für Isopropylalkohol
Benzaldehyd	13.0
Anilin	12.9
Dimethylanilin	12.8

Es wurde

$$\Delta_m t = 12.9$$

angenommen.

In der Literatur wird die Existenz einiger Hydrate des Isopropylalkohols behauptet, deren Siedepunkt niedriger ist, als der des Alkohols selbst. Dieser Umstand liess eine Depression des Siedepunktes von Isopropylalkohol durch Zusatz von Wasser vermuthen. Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Die Siedepunktsänderung liess sich wieder durch eine Formel quadratischer Form

$$\Delta t = -0.0717\,P + 0.00368\,P^2$$

darstellen. Die Maximaldepression erreicht hier etwa $^1/_3{}^0$, ist also weit bedeutender als bei dem Aethylalkohol.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Rhamnose in isopropylalkoholischer Lösung. Dieselbe zeigt keine Bildung von Isopropylat. Als Moleculargewichte der in der Lösung befindlichen Substanz ergaben sich Werthe, die nahe um 182 (das Moleculargewicht der Rhamnose) liegen. Rayman sagte für solche Lösungen, seiner schon erwähnten Theorie (l. c.) der Bildung von Rhamnosealkylaten gemäss, eine Rechtsdrehung vorher; und wirklich zeigte sich eine solche. Für die von uns untersuchte Lösung wurde beobachtet

$$[\alpha]_D = +\,8.67^0,$$

also in völliger Uebereinstimmung mit dem an Wasserlösungen erhaltenen Werthe. Das gewonnene Resultat ist in zweierlei Hinsicht interessant: erstens bestätigt es die Theorie der Bildung von Rhamnosealkylaten, zweitens zeigt es auffälligerweise den Unterschied zwischen zwei Klassen von Lösungen: bei den einen verhält sich das Lösungsmittel vollkommen indifferent und wirkt als blosses Verdünnungs- oder Zerstreuungsmittel für die Molekeln des gelösten

Stoffes, abgesehen von seiner eigenen individuellen Natur; bei den Lösungen zweiter Art tritt das Lösungsmittel in Reaction mit den Molekeln des gelösten Stoffes.

Indem wir diese Versuche fortzusetzen beabsichtigen, bitten wir die Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

Prag, Mai 1893. Chem. Laboratorium der böhm. Universität.

267. W. Luzi: Berichtigungen zu einer Abhandlung von Henri Moissan.

(Eingeg. am 8. Juni; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Unter der Ueberschrift »Sur la préparation d'une variété de graphite foisonnant« hat Moissan in den Comptes rendus ds. Js., 12, 608 eine Abhandlung veröffentlicht, zu welcher ich einige Berichtigungen geben muss.

Die Publication beginnt mit Sätzen, welche besagen, es hätten Schafhäutl, Marchand und Brodie schon gewusst, dass nur gewisse aber nicht alle natürlichen Graphite sich beim Glühen nach dem Kochen mit Schwefelsäure oder einem Gemische von Schwefelsäure und chlorsaurem Kalium aufblähen. Diese Angabe Moissan's ist jedoch falsch, aus der einschlägigen, unten verzeichneten Literatur[1]) ist zu ersehen, dass es niemand bekannt war, dass es nur gewisse Graphite seien, die die Reaction geben; es war gänzlich unbekannt, dass auch solche existiren, bei welchen jene Aufblähungserscheinung nicht eintritt (nämlich die von mir Graphitite genannten Vorkommnisse).

Ich habe das, was den älteren Chemikern bezüglich der Graphitreactionen bekannt war, übrigens schon einmal zusammengestellt[2]).

[1]) C. Schafhäutl, Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und andern Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. Journ. f. prakt. Chemie 21 (1840), 153.

Schafhäutl, Ueber weisses und graues Roheisen, Graphit-Bildung u. s. w. Journ. f. prakt. Chemie 76 (1859), 257 resp. 300.

R. F. Marchand, Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Holzkohle. Journ. f. prakt. Chem. 35 (1845), 230.

B. C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite. Phil. Trans. 149 (1859), 249.

F. Gottschalk, Beiträge zur Kenntniss der Graphitsäure. Journ. f. prakt. Chem. 95, 321.

[2]) Zeitschrift für Naturwissenschaften 64 (1891), 224 resp. 237.

Ferner sagt Moissan, dass der Graphit des Gusseisens und derjenige des elektrischen Flammenbogens die Erscheinung des Aufblähens nach dem Behandeln mit Salpetersäure nicht zeigten. Weiter giebt genannter Forscher aber an, dass er gefunden habe, es sei möglich, ein Gemisch von Graphit und Graphitit durch Ausscheidung aus Eisen willkürlich herzustellen, wenn man geschmolzenes Gusseisen schnell in Wasser abkühle.

Hierzu möchte ich zunächst bemerken, dass auch im Gusseisen der Industrie Graphit vorkommt. Ich habe Graphit, den ich aus kleinen Höhlungen von Gusseisenbarren entnommen hatte, untersucht und gefunden, dass er die Salpetersäurereaction giebt.

Derselbe bildete bis mehrere mm (im Durchmesser) grosse, hell graphitgraue, stark glänzende Blätter, deren Umgrenzung unregelmässig war.

Beim Glühen mit concentrirter Salpetersäure fand ein — allerdings nur geringes — Aufblähen statt, die entstehenden Gebilde waren aber nicht langgestreckt wurmförmig, sondern mehr rundlich. Der Graphit zeigt in diesem Zustande die dem aufgeblähten Graphit eigene Plasticität und Leichtigkeit, er schwimmt auf Wasser (was die ursprünglichen Graphitpartikelchen nicht thun). Ich habe die Structur des aufgeblähten Gusseisengraphites unter dem Mikroskope untersucht; dabei stellte sich heraus, dass der Bau der entstandenen Gebilde ein etwas anderer war, als die Structur der aus den natürlichen Graphiten entstehenden Würmer.

Das Product dieses Gusseisengraphites bestand aus eigenthümlichen, im Zickzack verlaufenden, aufgeblähten Wülsten, welche an einer gemeinschaftlichen Achse feder- oder fächerförmig angeordnet waren. (Bezüglich der oft schon deutlichst makroskopisch ausgebildeten Structur des aufgeblähten Productes aus natürlichem Graphit hingegen verweise ich auf die Abbildungen derartiger grosser Gebilde in meiner citirten Abhandlung in der Zeitschrift für Naturwissenschaften S. 245.) Ich füge aber gleich hinzu, dass dieser Abweichung Bedeutung wohl nicht beizumessen ist, d. h. dass sie wohl nicht auf Verschiedenheit der Substanz einerseits des natürlichen, andererseits des Gusseisen-Graphites an sich zurückzuführen ist, sondern vielmehr irgendwie auf die Thatsache, dass den Blättchen des letzteren in eigenthümlicher, ganz besonders inniger Weise verschiedene Stoffe, vor allem Eisen, sodann Silicium etc. eingelagert sind. Uebrigens ist noch zu bemerken, dass der Hochofengraphit, den seinerzeit Schafhäutl untersuchte und der mit concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel gekocht, beim tropfenweisen Zugeben von concentrirter Salpetersäure kugelförmig oder eckig aufschwoll, ebenfalls Graphit gewesen ist (Graphitit giebt diese Reaction nicht). Da nun Moissan angiebt, dass das Product aus gewöhnlichem Gusseisen die Salpeter-

säurereaction nicht giebt, so zeigt sich, dass im Gusseisen beides, Graphitit sowohl wie Graphit, auftreten kann. Von ganz besonderem Interesse ist es aber auch, dass man, wie der angegebene Versuch Moissan's lehrt, willkürlich aus Eisen, also aus ein und demselben Lösungsmittel, beide Kohlenstoffmodificationen abzuscheiden vermag.

Dass das im elektrischen Flammenbogen aus den Kohlestiften (bei der Verflüchtigung des Kohlenstoffes) entstehende Product die Salpetersäurereaction nicht giebt, also nicht zu dem Graphit, sondern zu dem Graphitit zu rechnen ist, habe ich schon vor längerer Zeit festgestellt[1]).

268. Alfred Einhorn und A. W. Gilbody: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Messeler Pyridinbasen.

[Mittheilung aus dem Lab. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Seitdem das Condensationsproduct von Chloral und α-Picolin[2]), welches sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, aufgefunden worden ist, schien es erwünscht, die Chloralreaction auch auf andere Pyridinbasen zu übertragen. Ein diesbezüglicher, allerdings erfolglos ausgefallener Versuch ist bereits von P. Schwarz[3]) beschrieben worden, welcher vom β-Picolin constatirte, dass es sich mit Chloral nicht condensirt.

Da uns keine gereinigten Pyridinbasen zur Verfügung standen, haben wir die Gemenge der rohen Pyridine, wie sie sich in der Technik ergeben, direkt mit Chloral behandelt in der Erwartung, dass es möglich wäre, alle condensationsfähigen Basen dem Gewirr der Rohpyridine zu entziehen. Gelang es nun, die Natur der auf diese Weise erhaltenen Condensationsproducte aufzuklären, so war damit zugleich ein kleiner Beitrag zur Chemie der betreffenden Rohpyridine gegeben. Die rohen Pyridinbasen des Knochenöls und des Steinkohlentheers sind schon häufig untersucht worden und daraus eine ganze Reihe Basen in reinem Zustand isolirt worden.

Schon seit einiger Zeit werden aber auch aus den Destillationsproducten der in Messel bei Darmstadt vorkommenden bituminösen Schiefer rohe Pyridinbasen abgeschieden, über welche unseres Wissens noch keine Publication vorliegt. Herr Dr. A. Spiegel hat die

---

[1]) Zeitschrift f. Naturwissenschaften 64 (1891), 247, 248, 257, 260. — Diese Berichte 24 (1891), 4087, 4093.

[2]) Ann. d. Chem. 265, 208. [3]) Diese Berichte 24, 1676.

Freundlichkeit gehabt, uns grössere Mengen dieser Basen zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle gern unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Bei der Condensation mit Chloral lieferten uns die Messeler Pyridine 2 Reactionsproducte, welche wir als α-Picolinchloral und $\alpha\alpha_1$-Lutidinchloral erkannten, wodurch der Nachweis erbracht ist, dass α-Picolin und $\alpha\alpha_1$-Lutidin Bestandtheile der Messeler Pyridinbasen sind.

Die untersuchten Rohbasen, welche uns in 2 Fractionen zur Verfügung standen, sotten von 130°—150° und von 150°—160°. Zunächst haben wir dieselben der fractionirten Destillation unterworfen und einzelne Destillate mit Chloral condensirt. Als es sich jedoch bald herausstellte, dass die von uns angestrebte Anreicherung der condensationsfähigen Basen in bestimmten Fractionen mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbunden und vielleicht nicht einmal lohnend gewesen wäre, haben wir schliesslich nur die bis 137° und die von 137°—160° siedenden Basen gesondert der Chloralreaction unterworfen.

Einwirkung von Chloral auf die bis 137° siedenden Basen.

Die Condensation wurde unter Anwendung von Amylacetat genau in der Weise ausgeführt, wie sie der Eine von uns schon ausführlich beschrieben hat und auch die Methode der Isolirung des Reactionsproductes wurde nicht verändert. Nichtsdestoweniger ergaben sich jedoch völlig verschiedene Resultate, als die Mengen Chloral variirt wurden.

11 ccm der Basen lieferten mit 9 ccm Chloral nämlich 1½ g salzsaures $\alpha\alpha_1$-Lutidinchloral, hingegen mit der doppelten Menge Chloral circa 3 g salzsaures α-Picolinchloral. Die Gründe, aus welchen es gelingt, je nach der zur Verwendung kommenden Chloralmenge das eine oder andere Condensationsproduct aus der freilich stets erheblich verschmierten rohen Reactionsmasse heraus zu arbeiten, haben wir bisher noch nicht feststellen können.

Im grossen Ganzen haben wir die unter 137° siedenden Basen auf α-Pyridyl-ω-trichlor-α-oxypropan verarbeitet, welches dem Amylacetat mit verdünnter Salzsäure entzogen wurde und sich nach dem Eindunsten der Flüssigkeit nach einigen Tagen in Form des salzsauren Salzes abscheidet. Es wurde häufiger aus Alkohol umkrystallisirt und dabei in Nadeln vom Schmelzpunkt 196—197° erhalten, während die aus reinem α-Picolin dargestellte Verbindung bei 202—203° schmilzt. Wahrscheinlich sind diese kleinen Differenzen darauf zurückzuführen, dass das vorliegende Picolincondensationsproduct mit Spuren der entsprechenden Lutidinverbindung, welche wir trotz besonderer Bemühungen freilich nicht haben nachweisen können, verunreinigt ist. Für diese Annahme würde auch der bei

der Analyse constant etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt der Verbindung sprechen.

Analyse: Ber. für $C_8H_8NOCl_3 . HCl$.

Procente: C 34.66, H 3.25, Cl 51.25.

Gef. » » 35.21, 35.31, » 3.6, 3.35, » 51.25.

Herr Prof. O. Lehmann in Karlsruhe war so freundlich, das aus den Messeler Oelen gewonnene salzsaure Pyridyl-ω-trichloroxypropan mit dem aus reinem α-Picolin gewonnenen krystallanalytisch zu untersuchen und machte uns darüber folgende Angaben:

»Die beiden Salze habe ich verglichen und keinerlei Unterschied finden können. Sie krystallisiren aus Wasser und Alkohol in rhombischen Nadeln, begrenzt von einem Prisma von ca. 120° mit Brachypinakoïd und einem oder zwei Brachydomen. Bei wässriger Lösung tritt ein stumpfes Brachydoma auf, bei alkoholischer ein spitzes. Beim Nebeneinanderkrystallisiren aus derselben Lösung ist kein Unterschied zu sehen.«

Um die Beweise, dass das vorliegende Condensationsproduct dem α-Picolin seinen Ursprung verdankt, noch zu häufen, wurde es auch durch Verseifen mit alkoholischem Kali in die Pyridylacrylsäure übergeführt.

Einwirkung von Chloral auf die zwischen 137° und 160° siedenden Basen.

Wenn man eine Lösung von 110 ccm der Basen und 90 ccm Chloral in je 150 ccm Amylacetat zusammenbringt, so erhitzt sich die Flüssigkeit von selbst sehr stark und nimmt eine weinähnliche rothe Farbe an. Erwärmt man sie nun etwa 12 Stunden lang zum Sieden, so färbt sie sich dunkelbraun und es scheidet sich eine nicht unbeträchtliche Menge einer verkohlten Masse ab, von welcher man abfiltrirt. Die Amylacetatlösung wird hierauf mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die Flüssigkeit nach dem Kochen mit Thierkohle bis zur Syrupsconsistenz eingedunstet. Nach einigen Tagen erstarrt in der Regel die Masse theilweise von selbst, häufig aber erst auf Zusatz von Aceton. Man erhält so direct zwischen 15 und 30 g salzsaures $\alpha\alpha_1$-Lutidinchloral, welches allerdings noch stark verunreinigt ist. Das Filtrat liefert nach vorhergegangener Behandlung mit Thierkohle noch weitere Mengen des Salzes und auch in der nun resultirenden Mutterlauge ist noch von der $\alpha\alpha_1$-Lutidinchloralbase enthalten. Zur Isolirung dieser letzten Antheile giebt man Wasser zu dem Filtrat und macht die Flüssigkeit mit Soda alkalisch, indem man dafür sorgt, dass keine Erwärmung stattfindet, die zu einer theilweisen Verseifung führen könnte. Es scheidet sich hierbei eine braune theerartige Masse ab, welche sich zum grössten Theil in Aether aufnehmen lässt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird der

Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, um die nicht in Condensation getretenen Pyridinbasen zu entfernen. Den Destillationsrückstand, welcher theilweise fest wird, trennt man vom überstehenden Wasser und nimmt ihn direkt in Aether auf. Die wässrige Flüssigkeit hingegen, die ebenfalls noch Lutidinchloral gelöst enthält, sättigt man zunächst mit Soda, bevor man sie mit Aether extrahirt. Die vereinigten Aetherextracte hinterlassen beim Eindunsten einen Syrup, welcher in Salzsäure gelöst wird und nach erfolgter Behandlung mit Thierkohle noch weitere Mengen salzsaures $\alpha\alpha_1$-Lutidinchloral liefert. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dasselbe in würfelförmigen, doppelbrechenden durchsichtigen Krystallen, welche bei 132.5° schmelzen.

Bei der Salzsäurebestimmung wurde folgender Chlorgehalt ermittelt:

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}ONCl_3.HCl + H_2O$.

Procente: Cl 11.49.

Gef. » » 11.54, 11,46, 11,5.

Die Bemühungen, den Krystallwassergehalt des Salzes zu bestimmen, waren vergebliche, da das Salz im Exsiccator über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust erleidet und sich auch nicht auf 80—90° erwärmen lässt, ohne theilweise zersetzt zu werden.

$\alpha\alpha_1$-Picolyl-ω-trichlor-α-oxypropan ($\alpha\alpha_1$-Lutidinchloral.)

Diese Verbindung fällt auf Zusatz von Soda zur wässrigen Lösung des Salzes aus und krystallisirt aus Alkohol, in welchem sie leicht löslich ist, in kleinen glänzenden, anscheinend monosymmetrischen farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 102°. In kaltem Wasser ist die Base etwas, in heissem leichter löslich und scheidet sich daraus beim Abkühlen zunächst als farbloses Oel ab, welches jedoch bald erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}NOCl_3$.

Procente: C 42.44, H 3.93. Cl 41.84.

Gef. » » 42.49, 3.86. » 42.0.

Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht, wenn man zur alkoholischen Lösung der Base Bromwasserstoffsäure fügt. Auf Zugabe von Aether zur alkoholischen Lösung scheidet es sich in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 113.5° ab.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}NOCl_3.HBr$.

Procente: Br. 23.85.

Gef. » 23.89.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen, prismatischen kleinen Blättchen, die unter Zersetzung bei 210° schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{10}NOCl_3 . HCl)_2 . PtCl_4$.

Procente: Pt 21.17.

Gef. » » 21.18.

Das Golddoppelsalz scheidet sich aus der mit Goldchlorid versetzten und eingeengten Lösung des salzsauren Salzes nach einigen Tagen in gelben, durchsichtigen Nadeln, die häufig federartig angeordnet sind, ab und schmilzt bei 165°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_3 . HClAuCl_3$.

Procente: Au 33.04.

Gef. » 32.88.

Unsere Bemühungen, nachzuweisen, dass das vorliegende Chloralcondensationsproduct wirklich nichts anderes als $\alpha\alpha_1$-Lutidinchloral ist, wurden uns ausserordentlich erleichtert durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Lunge, welcher so freundlich war, uns eine Probe reinen $\alpha\alpha_1$-Lutidins, welches von ihm früher in Gemeinschaft mit Rosenberg[1]) aus dem Steinkohlentheer isolirt worden war, zu überlassen, wofür wir unsern besten Dank erstatten.

2 g dieses reinen $\alpha\alpha_1$-Lutidins wurden mit der berechneten Menge Chloral in Amylacetat in bekannter Weise condensirt und dabei, ohne dass etwa Verkohlung eingetreten wäre, in sehr guter Ausbeute ein Reactionsproduct erhalten, welches in Form des salzsauren Salzes isolirt wurde und aus Alkohol in verschobenen Würfeln vom Schmelzpunkt 134° krystallisirt. (Das $\alpha\alpha_1$-Lutidinchloral aus Messeler Oelen schmilzt bei 132.5.) Die aus dem Salz mit Soda in Freiheit gesetzte Base scheidet sich aus Alkohol in glänzenden Täfelchen vom Schmelzpunkt 105.5° ab. (Die entsprechende Base aus Messeler Oelen schmilzt bei 102°.)

Das Platinsalz schmilzt bei 210° unter Zersetzung, das Goldsalz bei 165°.

Die Analyse des salzsauren Salzes ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}NOCl_3 . HCl + H_2O$.

Procente: C 34.95. H 4.21. Cl (aus HCl) 11.19.

Gef. » 34.82. 4.29. » » 11.13.

Hr. Prof. O. Lehmann hatte wiederum die Güte, die freien $\alpha\alpha_1$-Lutidinchlorale aus Messeler Oelen und aus reinem $\alpha\alpha_1$-Lutidin krystallanalytisch zu untersuchen und theilte uns darüber in dankenswerther Weise Folgendes mit:

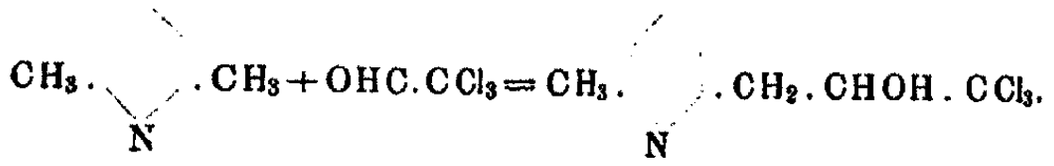
»Das Chloralcondensationsproduct aus Messeler Oelen und dasjenige aus $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyridin habe ich bei der krystallanalytischen Schmelzprobe als durchaus identisch befunden. Beide Stoffe erstarren aus dem überkühlten Schmelzfluss theilweise in einer monotropen labilen Modification von erheblich niedrigerem Schmelzpunkte, welche

[1]) Diese Berichte 20, 129.

nach längerem Liegen, rascher beim Erwärmen unter den bekannten Erscheinungen in die gewöhnliche stabile Modification übergeht.«

Es bleibt somit kein Zweifel, dass das aus den Messeler Oelen isolirte Chloralcondensationsproduct von der Formel $C_9H_{10}NOCl_3$ in der That dem $\alpha\alpha_1$-Lutidin seine Entstehung verdankt. Die geringen Unterschiede in den Schmelzpunkten der aus reinem $\alpha\alpha_1$-Lutidin und Messeler Rohpyridinen dargestellten Chloralcondensationsproducte und ihrer salzsauren Salze werden wohl darauf zurückzuführen sein, dass den aus Messeler Oelen gewonnenen Verbindungen in Spuren Beimengungen anhaften, die sich nicht entfernen liessen.

Die Reaction, welche sich bei der Einwirkung von Chloral auf $\alpha\alpha_1$-Lutidin vollzieht, ist demnach die folgende:



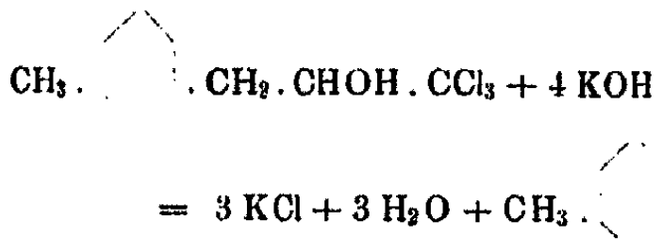
Es lag nahe zu versuchen, ein zweites Molekül Chloral mit dem $\alpha\alpha_1$-Lutidinchloral zu condensiren, unsere diesbezüglichen Bemühungen verliefen jedoch sämmtlich erfolglos.

$\alpha\alpha_1$-Picolylacrylsäure.

Die Reaction, welche vom Lutidinchloral zur entsprechenden Acrylsäure führt, verläuft weniger glatt als die entsprechende Umsetzung in der niederen homologen Reihe und auch die Isolirung der $\alpha\alpha_1$-Picolylacrylsäure bot grössere Schwierigkeiten dar als die der α-Pyridylacrylsäure. Bei unseren Versuchen sind wir schliesslich bei folgender Vorschrift stehen geblieben. In eine rückfliessend siedende Lösung von 88 g Aetzkali in 280 g absoluten Alkohols werden innerhalb einer Stunde allmählich 30 g salzsaures Lutidinchloral in kleinen Portionen eingetragen und die Flüssigkit dann noch etwa 2 Stunden im Sieden erhalten. Man filtrirt nun das ausgeschiedene Chlorkalium ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, dunstet es zur Trockne ein und extrahirt mit absolutem Alkohol. Die zuvor mit Thierkohle behandelte Lösung hinterlässt beim Einengen einen dicken braunen Syrup, den man auf dem Wasserbade trocknet und in wenig Methylalkohol löst. Beim Verweilen im Exsiccator scheidet sich aus der Flüssigkeit ein Theil des salzsauren Salzes der $\alpha\alpha_1$-Picolylacrylsäure in Krystallen ab. Aus dem Filtrat kann man noch weitere Mengen der freien Säure in der Weise isoliren, dass man zunächst mit Wasser verdünnt, hierauf mit Ammoniak alkalisch macht und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad wiederholt zur Trockne eindampft. Dabei entbindet das Ammoniumsalz Ammoniak und die Picolylacrylsäure wird in Freiheit gesetzt und lässt sich nun mit Aether leicht extrahiren.

Diese Operation wird während mehrerer Tage und zwar so oft regenerirt, bis die Spaltung in Ammoniak und Säure eine vollkommene ist.

Die $\alpha\alpha_1$-Picolylacrylsäure entsteht aus dem Lutidinchloral gemäss folgender Gleichung:



$$= 3\,KCl + 3\,H_2O + CH_3 . \text{(C}_5\text{H}_3\text{N)} . CH:CH . COOK.$$

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in rautenförmigen Tafeln vom Schmelzpunkt 169.5°. In kaltem Wasser ist sie in reinem Zustand schwer löslich, leichter in warmem Wasser und in Benzol. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt sie.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_2$.

Procente: C 66.26, H 5.52, N 8.59.
Gef. » » 66.26, » 5.60, » 8.19.

Das salzsaure Salz der Picolylacrylsäure ist in Wasser und auch in Sprit sehr leicht löslich, hingegen in Benzol und Aether so gut wie unlöslich. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es direct oder auf Zusatz von Aether in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 234°. Schon bei 75° scheint das Salz Chlorwasserstoff abzugeben und muss deshalb zur Analyse im Vacuum getrocknet werden.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_2 . HCl$.

Procente: Cl 17.79.
Gef. » » 17.73.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Wasser in glänzenden, kleinen, compacten, gelben Kryställchen, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen.

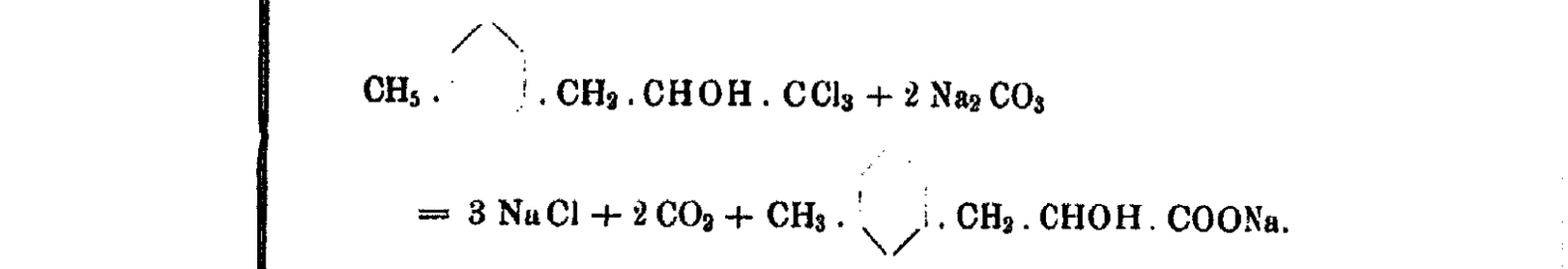
Analyse: Ber. für $(C_9H_9NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$.

Procente: Pt 26.44.
Gef. » » 26.5.

Auch mit Metallen vermag die Picolylacrylsäure Salze zu bilden. Auf Zusatz von Chlorbarium zur ammoniakalischen Säurelösung entsteht eine weisse gallertartige Fällung, mit Chlorcalcium scheidet sich das Calciumsalz in faserigen, federähnlichen Aggregaten mikroskopischer Kryställchen ab und das Silbersalz krystallisirt aus Ammoniak in farblosen Prismen.

$\alpha\alpha_1$-Picolyl-α-Oxypropionsäure ($\alpha\alpha_1$-Picolyl-α-Milchsäure).

Diese Säure entsteht aus dem $\alpha\alpha_1$-Lutidinchloral durch Verseifen mit kohlensauren Alkalien.



Zweckmässig stellt man sie dar, indem man allmählich, innerhalb einer Stunde eine wässrige Lösung von 25 g salzsauren Lutidinchlorals in eine unter Rückfluss siedende Lösung von 30 g Soda in ¼ Ltr. Wasser einträgt. Nach Beendigung der Reaction, bei welcher sich die freie Base zunächst als Oel abscheidet und allmählich in Lösung geht, filtrirt man von etwa gebildeten festen verunreinigenden Substanzen ab und isolirt die Picolylmilchsäure vermittelst ihres schwer löslichen Kupfersalzes. Zu dem Zweck säuert man zunächst mit Salzsäure an und giebt nun eine stark ammoniakalische Kupfersulfatlösung zur Flüssigkeit. Nach 2—3 Tagen setzt sich in dem Maasse, wie das Ammoniak verdunstet, der grösste Theil des picolylmilchsauren Kupfers in Form blauer Kryställchen ab. Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen des Salzes isoliren, von welchem man im Ganzen circa 15 g erhält. Dasselbe zeigt ein eigenthümliches Verhalten beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, es spaltete nämlich dabei Kupferoxyd ab und beim theilweisen Einengen scheidet sich aus der filtrirten Flüssigkeit nunmehr in schönen kleinen Blättchen ein grünes Kupfersalz ab. Wird die Lösung des Kupfersalzes mit ammoniakalischem Wasser gekocht, so fällt alles Kupfer als Oxyd aus und die Flüssigkeit wird farblos.

Das grüne Kupfersalz wurde analysirt, dabei zeigte es sich, dass es etwas hygroskopisch ist. Es gelang auch nicht, das Krystallwasser zu bestimmen, da das Salz unter 110° keinen Gewichtsverlust erleidet und höher erhitzt sich leicht zersetzt.

Analyse: Ber. für $(C_6H_6N . CH_2 . CHOH . COO)_2Cu . CuO + 1\frac{1}{2} H_2O$.
Procente: C 40.83, H 4.35, Cu 23.82.
Gef. » » 40.95, 41.05, » 4.48, 4.45, » 23.82, 23.49.

Demnach krystallisirt das grüne $\alpha\alpha_1$-picolyl-α-milchsaure Kupfer wie die Kupfersalze der beiden Pyridylmilchsäuren mit Kupferoxyd und enthält 1½ Mol. Krystallwasser. $(C_5H_3[CH_3] . CH_2 . CHOH . COO)_2Cu . CuO + 1\frac{1}{2} H_2O$.

Leitet man Schwefelwasserstoff in die erwärmte wässrige Lösung eines der Kupfersalze, so wird es unter Abscheidung von Schwefelkupfer zerlegt und man erhält beim Eindunsten des Filtrats einen schwach gelb gefärbten Syrup, der allmählich zu winzigen viereckigen Krystallen der $\alpha\alpha_1$-Picolyl-α-Milchsäure erstarrt. Dieselben

lassen sich aus Alkohol nicht sonderlich schön umkrystallisiren und schmelzen bei 166°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_3$.

Procente: C 59.67, H 6.08.

Gef. » » 59.61, » 6.2.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Picolyl-*α*-Milchsäure entsteht das Platindoppelsalz, welches orangerothe undeutliche Krystalle vom Schmelzpunkt 185° bildet.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{11}NO_3 . HCl)_1 . PtCl_4$.

Procente: Pt 25.2.

Gef. » » 25.82.

Das Golddoppelsalz krystallisirt aus angesäuertem Wasser in durchsichtigen gelben Tafeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Beim Erwärmen schmilzt das Salz schon gegen 100° theilweise in seinem Krystallwasser, mit zunehmender Temperatur trübt es sich und schmilzt erst vollständig unter Abscheidung von Gold bei 143—144°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_3 . HCl . AuCl_3 + 1\,H_2O$.

Procente: H_2O 3.34, Au 36.43.

Gef. » » 3.39, » 36.49.

269. P. Jannasch und W. Remmler: Ueber quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrome.

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

IV. Die Trennung des Bleis von Zinn und von Antimon.

Im Anschluss an frühere Trennungen von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromstrome[1]) versuchten wir weiter, Blei, Zinn und Antimon nach dieser sehr genaue Resultate gebenden Methode quantitativ zu bestimmen. —

Die betreffenden Salze oder Metalle wurden gelöst, durch Schwefelwasserstoffgas daraus die Sulfide gefällt, dieselben gewaschen, auf einem gewogenen Filter getrocknet, in den a. a. O. beschriebenen Apparat gebracht und darin unter Erhitzen mit einem Bromstrome behandelt. Das in der Hitze leicht flüchtige Bromzinn geht in die Vorlagen über, während Bleibromid als sehr schwer flüchtig vollständig zurück bleibt. Das letztere wird durch Erwärmen mit gesättigtem Chlorwasser in Chlorid übergeführt, die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt und das Blei als Sulfat gewogen. Die in den Vorlagen angesammelte salzsaure Zinnlösung wird durch Ein-

[1]) Diese Berichte 24, 3746; 25, 124 und 736.

dampfen unter Zusatz von Salpetersäure auf ein kleines Volumen gebracht, der Flüssigkeitsrest in einen mittelgrossen gewogenen Porzellantiegel gegeben und darin möglichst verdampft. Nachdem man hierauf die so erhaltene Zinnsäure noch mehrere Male mit rauchender Salpetersäure eingedunstet hat, erhitzt man schliesslich im offenen Luftbade zur Verjagung der vorhandenen Schwefelsäure, übergiesst wieder mit 1—2 ccm starker Salpetersäure, verdampft, glüht und wägt. —

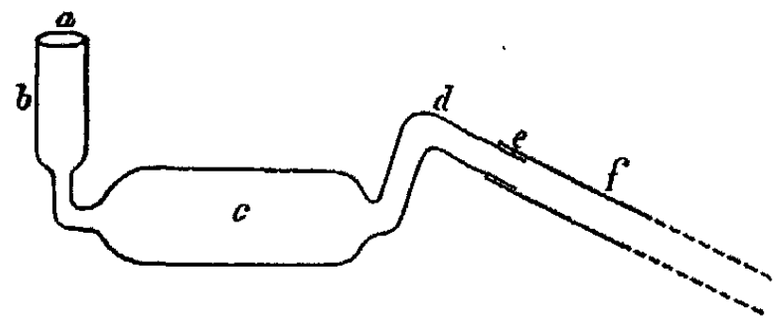
Ein Gemisch von 0.3121 g $Pb(NO_3)_2$ und 0.3427 g Zinn gab:

Analyse: Ber. Procente: PbO 67.34, Sn 100.00.

Gef. » » 67.22, » 99.53.

Dieses im Vorstehenden mitgetheilte Verfahren, die Herstellung des erforderlichen Sulfidgemisches durch Schwefelwasserstoff-Ausfällung, das Filtriren, das Auswaschen, das Trocknen der Niederschläge etc. nahm jedoch recht viel Zeit in Anspruch, und wir bemühten uns daher sehr bald, den Gang aller solcher Trennungen zu vereinfachen[1]). Zuvörderst begannen wir mit einer Reihe specieller Versuche, Nitrate, Sulfate, Chloride und Oxyde durch directes Zusammenschmelzen mit Schwefel in einem Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffstrome in Sulfide zu verwandeln. Wir haben hierbei für die meisten dieser Verbindungen sehr zufriedenstellende Resultate gewonnen, die wir später ausführlicher mittheilen werden.

Hier möchten wir nur das speciell auf die quantitativen Trennungen Bezügliche in aller Kürze erwähnen. Wir nahmen zuerst die Trennungen in einem Porzellanschiffchen vor (cf. die eingangs citirten Arbeiten); da jedoch einzelne Salze beim Zusammenschmelzen mit Schwefel etwas spritzten, so bedienten wir uns später zur Ausführung der Analysen eines besonderen, nur aus Glastheilen bestehenden Apparates von der folgenden Beschaffenheit:



Der Apparat ist aus schwerschmelzbarem Kaliglas hergestellt und besitzt im Wesentlichen die Gestalt einer sogenannten Trocken-Ente. Das 57 mm lange Einfüllrohr a b hat eine offene Breite von 12—14 mm; das Hauptgefäss c fasst zwischen 15—20 ccm und das

[1]) cf. den ersten in dieser Richtung gelungenen Versuch, diese Berichte 25, 740.

Eintauchrohr d f ist 145—150 mm lang; es kann bei der eingeschliffenen Glasstelle e jederzeit bequem auseinandergenommen werden. —

In der Hauptsache verfuhren wir nun bei diesen Analysen, wie im Folgenden beschrieben ist: Beide Substanzen wurden abgewogen in den Apparat gebracht, mit der 6— 10fachen Menge reinem zerriebenen Schwefel überschüttet und schliesslich durch Schütteln innigst damit gemischt. Alsdann leiteten wir einen durch Glycerin und gekörntes Chlorcalcium völlig getrockneten Schwefelwasserstoffstrom durch den Apparat, während wir allmählich den Schwefel schmolzen und ins Sieden brachten. Der Schwefel wirkt ersichtlich auf die Substanzen ein, und es bleibt nach dem vollständigen Vertreiben desselben ein Sulfidgemenge zurück. Unter Umständen ist die ganze Operation zu wiederholen. Nun wurde der Apparat mit einem Bromdampfentwickler inclus. den erforderlichen Vorlagen (cf. oben) verbunden und das Zinn oder das Antimon unter schwacher Erwärmung mit einem kleinen Gasflämmchen langsam abdestillirt. —

0.2453 g Bleinitrat gemischt mit 0.3214 g Zinnfolie gaben:
Analyse: Ber. Procente: PbO 67.34, met. Zinn 100.00.
Gef. » » 67.14, » » 99.78.

Nach diesem Verfahren waren wir im Stande, eine ganze Anzahl von Metalltrennungen recht genau auszuführen. Die ersten Schwierigkeiten traten aber auf, als wir metallisches Zinn in Form von gröblichen Stücken, ferner geglühte Zinnsäure u. s. f. als Analysen-Material benutzten. So ergab bei einem Versuch, wobei ein Gemisch von Bleinitrat und Zinnschnitzeln genommen worden war, die endgültige Wägung der erhaltenen Zinnsäure einen ganz geringen Procentsatz von der abgewogenen Zinn-Menge. Etwaige Verluste konnten unmöglich vorliegen, da die Apparate regelmässig vor Beginn des Versuches sorfältigst auf ihre Dichtigkeit geprüft waren; somit musste das angewandte Zinn unter den eingehaltenen Bedingungen ungenügend sulfurirt sein. Um vor Allem diese Verhältnisse genauer kennen zu lernen, unternahmen wir zunächst die Zinn-Sulfurirung für sich allein. Die ersten Experimente mit gröblichen Zinnstückchen zeigten, dass sich das Metall bei dem einfachen Schmelzen mit Schwefel bloss äusserlich mit einer Schicht Sulfid bedeckt hatte, welche ein tieferes Eindringen des Schwefels verhinderte. Durchschnittlich waren bei mehreren Proben etwa 15 pCt. Zinn in Sulfid verwandelt. Daraufhin verwandten wir das zu sulfurirende Zinn in mit dem Messer möglichst fein zerschnittenen Schnitzeln, indess nur mit wenig günstigerem Erfolg. Erst als wir das Metall in dünnster Form, als Zinnfolie oder geraspelt, sulfurirten, erzielten wir bei mehrstündig geleiteter Schwefelschmelze eine vollständige Ueberführung in Sulfid. Nach diesen Erfahrungen wandten wir uns dem Zinnoxyd zu, hoffend damit bessere Resultate zu erzielen; doch war hier der Angriff von Seiten des Schwefels ein

noch geringerer, und selbst langandauerndes Sieden mit demselben bewirkte eine nur theilweise Bildung von Zinnsulfid. Auf Grund der gewonnenen Thatsachen hin lenkten wir nun unser Augenmerk darauf, den Schwefel durch irgend einen Zusatz chemisch wirkungsfähiger zu machen, und dachten hierbei in erster Linie an Beimischungen von Phosphor, resp. von Schwefelphosphor. Es stellte sich aber sehr bald heraus, dass sich hierbei neben höchst unlöslichen Bleiverbindungen im Brom-Strom nicht vollständig zersetzbare und daher zum Theil unflüchtige Zinn-Verbindungen bildeten, weshalb wir vorläufig von einer weiteren Verfolgung dieser Reaction Abstand nahmen. Nach vielen anderen vergeblichen Versuchen in der fraglichen Richtung fanden wir schliesslich in dem Jod ein ganz ausgezeichnetes Mittel zur Erreichung unseres Zweckes. Wir erzielten damit geradezu überraschende Wirkungen. Setzt man nämlich dem zur Sulfurirung bestimmten Schwefel gewisse Mengen von Jod hinzu (10—15 pCt.), so ist man mit einem derartigen Gemenge im Stande, einigermaassen zerkleinertes Zinn in kürzester Zeit vollkommen zu sulfuriren; selbst ziemlich gröbliche Metall-Schnitzel waren nach Verlauf von 10—15 Minuten durch Schmelzen mit einem Schwefel-Jodgemenge in eine schön blättrige Musivgoldmasse verwandelt, die im Brom-Strom ohne jedweden Rückstand verflüchtigt werden konnte. Mit gleicher Leichtigkeit liess sich jetzt auch Zinnsäure nach dieser Methode sulfuriren, selbst nach vorangegangenem anhaltenden Glühen derselben. Die Sulfurirung von metallischem Antimon resp. von geglühtem Antimontrioxyd ging noch glatter von statten, als wie wir es bei dem Zinn beobachteten. Auch organische Antimonylverbindungen, wie Brechweinstein etc., konnten in der Jod-Schwefel-Schmelze für die Zwecke der Analyse genügend sulfurirt werden. —

Bleinitrat gemengt mit geglühter Zinnsäure lieferten:

Analyse: Ber. Procente: PbO 67.34, SnO_2 100.00.
Gef. « » 67.14, » 99.73.

270. W. Muthmann. Berichtigung.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn H. Jahn.)

In meiner Notiz über die Reindarstellung von Rubidiumsalzen[1]) habe ich angegeben, dass die durch Fällen einer salzsauren Cäsiumchloridlösung mit Antimontrichlorid entstehende Doppelverbindung die Formel $CsSbCl_4$ habe. Diese Formel wurde von dem Entdecker des Körpers, Godeffroy[2]), ursprünglich angegeben; später[3]) fand

[1]) Diese Berichte 26, 1019. [2]) Diese Berichte 7, 376.
[3]) Diese Berichte 8, 9.

derselbe jedoch für dieselbe Verbindung die Zusammensetzung $SbCl_3 . 6CsCl$, welche Formel auch in die Lehrbücher übergegangen ist.

Als ich versuchte, nach der Methode Godeffroy's mein Cäsiumchlorid zu reinigen, stellte sich heraus, dass die für die Formel $SbCl_3 . 6CsCl$ berechnete Menge Antimonchlorür bei weitem nicht hinreichte, um das Chlorcäsium zu fällen; vielmehr musste ich ungefähr eine der ursprünglich angegebenen Formel entsprechende Quantität Antimonchlorür anwenden, und habe ich deshalb diese letztere in meiner Abhandlung angegeben.

Nun finde ich zufällig eine Publication von Setterberg über Cäsiumverbindungen[1]), die meiner Aufmerksamkeit entgangen war, da über dieselbe in den mir zugänglichen deutschen Zeitschriften nicht referirt worden ist; dieselbe enthält u. a. eine ausführliche Untersuchung des in Rede stehenden Salzes, welche für dasselbe die Formel $3CsCl\,2SbCl_3$ ergab. Da dem Rubidiumsalze wahrscheinlich die gleiche Formel zukommt, so ist in meiner Mittheilung für $RbSbCl_4$ und $CsSbCl_4$ zu setzen $3RbCl\,2SbCl_3$ und $3CsCl\,2SbCl_3$.

München, Laboratorium des mineral. Instituts.

---

271. Ch. Trapesonzjanz: Ueber einige neue Oxime und Oximäther.

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

(Eingegangen am 8. Juni: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Gelegentlich der in der folgenden Mittheilung enthaltenen Untersuchung über einige physikalische Constanten der Aldoxime, Ketoxime und Oximäther kam ich in die Lage, dieselben darstellen zu müssen. Dabei wurden einige Oxime neu erhalten, während bei andern Unterschiede in den Eigenschaften gegenüber den seither in der Literatur vorliegenden Angaben beobachtet wurden.

I. Methylnormalbutylketoxim,

$CH_3 . C(NOH) . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$.

Das Keton wurde aus Normalpropylacetessigester dargestellt, das Oxim in der üblichen Weise gewonnen, indem 1 Mol. Keton, 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung nach Zusatz der äquivalenten Sodamenge längere Zeit auf dem Wasserbade gekocht wurde. Dann wurde der Alkohol abdestillirt, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, die Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und der nach dem Abdunsten des Aethers

---

[1]) Oefvers af. K. Vetensk. Akad. Förhandl. Stockholm 1882, No. 6, 26.

bleibende Rückstand durch Destillation gereinigt. Das Oxim stellt eine farblose Flüssigkeit dar. Sdp. 185° (b = 757 mm) fast ohne Zersetzung; Sdp. 138° (b = 112 mm). Spec. Gew. bei 20° bezogen auf Wasser von 4° und auf den luftleeren Raum ($d^{20}_{4\,vac}$) = 0.8971.

Analyse: Ber. Procente: N 12.31, C 62.61, H 11.30.
Gef. » » 12.18, » 62.93, 62.92, » 11.56, 11.46.

II. Methylisamylketoxim,
$CH_3C(NOH) . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$.

Das nach Purdie [1]) bereitete Keton liefert das unter theilweiser Zersetzung bei 195—196° (b = 761 mm) siedende Ketoxim. Dasselbe stellt eine angenehm riechende wasserhelle Flüssigkeit dar. $d^{20}_{4\,vac}$ = 0.8881.

Analyse: Ber. Procente: C 65.12, H 11.63.
Gef. » » 64.97, » 11.62.

III. Methylphenylketoximäthyläther, $CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_5$ / $\overset{\cdot\cdot}{N} . O . C_2H_5$.

2.3 g Natrium wurden in 50 ccm absoluten Alkohols gelöst, mit 15 g Acetophenonoxim und 16 g Jodäthyl versetzt und auf dem Wasserbade am Kühler bis zum Eintreten neutraler Reaction gekocht. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und Aether versetzt und die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung im Vacuum destillirt. Der Körper siedet zwischen 200—202° (b = 43 mm); $d^{20}_{4\,vac}$ = 0.9997. Farbloses Oel.

Analyse: Ber. Procente: N 8.6, C 73.62, H 7.97,
Gef. » » 8.6, 8.8, » 73.79, 73.52, » 7.76, 7.70.

IV. Aethylphenylketoxim, $CH_3 . CH_2 . \overset{\cdot\cdot}{C} . C_6H_5$ / $\overset{\cdot\cdot}{N} . OH$.

Pampel und Schmidt [2]) haben obige Verbindung in saurer Lösung als Oel erhalten. In alkoholischer Lösung, wie sub I angegeben, lässt sich die Verbindung viel leichter erhalten. Die Substanz siedet unter theilweiser Zersetzung bei 245—246° an der Luft, ganz unzersetzt bei 165° (b = 38 mm). Anfangs ölig, erstarrt sie nach kurzer Frist zu einer krystallinischen Masse. Diese war in fast allen gebräuchlichen Mitteln sehr leicht löslich. Aus Petroleumäther, welcher in der Hitze den Körper sehr leicht löst, scheiden sich beim Erkalten grosse, sehr hübsch ausgebildete Rhomben aus. Die Krystalle sind optisch zweiaxige Tafeln, die dem mono- oder triklinen System angehören. Oft sind sie zu blättrigen Aggregaten verwachsen. Schmelzpunkt 52—53°.

[1]) Journ. of the chemical Soc. 39, 467. [2]) Diese Berichte 19, 2896.

Analyse: Ber. Procente: N 9.39,
Gef. » » 9.27, 9.41.

Da man vermuthen konnte, hier eine neue Modification des Oxims zu haben, wiederholte ich die Darstellung nach Pampel und Schmidt, erhielt aber auch nach dieser Methode kein öliges, sondern das krystallinische Oxim.

272. Ch. Trapesonzjanz: Ueber die Molecularrefraction Stickstoff enthaltender Substanzen (Aldoxime und Ketoxime).

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

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

Im 6. Hefte der diesjährigen Berichte[1]) befindet sich eine vorläufige Mittheilung des Hrn. Brühl über seine weiteren Arbeiten über die Spectrochemie des Stickstoffs, in welcher Hr. Brühl speciell betont, dass er mit der Bestimmung der Molecularrefraction der Oxime und Oximäther beschäftigt ist.

Da seit Loewenherz's Arbeit[2]) keine weiteren Publicationen über denselben Gegenstand erschienen waren, und durch anderweitige Ueberlegungen dazu geführt, habe ich es unternommen, die Aldoxime, Ketoxime und Oximäther einer spectrochemischen Untersuchung zu unterziehen, um die in dieser Hinsicht noch vorhandene Lücke zu füllen.

Durch die oben erwähnte Publication des Hrn. Brühl, der ja auf diesem Gebiete seit Jahrzehnten arbeitet, sehe ich mich nun aber veranlasst, meine Arbeit zu unterbrechen und möchte meine bis heute erzielten Resultate hier kurz mittheilen.

Ueber die Constitution der Oxime ist man heutzutage noch nicht einig. Die oft beobachteten Isomeriefälle bei Oximen wurden auf verschiedenen Wegen erklärt. Die Hypothese von Hantzsch und Werner sucht bekanntlich diese Isomerie zu erklären, ausgehend von dem dreiwerthigen Stickstoff, indem an dem doppelt mit Kohlenstoff gebundenen Stickstoff die Hydroxylgruppe in einem Falle näher zum Alkyl, in dem andern Falle dagegen dem Wasserstoffe (in Aldoximen) oder dem andern Alkyle (in asymmetrischen Ketoximen) näher zu liegen kommt, also in Formeln ausgedrückt wie folgt:

$$\begin{matrix} X.C.H \\ \ddot{N}OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} X.C.H \\ HO.\ddot{N} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} X.C.Y \\ \ddot{N}OH \end{matrix} \; ; \; \begin{matrix} X.C.X \\ HO.\ddot{N} \end{matrix}$$

Nach V. Meyer ist die Ursache der Isomerie die Stellung des Wasserstoffs:

[1]) Diese Berichte 26, 806. [2]) Journ. f. prakt. Chem. 6, 552.

$$\overset{X}{Y}\!>\!C:N.O\!\overset{H}{} \quad \text{und} \quad \overset{X}{Y}\!>\!C:N.O\!-\!H$$

Die Bestimmung der Molecularrefraction würde für diese verschiedenen Ansichten kaum eine Entscheidung herbeiführen können, dagegen für die Frage, ob etwa in den Oximen überhaupt oder in einzelnen Derivaten derselben der Stickstoff fünfwerthig auftritt, wie dies z. B. Prof. C. A. Bischoff in den Formeln (Jahrbuch der Chemie I)

$$\overset{X}{\underset{Y}{C}}:\overset{O}{\underset{H}{N}} \quad \text{und} \quad \overset{X}{\underset{Y}{C}}:\overset{H}{\underset{O}{N}}$$

als möglich discutirt eine entscheidende Antwort bringen.

Auf Vorschlag des Hrn. C. A. Bischoff habe ich es unternommen, die Oxime einer diesbezüglichen Untersuchung zu unterziehen.

Ueber die Spectrochemie des Stickstoffs sind bis heute recht wenige Arbeiten zu verzeichnen. Die Atomrefraction des Stickstoffs ist nach Gladstone R = 4.1 (aus Nitril) und 5.1 (aus Aminen); nach Brühl [1]) ist dieselbe gleich 2.900 (für D-Linie und Lorenzsche Formel) und 5.75 (für das rothe Wasserstofflicht und (n — 1)-Formel). Aus seinen recht zahlreichen Beobachtungen fand Loewenherz [2]) für die Atomrefraction des Stickstoffs 2.870 (D-Linie) und 5.38 resp. 5.43 (für C-Linie und (n — 1)-Formel).

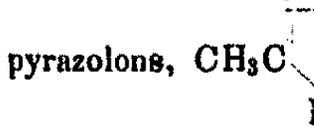
Weiterhin gelangt Loewenherz zu folgendem Resultate:

1) Dem doppelt an Stickstoff gebundenen Sauerstoff kommt derselbe Werth zu wie dem doppelt an Kohlenstoff gebundenen, und

2) Der an Sauerstoff einfach oder doppelt gebundene dreiwerthige oder fünfwerthige Stickstoff besitzt dieselbe Atomrefraction wie bei den Aminen.

Dagegen liegt noch gar kein Beobachtungsmaterial über die Atomrefraction des doppelt an Kohlenstoff gebundenen Stickstoffs, eventuell des Increments für C : N vor.

Brühl fand kürzlich [3]) aus der Untersuchung des Phenyldimethyl-

pyrazolons,  , folgende Zahlen:

M_α 53.23 und M_α 53.67,

[1]) Ann. d. Chem. 200, 185. [2]) loc. cit.

[3]) Diese Berichte 26, 808.

während die Rechnung für die empirische Formel sammt vier Aethylenbindungen, $C_{11}H_{12}N_2 =_4$ ergiebt:

$$M_\alpha\ 52.12 \text{ und } M_\gamma\ 52.75.$$

Die Differenz ist gleich 1.11 und 0.92, welche nach Brühl das Vorhandensein der Gruppe C : N bewirkt.

Die von mir in Folgendem angewandten Atomrefractionen sind:

	für $\frac{M}{d}(n-1), n = n_c$ nach Landolt [1]	für $\frac{M}{d}\frac{n^2+1}{n^2+2}, n = n_D$ nach Conrady [2]
C	5.0	2.501
Doppelte Bindung	2.4	1.707
H	1.3	1.051
O'	2.8	1.521
O''	3.4	2.287
	nach Loewenherz	nach Loewenherz [3]
N	5.4	2.287

Die Brechungscoëfficienten wurden mittels Abbe'schen Refractometers bestimmt; dasselbe giebt bekanntlich direct den Brechungsindex für die D-Linie und gestattet aus der Trommelablesung und der Dispersionstabelle die Berechnung von $n_F - n_C$. Aus diesen Zahlen wurden die Constanten A und B der Cauchy'schen Formel berechnet:

$$B = \frac{n_F - n_C}{\frac{1}{\lambda_F^2} - \frac{1}{\lambda_C^2}} = n_F - n_C \left\{\frac{\lambda_C^2 . \lambda_F^2}{\lambda_C^2 - \lambda_F^2}\right\}$$

und

$$A = n_D - \frac{B}{\lambda_D^2};$$

aus diesen wurden n_C und n_F selbst berechnet:

$$n_C = A + \frac{B}{\lambda_C^2};\ n_F = A + \frac{B}{\lambda_F^2}.$$

Der auf diese Weise ermittelte Werth für n_C gestattet die Berechnung der Molecularrefraction nach der Formel

$$\frac{M}{d}(n-1);\ (n = n_C).$$

Die Beobachtungen der Brechungsindices wurden immer bei derselben Temperatur (20° C.) ausgeführt. Zu dem Zwecke wurde in einem Zimmer gearbeitet, dessen Temperatur mittels eines Gasofens constant auf 20° gehalten wurde. Die angegebenen Werthe sind Mittel aus mehreren Beobachtungen. Die specifischen Gewichte wurden mittels eines von Ostwald modificirten Sprengel'schen Pyknometers [4]) bei 20° bestimmt, auf Wasser von 4° C. bezogen und auf den luftleeren Raum reducirt, wozu sehr bequem ist die Kohl-

[1]) Diese Berichte 15, 1040. [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 210.
[3]) loc. cit. [4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 16, 396.

rausch'sche Formel $d_4^{20}_{vac} = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda$ in der von Landolt[1]) angegebenen Form:

$$d_4^{20}_{vac} = m \,.\, C + 0.0012.$$

C ist hier gleich $\left(\frac{Q - \lambda}{w}\right)$, also $\frac{0.99707}{w}$ (worin w das Wassergewicht des Pyknometers bedeutet).

Die untersuchten Körper habe ich alle selbst dargestellt und durch mehrmaliges Fractioniren gereinigt; die Siedepunkte sind in der ersten Columne angegeben. Einige unter diesen waren bisher unbekannt; Näheres über ihre Darstellungsweise, Eigenschaften und Analyse findet sich in der vorangehenden Mittheilung.

Aus der Tabelle I und II folgt nun, wenn man von den zweien der aromatischen Reihe angehörenden Repräsentanten absieht, welche ja auch bei anderweitigen Verbindungsformen sich abnorm verhalten, wie es Loewenherz bei Aminen und Nitroverbindungen u. s. w. findet (siehe die schon citirte Abhandlung) — ganz constante Werthe für die Molecularrefraction der Oximgruppe:

Aus der Tabelle I (Aldoxime) ersieht man mit ziemlicher Uebereinstimmung, dass für die Oximgruppe : N . OH die Molecularrefraction gleich ist im Mittel 6.575, und aus der Tabelle II (Ketoxime) für dieselbe 6.518; der Durchschnittswerth aus allen 11 Körpern ist gleich 6.538 für das Natriumlicht und die Lorenz'sche Formel.

Für die alte Formel $\frac{M}{d}(n - 1)$ und C-Linie sind die Werthe für : N . O . H gleich 10.919 (aus Aldoximen) und 11.151 (aus Ketoximen); der Durchschnittswerth aus allen 11 Verbindungen ist 11.067.

Setzen wir nun

für den Stickstoff	2.870
» » Sauerstoff	1.521
» » Wasserstoff	1.051
	Sa. 5.442

so beträgt die Differenz zwischen der Beobachtung (6.538) und der Berechnung (5.442) 1.096 und muss entweder als Increment für die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gelten; oder wenn man ausgeht von dem fünfwerthigen Stickstoff und und setzt dann

für den Sauerstoff (doppelt gebunden mit Stickstoff)	2.287
für den Stickstoff	2.870
» » Wasserstoff	1.051
	Sa. 6.208

so ist der Unterschied zwischen dem Beobachteten und Berechneten wohl nicht mehr so gross: 6.538 — 6.208 = 0.330.

[1]) Landolt, optisches Drehungsvermögen, S. 137.

Tabelle I. Aldoxime.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
					Dispersion				$\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2}$, $n = n_D$			$\frac{M}{d}(n-1)$, $n = n_C$		
	Siedepunkt	M	d_4^{20} vac.	n_D	z^0	$n_F - n_C$	n_C	n_F	Beobachtet	Berechnet ohne NOH	Δ 9—10	Beobachtet	Berechnet ohne NOH	Δ 12—13
Acetaldoxim, $CH_3 . CH : NOH$	114°	59	0.9645	1.4270	35.45	0.0100	1.4240	1.4340	15.706	9.206	6.500	25.931	15.200	10.731
Propionaldoxim, $C_2H_5 . CH : NOH$	132° (765mm)	73	0.9258	1.4287	35.5	0.0099	1.4258	1.4357	20.319	13.809	6.510	33.575	22.800	10.775
Isobutyraldoxim, $(CH_3)_2 . CH . CH : NOH$	139—140°	87	0.8943	1.4297	35.5	0.0099	1.4268	1.4367	25.117	18.412	6.705	41.520	30.400	11.120
Isovaleraldoxim, $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CHNOH$	162—163°	101	0.8934	1.4367	35.7	0.0095	1.4339	1.4434	29.600	23.015	6.585	49.052	38.000	11.052
Durchschnittswerth für NOH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.575	—	—	10.919
α-Benzaldoxim, $C_6H_5 . CH : NOH$	118° (5mm)	121	1.1111	1.5908	28.1	0.0277	1.5827	1.6104	36.791	28.934	7.857	63.459	50.000	13.459

Tabelle II. Ketoxime.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
					Dispersion				$\frac{M}{d}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$, $n = n_D$			$\frac{M}{d}(n-1)$, $n = n_C$		
	Siedepunkt	M	$d^{20}_{4\,Vac.}$	n_D	z^0	$n_F - n_C$	n_C	n_F	Beobachtet	Berechnet ohne NOH	Δ 9—10 für NOH	Beobachtet	Berechnet ohne NOH	Δ 12—13 für NOH
Methyläthylketoxim, $CH_3 . C(:NOH) . C_2H_5$	152° (763mm)	87	0.9232	1.4428	35.6	0.0098	1.4399	1.4497	24.974	18.412	6.562	41.455	30.400	11.055
Methyl-n-propylketoxim, $CH_3 . C(:NOH) . C_3H_7$	167° (763mm)	101	0.9095	1.4450	35.8	0.0094	1.4426	1.4520	29.557	23.015	6.542	49.151	38.000	11.151
Methyl-n-butylketoxim, $CH_3 . C(:NOH) . C_4H_9$	185° (757mm)	115	0.8971	1.4464	35.8	0.0094	1.4436	1.4530	34.211	27.618	6.593	56.866	45.600	11.266
Methylisoamylketoxim, $CH_3 . C(:NOH) . C_5H_{11}$	196° (761mm)	129	0.8881	1.4448	35.85	0.0094	1.4420	1.4514	38.645	32.221	6.424	64.201	53.200	11.001
Methyl-n-hexylketoxim, $CH_3 . C(:NOH) . C_6H_{13}$	123° (40mm)	143	0.8858	1.4511	36.05	0.0089	1.4485	1.4574	43.476	36.824	6.652	72.403	60.800	11.603
Di-äthylketoxim, $C_2H_5 . C(:NOH) . C_2H_5$	165° (763mm)	101	0.9141	1.4454	35.8	0.0094	1.4426	1.4520	29.430	23.015	6.415	48.903	38.000	10.303
Di-n-propylketoxim, $C_3H_7 . C(:NOH) . C_3H_7$	196° (772mm)	129	0.8924	1.4475	35.8	0.0094	1.4447	1.4541	38.660	32.221	6.439	64.283	53.200	11.083
Durchschnittswerth für NOH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.518	—	—	11.151
										ohne NOC_2H_5	für NOC_2H_5		ohne NOC_2H_5	für NOC_2H_5
Methylphenylketoximäther, $CH_3 . C(:NOC_2H_5) . C_6H_5$	200° (43mm)	163	0.9997	1.5298	31.85	0.0281	1.5216	1.5497	50.350	33.537	16.813	85.048	57.600	27.448

273. H. Friedrich: Ueber Bleitetrachlorid.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Die im letzten Heft der »Zeitschrift für anorganische Chemie« erschienene Arbeit der HHrn. A. Classen und B. Zahorski über die Einwirkung von flüssigem Chlor auf Metallchloride veranlasst mich, in Kürze die Resultate einer Untersuchung mitzutheilen, die ich in ähnlicher Richtung unternommen habe, und bei welcher mir die Isolirung des Bleitetrachlorids gelang, die den HHrn. Classen und Zahorski nicht geglückt ist.

Ich beschäftigte mich schon im Jahre 1889 [1]) mit dem Studium der bekannten salzsauren Lösung des Bleitetrachlorids, welche ich durch Einwirkung von Chlor auf in Salzsäure suspendirtes Bleidichlorid bereitete. Aus dieser Lösung gelang es mir durch Zusatz von Chlorammonium das Bleitetrachloridchlorammonium abzuscheiden, ohne die Arbeit J. Nikoljukins zu kennen. Das von mir erhaltene und bereits 1889 analysirte Salz zeigt in seinen Eigenschaften das von beiden Forschern, wie auch von Nikoljukin hervorgehobene Verhalten.

Ich habe bei gewöhnlichem Druck und mit gasförmigem Chlor gearbeitet und aus 30 g Bleidichlorid im Durchschnitt 31 g (gegen 49 g der Theorie) Bleitetrachloridchlorammonium erhalten. Bei dieser recht befriedigenden Ausbeute scheinen die von mir ermittelten Bedingungen vortheilhafter zu sein, wie die der HHrn. Classen und Zahorski, welche mit flüssigem Chlor und unter Druck arbeiten und in Folge dessen verschiedene umständliche Vorsichtsmaassregeln anwenden müssen.

Die Zusammensetzung des Salzes ist nach meinen Analysen $PbCl_4 . 2 NH_4Cl$, während Classen und Zahorski $2 PbCl_4 . 5 NH_4Cl$ finden. Nach meinen Versuchen wäre das Salz also dem bekannten Pinksalz analog, mit welchem es das höchst eigenthümliche Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und die Krystallform gemein hat. Bei langsamer Bildung der Bleiverbindung entsteht sie in ganz deutlichen Combinationen von Würfel und Octaëder.

Trägt man das Bleitetrachloridchlorammonium in concentrirte gekühlte Schwefelsäure ein, so findet sofort eine kräftige Reaction statt. Es entwickeln sich grosse Mengen Chlorwasserstoff; zugleich nimmt man einen eigenthümlichen Geruch wahr, der an unterchlorige Säure erinnert und im Munde einen süsslichen Geschmack hervorruft; nach einigen Minuten bemerkt man an der Oberfläche der Flüssigkeit kleine

[1]) Sitzungsberichte der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften vom 8. November 1889.

gelbe Tröpfchen, die Fettaugen nicht unähnlich sind. Nach kurzer Zeit sammeln sich diese und fallen zu Boden, wo sie nach und nach eine schwere, gelbe Flüssigkeitsschicht bilden. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit concentrirter Schwefelsäure, welche auf den Körper keine Wirkung ausübt, wurde dieser rein erhalten. Er zeigt sich in reinem Zustande als eine vollkommen klare, gelbe, das Licht stark brechende, schwere aber ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, welche an feuchter Luft raucht und sich leicht unter Abscheidung von Bleidichlorid und Freiwerden von Chlor zersetzt. Unter concentrirter Schwefelsäure lässt sich der Körper in der Kälte meist längere Zeit aufbewahren, doch kann es vorkommen, dass unter sonst gleichen Verhältnissen rasch fortschreitende Zersetzung eintritt. Beim Erwärmen tritt diese explosionsartig auf ein Mal ein, indem sich Bleidichlorid in Form von schweren weissen Dämpfen abscheidet und Chlor frei wird.

Die Analyse des Körpers stimmt auf ein Bleitetrachlorid. In Salzsäure gelöst und mit Chlorammonium vermischt bildet er das ursprüngliche Doppelsalz, welches mit concentrirter Schwefelsäure wieder das flüssige Bleitetrachlorid abscheidet.

Das specifische Gewicht ist 3.18 bei 0°C. Bei ungefähr — 15° C. erstarrt der flüssige Körper zu einer krystallinischen gelblichen Masse. Mit wenig Wasser entsteht in der Kälte ein Hydrat, das sehr leicht zersetzlich ist, durch viel Wasser bildet sich Bleihyperoxyd und Chlorwasserstoff. Mit einer kleinen Menge gekühlter Salzsäure entsteht ein krystallinischer gelber Körper, vielleicht die Salzsäureverbindung von der Formel $PbCl_6H_2$.

Die Abscheidung des Bleitetrachlorids aus dem Bleitetrachloridchlorammonium durch Schwefelsäure, sowie der Umstand, dass sich das Bleitetrachlorid unter Schwefelsäure aufbewahren lässt, ohne dass eine Einwirkung zu bemerken wäre, ist eine den bisherigen Erfahrungen entgegenlaufende Thatsache.

In allen Fällen, wo überschüssige conc. Schwefelsäure auf Metallchloride einwirkt, wird die Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Sulfaten ausgetrieben, das Bleitetrachlorid hingegen kann bis zu einem gewissen Grade mit Schwefelsäure erhitzt werden, ohne dass eine Reaction wahrzunehmen wäre. Führt man diesen Versuch in einer Retorte aus, die mit einer gekühlten Vorlage in Verbindung steht, so lässt es sich sogar, sofern ein trockner Chlorstrom durch den Apparat durchgeleitet wird, theilweise »destilliren«. Erreicht die Temperatur aber ungefähr 105° C., so findet die schon erwähnte, explosionsartige Zersetzung statt, wobei sich Bleidichlorid unter Freiwerden von Chlor abscheidet, zugleich wirkt nun die Schwefelsäure auf das gebildete Bleidichlorid ein, Salzsäure wird frei und lässt sich in den aus der Retorte entweichenden, mit fein vertheiltem Bleidichlo-

rid beladenen Chlordämpfen nachweisen. Der in der Retorte zurückbleibende weisse Niederschlag besteht aus Bleisulfat und noch nicht umgesetztem Bleidichlorid.

Aehnliche Eigenschaften zeigen aber das Zinntetrachlorid und Pinksalz auch.

Schwefelsäure wirkt auf das Zinntetrachlorid in der Kälte nicht ein, auch beim Erhitzen lässt sich eine Reaction kaum wahrnehmen. Das Zinntetrachlorid kann wie das Bleitetrachlorid, und viel leichter, bei vorsichtiger Manipulation aus Schwefelsäure destillirt werden. Trägt man weiter in conc. Schwefelsäure Pinksalz ein, so scheidet sich Zinntetrachlorid ab. Es entwickelt sich hierbei ebenfalls Salzsäure in grosser Menge, die Abscheidung des Zinnchlorids dauert aber etwas länger, als die des Bleichlorids. Nach Verlauf von ca. 10 — 12 Std. findet man am Boden des Gefässes klare, farblose Tröpfchen einer Flüssigkeit, die als Zinntetrachlorid erkannt wurde. Beim Erwärmen geht die Abscheidung rascher vor sich und kann das gebildete Zinntetrachlorid in eine gekühlte Vorlage überdestillirt werden. Auf Zinnchlorür wirkt Schwefelsäure sofort ein.

Wie aus diesen Reactionen zu ersehen ist, scheint conc. Schwefelsäure auf gewisse höhere Metallchloride keine oder nur schwache Reaction auszuüben, und bin ich damit beschäftigt, die Wirkung dieser Säure auch auf einige andere Chloride zu studiren.

Zweifellos werden die Germaniumverbindungen ganz ähnlich wie die Zinnverbindungen reagiren.

Bleibromid, Bromkalium und Brom geben eine dunkelrothe, äusserst zersetzliche Verbindung, deren qualitatives Verhalten dafür spricht, dass die dem Bleiammoniumsalze analoge Bromverbindung vorliegt.

Die ausführliche Mittheilung erfolgt demnächst in den Monatsheften für Chemie.

Graz, im Juni 1893.

274. C. Engler und Ed. Löw: Verhalten einiger organischer Säuren und Ester bei höherer Temperatur.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Frühere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium, welche mit der Frage der Bildung des Erdöls zusammenhängen, haben ergeben, dass die höheren Fettsäuren und ihre Glyceride bei Destillation unter starkem Druck sich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zersetzen. Bei Anwendung auch ganz reiner

Säuren wurden stets Gemische der verschiedensten Kohlenwasserstoffe erhalten, die vom Sumpfgas bis in die höchsten Glieder dieser Reihe hinaufgehen [1]), daneben entstanden jedoch stets auch Olefine und Kohlenwasserstoffe noch anderer Reihen. Die Complication, welche durch den Zerfall der langen Ketten hoher Fettsäuren und ihrer Glyceride eintritt, lässt diese zum näheren Studium des Prozesses der Zersetzung von Säuren nicht geeignet erscheinen, so dass wir zur Aufklärung des primären Vorganges uns nach einfachen, auch in ihrer Structur sicher erkannten, Verbindungen umsahen. Dabei war in der Auswahl der Beispiele auch noch auf die Frage nach der Bildung der bis jetzt in allen natürlichen Erdölen nachgewiesenen aromatischen Kohlenwasserstoffe Rücksicht zu nehmen, womit jedoch nicht die Naphtene, deren aller Wahrscheinlichkeit nach secundäre Bildungsweise auf ganz andere Art erklärt werden muss, gemeint sind, sondern nur die meist in ganz geringer Menge auftretenden Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Aus diesen und noch anderen Gründen wurde zunächst die Phenylessigsäure näher untersucht. Als normales Zersetzungsproduct faulender Eiweisskörper lassen sich durch sie und ihre Verwandten die Benzolkohlenwasserstoffe des Erdöls in Beziehung bringen zu der stickstoffhaltigen thierischen Substanz, deren Zersetzung der Umwandlung des thierischen Fettes in Petroleum vorausgegangen ist.

Die Versuche kamen entweder in der Weise zur Durchführung, dass die zu erhitzende Substanz in einer im stumpfen Winkel gebogenen zugeschmolzenen Röhre, deren einer Schenkel im Bombenofen lag, während der andere nach abwärts geneigt herausragte, erhitzt wurde, wobei eine Destillation unter starkem Druck von dem heissen in den kalten Theil der Röhre stattfand; oder es wurde blos in üblicher Weise das ganz im Ofen liegende Rohr erwärmt. Der Druck wurde durch eingelegte einerseits geschlossene Glascapillarröhrchen mit Quecksilbertröpfchen, wobei die eingeschlossene Luft entsprechend comprimirt wurde und das Quecksilber vorrückte, ungefähr gemessen und bei starker Gasbildung von Zeit zu Zeit durch Abblasen der Ueberschuss des Gases entfernt.

Phenylessigsäure. Nachdem die Versuche in verschiedenster Weise modificirt worden waren, stellte sich als geeignetstes Verfahren die Erhitzung der Phenylessigsäure im gewöhnlichen zugeschmolzenen Rohr, zuerst während etwa 5 Stunden von 340 langsam auf 370°, alsdann nach Abblasen der Gase während weiterer 10 Stunden von 355 auf 375° heraus. Dabei entstand ein Druck bis zu 10 Atmosphären und war die gesammte Phenylessigsäure zersetzt; als Haupt-

[1]) Diese Berichte 21, 1816, 22, 592. Siehe auch weiter unten die Mittheilung von Engler und Singer.

producte konnten Toluol (47 pCt. vom Gewicht, entsprechend fast 70 pCt. der angewandten Phenylessigsäure) und Kohlensäure, daneben aber auch Dibenzylketon (gegen 10 pCt.) und wenig Kohlenoxyd nachgewiesen werden. Die Reaction verläuft sonach in der Hauptsache nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO_2H = C_6H_5 . CH_3 + CO_2$$

und nur ein kleiner Theil der Phenylessigsäure zersetzt sich unter Ketonbildung:

$$2(C_6H_5CH_2CO_2H) = (C_6H_5 . CH_2)_2CO + CO_2 + H_2O.$$

Die Destillation unter Druck im Schenkelrohr lässt zwar das wasserklare Destillat im herausragenden Theil der Röhre stets sehr schön erkennen, ermöglichte jedoch keine vollständige Zersetzung; selbst bei 14maliger Wiederholung der Destillation waren noch 17 pCt. der Säure unzersetzt.

Bei zahlreichen Versuchen schwankte die Zusammensetzung der entstandenen Gase zwischen 90 (ausnahmsweise 80) und 99.5 pCt. Kohlensäure und 0.5 bis 10 (ausnahmsweise 20) pCt. Kohlenoxyd, nur selten ging letzteres über 5 pCt. und trat gegen Schluss in etwas grösserer Menge auf als zu Anfang. Daraus war zu schliessen, dass das Kohlenoxyd seine Entstehung einem secundären Process verdanke.

Verhalten des Dibenzylketons beim Ueberhitzen. Um zu prüfen, ob das Kohlenoxyd bei vorstehenden Versuchen sich vielleicht aus dem Dibenzylketon gebildet hatte, wurden 50 g des reinen Ketons unter wiederholtem Herausnehmen und Abblasenlassen der Röhren im Ganzen 14 Stunden zwischen etwa 200 und 360° gehalten, wobei der Maximaldruck 12 Atm. betrug. In der That bestand hierbei das gebildete Gas grossentheils aus Kohlenoxyd (bis zu $^3/_4$) und es liessen sich beträchtliche Mengen Toluol und Wasser neben anderen verkohlten Zersetzungsproducten nachweisen, so dass allem Anschein nach ein erheblicher Theil des Dibenzylketons — nach der Toluolmenge zu schliessen etwa 50 pCt. — in folgender Weise zerfällt:

$$(C_6H_5CH_2)_2CO + H_2 = 2C_6H_5 . CH_3 + CO.$$

Der Wasserstoff entstammt jedenfalls einem in anderer Weise zersetzten Ketonmolekül. Woher die Kohlensäure kommt, ist nicht zu ermitteln, doch jedenfalls nicht von Luftsauerstoff, der ausgeschlossen war. Beim Erhitzen auf 390° tritt auch noch Sumpfgas auf.

Bei einem zweiten Versuch entsprach die Toluolmenge sogar etwas über 50 pCt. zersetzten Ketons und liess sich aus dem harzigen Rückstand ein aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirender, bei 100° schmelzender Körper isoliren, der zu geringer Menge wegen noch nicht näher untersucht werden konnte.

Um zu untersuchen, ob bei der Zersetzung der Phenylessigsäure der Druck mitwirke, oder ob schon Hitze allein unter gewöhnlichem Atmosphärendruck die Spaltung in Toluol und Kohlensäure herbeiführe, wurden die Dämpfe der Säure wiederholt durch eine auf 320—330° erhitzte und mit Porzellanstücken angefüllte Glasröhre geleitet, doch konnten hierbei nur ganz geringe Mengen Kohlendioxyd, Toluol und Dibenzylketon nachgewiesen werden. Die Säure blieb fast völlig unangegriffen und ihr Schmelzpunkt sank nur von 76.5 auf 74°.

Da bei vorstehend beschriebenem Versuch die Dämpfe nur immer kurze Zeit der hohen Temperatur ausgesetzt blieben, wurde noch ein kleines Quantum Phenylessigsäure in einer Röhre von so grosser Capacität erhitzt, dass nach Evacuation der Luft und darauf folgender Gasbildung durch Zersetzung selbst bei der höchsten Temperatur kein Ueberdruck vorhanden sein konnte. (Dass dem so war, wurde dadurch constatirt, dass das Glas an der Spitze der Röhre während der Erhitzung bei vorsichtigem Erweichen mit der Flamme nicht aufgeblasen wurde.) Durch 8stündiges Erhitzen bis auf 375° war die Phenylessigsäure zersetzt, Toluol war deutlich nachweisbar und aus der erhaltenen Kohlensäuremenge liess sich beweisen, dass die Zersetzung vollständig vor sich gegangen war. Ein Controllversuch ergab dasselbe Resultat, woraus zu schliessen ist, dass die Zersetzung der Phenylessigsäure nur durch die hohe Temperatur erfolgt und dass der Druck von keinem directen Einfluss auf den Verlauf dieses Dissociationsprocesses ist.

Benzoësäure sowie Essigsäure zeigen beim Erhitzen im geschlossenen Rohr bis auf 390° so viel wie gar keine Zersetzung. Dass die Essigsäure bei dunkler Rothgluth in Sumpfgas und Kohlendioxyd, bezw. auch in Aceton, Kohlendioxyd und Wasser zerfällt, also analog wie die Phenylessigsäure bei viel niederer Temperatur, haben schon Oppenheim und Precht[1]) nachgewiesen. Auch Benzoësäure giebt im glühenden Rohr Benzol bezw. Diphenyl und Kohlendioxyd. Buttersäure erleidet beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr ebenfalls keine nennenswerthe Veränderung und selbst normale und Iso-Capronsäure zeigen beim Erhitzen auf 370 bezw. die letztere bis auf 270° nur geringe Zersetzung. Gewöhnliche Bernsteinsäure zeigt sich, auch bei Zusatz von Wasser, als sehr beständig und giebt erst bei hoher Temperatur etwas Kohlensäure ab. Bekanntlich zerfällt sie in wässriger Lösung bei Zusatz von Uranoxyd im Sonnenlicht in Kohlensäure und Propionsäure.

Hydrozimmtsäure zeigt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 370° nur geringe Zersetzung. Das gebildete Gas besteht zu 90

[1]) Diese Berichte 9, 325.

bis 95 pCt. aus Kohlendioxyd, der Rest ist Kohlenoxyd; aus der in geringer Menge entstehenden stark aromatischen Flüssigkeit konnte jedoch das erwartete Aethylbenzol nicht isolirt werden.

Zimmtsäure im Schenkelrohr bei 320° 5 Mal destillirt ist zu über 90 pCt. zersetzt. Neben erheblichen Mengen Styrol entstehen noch höher siedende Kohlenwasserstoffe, grosse Mengen Kohlendioxyd, ganz wenig Kohlenoxyd; ein Theil verharzt.

Das Studium der Zersetzung der Fettsäure-Glyceride (Fette) liess es wünschenswerth erscheinen, zunächst auch noch einige einfache Ester auf ihr Verhalten bei hoher Temperatur zu prüfen.

Essigsäure-Aethylester erleidet durch Erhitzen auf 290° während 8—10 Stunden keine Veränderung. Dass beim Durchleiten durch eine wenig unter dunkelrothglühende Röhre Zerfall in Essigsäure und Aethylen eintritt, haben Oppenheim und Precht [1]) nachgewiesen. Zusatz freier Säure würde aller Wahrscheinlichkeit nach die Dissociation begünstigen, also bei erheblich niedrigerer Temperatur eintreten lassen, wie Konowalow [2]) für die von Mentschutkin [3]) entdeckte Zersetzung des tertiären Amylacetats in Amylen und Essigsäure nachgewiesen hat. Indessen lag das Studium der Zersetzungserscheinungen nach dieser Richtung nicht im Rahmen unsrer Arbeit.

Phenylessigsäure-Methylester liefert bei 360° Toluol und Methylalkohol [4]) neben Gasen, worunter $^2/_3$ Kohlendioxyd, der Rest ist Kohlenoxyd und Sumpfgas. Wahrscheinlich zerfällt der Aether infolge

---

[1]) a. a. O.

[2]) Zeitschr. physikal. Chem. 1, 63 und 2, 6.

[3]) Diese Berichte 15, 2512.

[4]) Bei der Untersuchung des hierbei erhaltenen Rohdestillates ging ein erheblicher Theil constant bei 63 — 64° über. Die Fraction erwies sich als ein Gemisch von 3 Thln. Toluol mit 7 Thln. Holzgeist. Mischt man gleiche Theile Holzgeist und Toluol oder überhaupt mehr als 3 Theile Toluol auf 7 Theile Holzgeist, so steigt der Siedepunkt von vornherein rasch auf 63 bis 64° und es geht dann bei dieser Temperatur das besagte Gemisch beider Flüssigkeiten über. Ist der gesammte Holzgeist überdestillirt, so steigt der Siedepunkt rasch auf den des Toluols, welches dann rein übergeht. Von uns angestellte Versuche zeigen, dass auch Benzol und Holzgeist im Gewichtsverhältniss 3 : 2 ein constant bei 58° siedendes Gemisch bilden. Bei jeder Wiederholung der Destillation bleibt übrigens ein ganz geringer Rückstand des höher siedenden Theiles. Derselbe ist erheblich grösser bei dem von P. Wulf beschriebenen constant siedenden Gemisch von Benzol und Aethylalkohol (3 : 2) mit Siedepunkt 68—70°. Ein Versuch mit diesem Gemisch ergab auch erheblich stärkeres Schwanken der Siedetemperatur als bei dem Holzgeistgemisch. Einfache Molecularmengen liegen auch bei den von uns wahrgenommenen constant siedenden Gemischen nicht vor und muss also auch für sie die Konowalow'sche Erklärung herangezogen werden.

voraufgegangener Wasserabspaltung in Phenylessigsäure und Methylalkohol, von denen die erstere dann Toluol bildet.

Benzoësäure-Methylester zeigt bei 8stündigem Erhitzen auf 380 — 400° keine irgend nennenswerthe Zersetzung.

Benzoësäure-Aethylester dagegen zerfällt bei 360° fast glatt in Benzoësäure und Aethylen.

Benzoësäure-Amylester bei 340—350° in Benzoësäure und Amylen. Erhitzt man Benzoësäure mit Amylalkohol auf 350°, so bildet sich eine erhebliche Menge Benzoësäure-Amylester, der sich aber unter Abspaltung von Benzoësäure und Amylen theilweise wieder zerlegt.

Aus vorstehenden Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die Zersetzlichkeit der Säuren beim Erhitzen nimmt zu mit der Zunahme der negativen Natur des Kerns (Rest des Moleküls excl. Carboxyl). Essigsäure z. B. ist noch bei 400° beständig, Phenylessigsäure zerfällt schon unter 300° theilweise, bei 350° vollständig zu Toluol und Kohlendioxyd, etwas Dibenzylketon, Wasser und Kohlenoxyd. Es darf dies auf die Steigerung des Vereinigungsstrebens des an sich positiven Wasserstoffs des Hydroxyls zu dem Säurekern zurückgeführt werden, welche von Wasserstoff zu Methyl in der Essigsäure nur gering, von H zu $C_6H_5 . CH_2$ in der Phenylessigsäure durch Eintritt der negativen Phenylgruppe so erheblich verstärkt ist, dass sich leicht Toluol bildet. Erheblich weniger macht sich der Einfluss der Phenylgruppe bemerklich in der β-Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure), offenbar aber nur, weil hier die Phenylgruppe der Carboxylgruppe ferner steht. Die α-Phenylpropionsäure (Hydratropasäure) wird voraussichtlich erheblich leichter zersetzlich sein, als die β-Säure. Viel leichter zersetzlich hinwiederum als die Hydrozimmtsäure ist nach unseren Versuchen die Zimmtsäure, was wieder durch den negativeren Charakter der Gruppe $C_6H_5 . CH : CH$ gegenüber $C_6H_5 . CH_2 . CH_2$ zu erklären ist. Phenylpropiolsäure zerfällt schon beim Erhitzen auf 120° (mit Wasser) in Phenylacetylen und Kohlendioxyd, und Nitrophenylpropiolsäure, mit durch die Nitrogruppe bedingtem noch negativerem Kern, schon bei 100° in Nitrophenylacetylen und Kohlendioxyd. Dinitrozimmtsäure endlich zerfällt schon unter 0° in Dinitrostyrol und Kohlendioxyd.

Die Zersetzlichkeit der Glieder einer homologen Reihe nimmt, soweit wenigstens aus unseren Versuchen mit Essigsäure, Buttersäure, den Capronsäuren und Stearinsäure zu schliessen ist, mit steigendem Kohlenstoffgehalt erheblich zu, wobei jedoch bei den höheren Gliedern auch eine Lösung der Kohlenstoffketten eintritt. Dies hängt aber nicht mit der nachgewiesenen abnehmenden Avidität der Glieder der Fettsäurereihe mit steigendem Kohlenstoff zusammen, sondern

dürfte lediglich auf den abnehmenden positiven Charakter bei zunehmenden Kohlenstoffketten in den Säurekernen zurückzuführen sein.

Mit diesen Wahrnehmungen stimmen übrigens auch die Erfahrungen überein, die man mit den Dicarbonsäuren und mit acetylirten Säuren gemacht hat. Malonsäure als carboxylirte und Acetessigsäure als acetylirte Essigsäure stehen zu Essigsäure in ähnlicher Beziehung wie die Phenylessigsäure; und in der That spalten sich ja Malonsäure und Acetessigsäure beim Erhitzen sehr leicht in Kohlensäure und Essigsäure bezw. Aceton. Die Vorgänge sind vollständig analog:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO_2H = C_6H_5 . CH_3 + CO_2$$
$$CO_2H . CH_2 . CO_2H = CO_2H . CH_3 + CO_2$$
$$CH_3CO . CH_2 . CO_2H = CH_3 . CO . CH_3 + CO_2.$$

In demselben Verhältniss wie die Phenylessigsäure zu der Hydrozimmtsäure steht die Malonsäure zur gewöhnlichen Bernsteinsäure und die Acetessigsäure zur Lävulinsäure, und wie Hydrozimmtsäure schwerer spaltbar ist durch Hitze als Phenylessigsäure, so sind auch Bernsteinsäure und Lävulinsäure schwerer spaltbar als Malonsäure bezw. Acetessigsäure. Auch Brenzweinsäure ist, als Methylbernsteinsäure, beständig und nur die Aethylidenbernsteinsäure spaltet sich leicht in Propionsäure und Kohlendioxyd; sie theilt diese Eigenschaft als Methylmalonsäure eben mit der Malonsäure.

Bei den Benzolcarbonsäuren liess sich eine Regelmässigkeit gleicher Art nicht erkennen. Salicylsäure spaltet sich zwar im Rohr verhältnissmässig leicht in Phenol und Kohlendioxyd, während Benzoësäure sehr beständig ist, indessen zeigen andere im Kerne in negativem Sinne activirte Benzoësäuren nicht das analoge Verhalten.

Die einfachen Ester gesättigter Alkohole zerfallen beim Erhitzen im Allgemeinen in die Säure und ein Olefin. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls nimmt die Leichtigkeit der Spaltung und die Bildung der Olefine zu; essigsaures Aethyl giebt nur bei sehr hoher Temperatur Aethylen, essigsaures Amyl viel leichter Amylen; es hängt dies offenbar mit der abnehmenden positiven Avidität bei zunehmender Kohlenstoffatomzahl der Glieder ein und derselben homologen Reihe von Alkylen zusammen. Ebenso liefern die Ester höherer Glieder der Fettsäurereihe leichter Olefine als die der unteren Glieder, so dass also auch zunehmender Kohlenstoffgehalt der Säure einer homologen Reihe die Olefinausscheidung aus dem Ester begünstigt, was unseres Erachtens auf die bekannte abnehmende Avidität der Fettsäuren mit steigendem Kohlenstoffgehalt ihres Kerns zurückzuführen ist.

Für die »Petroleumsynthese« ergiebt sich aus den Resultaten und obigen Betrachtungen als wahrscheinlich, dass, weil das Kohlenoxyd in den Gasen, welche bei der künstlichen Druckdestillation von Theer

oder Fettsäuren erhalten worden sind [1]), gegenüber der Kohlensäure sehr reichlich auftritt, eine Ueberhitzung im Sinne der Zerlegung vorher gebildeter Ketone stattgefunden hat, denn nur diese scheiden Kohlenoxyd aus, indem sie in Kohlenwasserstoffe übergehen. Da aber die bis jetzt untersuchten natürlichen Erdölgase nur wenig oder gar kein Kohlenoxyd aufweisen, so dürfte daraus zu schliessen sein, dass die Vorgänge bei der Bildung des Erdöls in der Natur sich bei niedrigeren Temperaturen als den bei unseren früheren Versuchen eingehaltenen Versuchsbedingungen (360 — 425°) abgespielt haben, was wir übrigens auch von vornherein als möglich erklärten. Endlich ist nach den mit der Phenylessigsäure erhaltenen Resultaten die Anwesenheit der Benzolkohlenwasserstoffe nicht unbedingt auf einen pyrogenen Process zurückzuführen, sondern kann auch auf noch verbliebene Reste der im Uebrigen durch Fäulniss zerstörten stickstoffhaltigen thierischen Substanz zurückgeführt werden.

275. C. Engler und M. Steude: Verhalten der Trichloressigsäure bei hoher Temperatur.

[Mittheilung aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilte Beobachtung, dass die Spaltbarkeit gewisser Säuren in Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoff oder dessen Derivate zunimmt mit dem Eintritt negativer Gruppen in den Säurekern, legte uns den Gedanken nahe, auch halogenisirte Fettsäuren in gleicher Weise auf ihre Spaltbarkeit durch Hitze zu prüfen. Die Monochloressigsäure liess neben Kohlendioxyd nach Analogie der beschriebenen Vorgänge Chlormethyl, die Dichloressigsäure Methylenchlorid und die Trichloressigsäure Chloroform erwarten. Nachdem die Versuche mit den beiden ersteren dieser Säuren keine glatte Zersetzung wahrnehmen liessen, wurden Versuche mit Trichloressigsäure durchgeführt, welche zwar nicht das erwartete Resultat ergaben, indessen doch in so bestimmter Richtung verliefen, dass wir deren Resultate in der Kürze glauben mittheilen zu sollen.

Erhitzt man feste Trichloressigsäure während 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr allmählich ansteigend bis auf 300°, so geht sie in eine leichtbewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit über und beim Oeffnen der Röhre entweichen bedeutende Mengen Gas. Durch fractionirte Destillation lässt sich aus dem flüssigen Product leicht das bei 118° siedende Trichloracetylchlorid isoliren, dessen

[1]) Diese Berichte 22, 592.

Identität auch noch durch Ueberführung in den bei 164° siedenden Trichloressigsäure-Aethylester dargethan wurde. Das flüssige Umwandlungsproduct erwies sich bei näherer Untersuchung als fast ausschliesslich aus Trichloracetylchlorid bestehend, so dass eine Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung angenommen werden musste.

$$2\,CCl_3CO_2H = CCl_3 . COCl + CO_2 + CO + 2\,HCl.$$

Die Richtigkeit dieses auffallenden Verlaufs der Reaction wurde auch noch durch die Analyse der Zersetzungsgase bestätigt, welche unter Ausschluss des kleinen Luftrestes aus 51.4 Vol.-pCt. Salzsäure, 23.2 Vol.-pCt. Kohlensäure und 25.4 Vol.-pCt. Kohlenoxyd bestanden, was annähernd 2 Mol. Salzsäure und je 1 Mol. Kohlensäure und Kohlenoxyd, gerade wie es obige Zersetzungsgleichung verlangt, entspricht.

Wenn indess gerade der Eintritt von Halogenen in der Säure die Bildung von Kohlenwasserstoff aus dem Säurekern mit dem Hydroxylwasserstoff des Carboxyls nicht begünstigt, so kann dieser Fall nicht als Argument gegen die Richtigkeit des allgemein ausgesprochenen Satzes einer Zunahme der Leichtigkeit der Bildung von Kohlenwasserstoff mit zunehmendem negativen Charakter des Säurekernes herangezogen werden, weil es aller Wahrscheinlichkeit nach dabei doch nur die Neigung des Chlors ist, Salzsäure zu bilden, wodurch der Zerfall des Moleküls nach anderer Richtung herbeigeführt wird.

276. C. Engler und L. Dengler: Die Condensation des Acetophenons durch Erhitzen für sich und mit Chlorzink.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Acetophenon hat, als zum Studium gewisser innerer Condensationsvorgänge besonders geeignet, schon wiederholt den Gegenstand von Untersuchungen nach dieser Richtung gebildet, denn da es einerseits den sehr festen Benzolrest enthält, können Complicationen wie beim Aceton und seinen Homologen nicht eintreten und lassen sich die Vorgänge bei condensirenden Wirkungen auf die $CO\,CH_3$-Gruppe an demselben leichter verfolgen. So wurde schon vor längerer Zeit bei Untersuchungen des Einen von uns durch Condensation des Acetophenons mit Phosphorsäureanhydrid oder mit Salzsäure das Triphenylbenzol und mit ersterem Condensationsmittel bei Gegen-

wart von Ammoniak das Triphenylpyridin dargestellt [1]); Delacre [2]) gelang es unter Anwendung der Salzsäure und des Zinkäthyls das Acetophenon zu Dypnon (Mesityloxyd des Acetophenons) zu condensiren. Von den zahlreichen Condensationen, welche das Acetophenon durch Verkuppelung mit condensirenden Substanzen wie Aldehyden, Amidokörpern u. s. w. zeigt, soll hier nicht die Rede sein.

Das eigenthümliche Verhalten des Dibenzylketons beim Erhitzen (siehe S. 1438) liess es uns wünschenswerth erscheinen, auch an dem einfacheren Acetophenon jenen Condensationsvorgang zu studiren. Untersuchungen über das Verhalten des Acetophenons bei hoher Temperatur sind zwar schon von Barbier und Roux [3]) angestellt worden; da jedoch die dabei angewendete Hitze (Durchleiten durch rothglühende Röhren) eine sehr bedeutende und die Zersetzung demgemäss eine zu destructive war, lassen sich aus jenen Versuchen die für uns gewünschten Schlüsse nicht ziehen. Wir haben deshalb neuerdings Versuche über die innere Condensation des Acetophenons durch Erhitzen desselben bloss auf seinen Siedepunkt oder nicht allzu weit darüber in zugeschmolzenen Röhren für sich allein, theilweise auch unter Zusatz von Chlorzink durchgeführt und sind dabei zu den folgenden Resultaten gelangt.

Lässt man Acetophenon bloss am aufwärts stehenden Kühler kochen, so wird es schon nach kurzer Zeit dunkelbraun, nach längerem Kochen mehr und mehr dickflüssig und scheidet Wasser ab, doch war eine Probe selbst nach 16tägigem Kochen noch nicht genug umgesetzt, indem daraus noch 20 pCt. unzersetzten Acetophenons abdestillirt werden konnten. Der schwerer siedende Rückstand bestand zu ca. 20 pCt. aus Dypnon, 45 pCt. Triphenylbenzol, einer geringen Menge eines dem Dypnon beigemischten bei 109° schmelzenden Körpers, der Rest war verharzt.

Durch Erhitzen des Acetophenons im zugeschmolzenen Rohr über seinen Siedepunkt entstehen je nach Dauer und Temperatur, welche eingehalten werden, zwar im Wesentlichen dieselben Producte, doch ist die relative Menge derselben sehr verschieden. Bei höheren Temperaturen wird auch das Glas angegriffen und es entsteht benzoësaures Natron, auch bemerkt man von etwa 300° ab eine mehr und mehr zunehmende Gasabspaltung. Sie beträgt bei 310° und 10stündigem Erhitzen auf 100 g Acetophenon nur 300 ccm, bei 370° dagegen schon ca. 2½ L. Die Gase bestehen bei 310° aus 75 pCt. Kohlenoxyd, 18 pCt. Kohlendioxyd, 6 pCt. Sumpfgas und

[1]) Diese Berichte, Engler und Heine 6, 638; Engler und Berthold 7, 1123; Engler und Riehm 19. 40.

[2]) Bull. Acad. Roy. de Belgique [3] 20, 466.

[3]) Compt. rend. 102, 1559.

1 pCt. Wasserstoff, bei 370° aus 70 Kohlenoxyd, 19 Kohlendioxyd, 10 Sumpfgas und 1 pCt. Wasserstoff. Da bei 310° 1.5 pCt., bei 370° 5.5 pCt. benzoësaures Natron gebildet waren, so kann das Auftreten des Sumpfgases nicht bloss durch die gebildete Benzoësäure erklärt werden.

Erhitzt man 10 Stunden auf 290°, so sind erst 25 pCt. des Acetophenons condensirt und das Condensationsproduct besteht aus circa 80 pCt. Dypnon, 5 pCt. Triphenylbenzol und ganz wenig des bei 109° schmelzenden Körpers. Gasabspaltung ist noch nicht vorhanden.

Durch 10stündiges Erhitzen auf 310° entsteht neben etwas Gas noch viel Dypnon, jedoch erheblich mehr Triphenylbenzol (18 pCt.) und des bei 109° schmelzenden Körpers.

Bei 330°: 70 pCt. des Acetophenons sind zersetzt, darin weniger Dypnon, dagegen 10 pCt. der bei 109° schmelzenden Substanz und 37 pCt. Triphenylbenzol.

Erhitzen auf 350° bedingt weitere Abnahme des Dypnons, jedoch auch des bei 109° schmelzenden Körpers, Zunahme des Triphenylbenzols (42 pCt.).

Bei 370° endlich ist nur noch wenig Dypnon vorhanden, auch wenig der bei 109° schmelzenden Verbindung, 40 pCt. Triphenylbenzol.

Die obigen Zahlen sind zwar selbstverständlich abgerundete und etwas schwankend, indessen lassen sie doch deutlich erkennen, wie von einem bestimmten Punkt ab mit zunehmender Temperatur das gebildete Dypnon stets ab-, das Triphenylbenzol dagegen stets zunimmt. Der bei 109° schmelzende Körper nimmt an Menge von 290 bis 310° zu, dann aber allmählich wieder etwas ab und bei 370° ist nur wenig mehr davon vorhanden.

Von den bei der Condensation gebildeten Producten bot der bei 109° schmelzende Körper, als bis jetzt noch unbekannt, einiges Interesse und er wurde deshalb näher untersucht. Zu dessen Darstellung erhitzt man Acetophenon in zugeschmolzenen Röhren 10 Stunden lang auf 310°, destillirt von dem Product bis 240° das Acetophenon ab und alsdann unter 40 mm Druck die Fraction 180—280°, welche bei richtigem Verlauf schon in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Man saugt das Dypnon ab, welches seinerseits durch nochmalige Destillation von Acetophenon und Triphenylbenzol und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und fractionirtes Fällen mit Wasser von dem bei 109° schmelzenden Körper befreit wird. Die abgesaugte krystallinische Masse wird auf dem Thonteller schon vollständig weiss und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schön irisirenden krystallinischen Blättern erhalten. Da hierbei ein Theil des Körpers in Folge einer später zu besprechenden Umsetzung verloren geht, darf nicht öfter als nöthig umkrystallisirt werden.

Eine Anzahl mit Krystallen verschiedener Darstellungen ausgeführte Analysen ergab folgende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O$.

Procente: C 87.27.

Gef. » « 87.59, 87.66, 86.95, 87.22, 87.42, 87.44.

Ber. Procente: H 5.46.

Gef. » » 5.76, 5.59, 5.48, 5.56, 5.71, 5.65.

Da das zuerst vermuthete isomere Dypnon, $C_{16}H_{14}O$, 86.49 pCt. C und 6.31 pCt. H verlangt, so erscheint dieses ausgeschlossen und die Reaction dürfte in der Weise verlaufen, dass unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff, welch letzterer für eine andere Reaction in Verwendung tritt, der neue Körper entsteht:

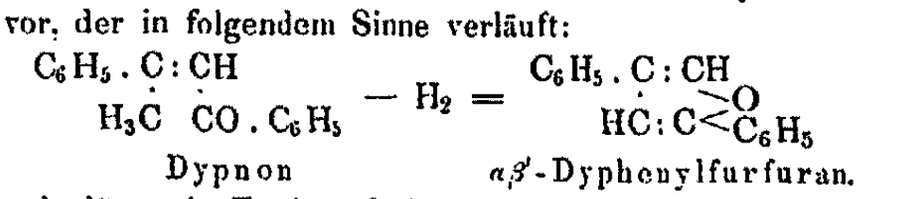
$$2\,C_8H_8O = C_{16}H_{12}O + H_2O + H_2.$$

Obgleich etwas freier Wasserstoff in den gasigen Spaltungsproducten auftritt, ist dessen Menge doch zu gering, um die Reaction zu erklären. Es musste deshalb an Reductionsproducte des Acetophenons gedacht werden. Von solchen gelang es in der That eine kleine Menge Aethylbenzol zu isoliren.

Die Raoult'sche Gefriermethode ergab Molecularwerthe in Benzol zu 212, in Eisessig zu 186, in Phenol zu 194; die oben angenommene Formel entspricht 220, wonach ein Polymeres ausgeschlossen ist.

Da es nach keiner Methode gelang, ein Hydrazon oder ein Oxim darzustellen und auch die verschiedensten Versuche der Bildung eines Benzoylderivates aus dem in ätzenden Alkalien unlöslichen Körper resultatlos waren, darf angenommen werden, dass der Sauerstoff weder in Keton- noch in Hydroxylform vorhanden ist.

Zum näheren Studium des Bildungsvorganges wurde Acetophenon mit Nitrobenzol als Oxydationsmittel erhitzt, jedoch ohne Erfolg, da selbst erheblich unter 310° zu kräftige Oxydation eintrat. Dagegen lieferte das Dypnon beim Erhitzen mit Nitrobenzol auf 250° nicht unbedeutende Mengen des bei 109° schmelzenden Körpers und das Nitrobenzol wurde zu Anilin reducirt. Reines Dypnon blieb bei einem Controlversuch fast unverändert. Es liegt sonach bei der Bildung der Verbindung höchst wahrscheinlich ein Process der Oxydation des Dypnons vor, der in folgendem Sinne verläuft:



Dypnon — $\alpha\beta'$-Dyphenylfurfuran.

Hiernach läge ein Furfuranderivat vor und zwar das $\alpha\beta'$-Diphenylfurfuran, ein Isomeres des $\alpha\alpha'$-Diphenylfurfurans von Paal, mit dessen Bildungsweise aus Phenacetylenbenzoylessigsäure und aus Diphenacyl[1]) auch eine gewisse Analogie besteht.

[1]) Kapf und Paal, diese Berichte 21, 3057.

Eine Aehnlichkeit beider Körper zeigt sich — abgesehen vom äusseren Habitus — ferner in der starken Fluorescenz mit concentrirter Schwefelsäure, nur dass diejenige unserer Verbindung erheblich stärker ist, wie der Vergleich mit einer uns von Hrn. Prof. Paal freundlichst zur Verfügung gestellten Probe zeigt. Dagegen ist unsere $\alpha\beta'$-Verbindung weniger beständig.

Die reine Verbindung bildet weisse Krystallblätter mit bläulicher, dem Anthracen sehr ähnlicher Fluorescenz. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroïn etc. und alle diese Lösungen zeigen schön blaue Fluorescenz; besonders schön und stark fluorescirt eine Schwefelsäurelösung, die noch bei Verdünnung von 1 : 40000000 (Fluoresceïn noch bei 1 : 70000000) sichtbar ist. Eigenthümlich ist die geringe Beständigkeit des Körpers. Schon beim blossen Stehen der meisten Lösungen desselben wandelt er sich in eine in einfachen Lösungsmitteln unlösliche weisse amorphe Substanz um, deren nähere Untersuchung noch nicht durchgeführt werden konnte. Mit Acetophenon scheint sie in Triphenylbenzol überzugehen. Nach den Untersuchungen Franz Feist's[1]) ist übrigens anzunehmen, dass im Allgemeinen die $\alpha\beta$-Furfurane weniger beständig sind, da z. B. $\alpha\alpha$-Dimethylfurfurancarbonsäure beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung leicht das sehr beständige $\alpha\alpha$-Dimethylfurfuran liefert, während aus der entsprechenden $\alpha\beta$-Verbindung das $\alpha\beta$-Dimethylfurfuran bis jetzt nicht erhalten werden konnte.

Versuche der Condensation des Acetophenons unter Zusatz von Chlorzink bei Temperaturen zwischen 130 und 170° ergaben nicht die geringste Menge des fluorescirenden Körpers, dagegen entstehen dabei erhebliche Mengen Dypnon und Triphenylbenzol, sowie namentlich bei höherer Temperatur und bei viel Chlorzink, Benzoësäure, deren Bildung auf die Anwesenheit von Zinkoxychlorid (vielleicht auch dissociirte Salzsäure?) zurückgeführt werden kann, da ein directer Versuch der Erhitzung von Acetophenon mit Zinkoxychlorid erhebliche Mengen Benzoësäure ergab. Zinkoxyd, selbst bei Gegenwart von Wasser, bewirkt jedoch auch bei höherer Temperatur die Bildung von Benzoësäure nicht.

Vergeblich wurde auch bei diesen wie bei früheren Versuchen nach einem Phoron des Acetophenons gesucht. Dieser Körper kann eben in der symmetrischen Form, die aller Wahrscheinlichkeit nach dem gewöhnlichen Phoron,

$$(CH_3)_2C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2,$$

zukommt, aus Acetophenon überhaupt nicht dargestellt werden und die event. entstehende unsymmetrische Form des Acetophenonphorons,

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:CH.C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5,$$

[1]) Diese Berichte 26, 755.

geht bei ihrer Bildung durch die anwesenden Condensationsmittel sofort in das leicht entstehende Triphenylbenzol über. Mit Delacre stimmen wir auch darin überein, dass das erste Condensationsproduct des Acetophenons stets das Dypnon ist, sind jedoch der Ansicht, dass das Triphenylbenzol sich nicht nur aus diesem durch weitere Condensation bildet. Parallelversuche, bei denen wir Dypnon für sich allein oder mit Acetophenon vermischt in zugeschmolzenen Röhren auf 350° erhitzten, ergaben, dass Gemische von Dypnon und Acetophenon ungleich mehr Triphenylbenzol bilden als Dypnon oder Acetophenon jedes für sich allein. Die innere Condensation des Acetophenons geht also in der Weise vor sich, dass zuerst Dypnon entsteht; indem dann auf dieses das Acetophenon weiter einwirkt, bildet sich, je nachdem hierbei nur condensirende oder nur oxydirende Wirkung statthat, Triphenylbenzol oder Diphenylfurfuran.

Wollen wir uns auch vorerst noch kein Urtheil erlauben über die von Orndorff & Young[1]) gemachte Annahme der Bildung von Allylen als Zwischenglied bei Condensation des Acetons zu Mesitylen, so glauben wir bei dem analogen Vorgang der Condensation des Acetophenons zu Triphenylbenzol eine entsprechende Zwischenbildung von Acetenylbenzol nicht annehmen zu dürfen, da unter den Condensationsproducten des Acetophenons das an sich recht beständige Acetenylbenzol noch nicht hat aufgefunden werden können.

Auch das Desoxybenzoïn zeigt beim Erhitzen für sich und mit wasserabspaltenden Mitteln unter Bildung eines schön krystallisirenden hochschmelzenden Körpers innere Condensationen. Ob sich dabei das gesuchte Hexaphenylbenzol bildet oder nicht, soll durch weitere Versuche entschieden werden.

---

277. C. Engler und L. Singer: Nachweis von Paraffin und von Schmieröl in dem Druckdestillat des Fischthrans.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. techn. Hochschule, Karlsruhe]

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Von verschiedenen Seiten ist gegen die Theorie der Bildung des Erdöls aus thierischen Fettresten der Einwand erhoben worden, dass in den im hiesigen Laboratorium untersuchten Druckdestillaten natürlicher Glyceride und der höheren Fettsäuren weder Paraffin noch auch Schmieröle aufgefunden worden seien. In der That war es uns auch bei einem gleich zu Anfang angestellten Versuche nicht gelungen, in den Druckdestillaten des Fischthrans Paraffin nachzuweisen; dem

[1]) Amer. Chem. Journ. 1893, 15, 249. Nach Chem. Ztg. 1893, Ref. 142.

Nachweis des Schmieröls in den höheren Fractionen hatten wir eine grössere Bedeutung nicht beigelegt und deshalb wenig Mühe auf dessen Isolirung verwendet. Die auch in neuerer Zeit oft wiederholte Betonung dieser Lücken veranlasste uns, die Untersuchung speciell in der damit angedeuteten Richtung nochmals aufzugreifen, zumal da von dem Thrandestillat, welches wir der freundlichen Mitwirkung des Hrn. Dr. Krey in Webau verdanken, noch ein ziemlich reichlicher Vorrath vorhanden war.

Zu unserer Ueberraschung zeigte sich in den verschiedensten Partien der in kleineren und grösseren Behältern aufbewahrten hochsiedenden Residuen des Thran-Druckdestillates eine krystallinische Ausscheidung, die früher noch nie beobachtet worden war und die offenbar gerade jetzt erst auftrat, weil vorher eine ziemlich strenge Kälte geherrscht hatte, welcher die Destillate in den ungeheizten Vorrathsräumen längere Zeit ausgesetzt waren. Es liess sich auch leicht constatiren, dass diese krystallinischen Ausscheidungen in der That aus Paraffin und nicht allenfalls aus nichtzersetzten festen Glyceriden oder Fettsäuren bestanden.

Dies veranlasste uns, den directen Nachweis in unserem rohen Druckdestillat wieder aufzunehmen, es gelang jedoch nicht nach der sonst sehr sicheren Zaloziecki'schen Methode[1]) aus dem Destillate andere als amorphe schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfliessende Massen zu erhalten. Auch die Prüfung einer über 300° siedenden Fraction ergab kein besseres Resultat.

Als wir jedoch die schwersiedenden Theile des Thrandestillates, nach Entfernung jeden Restes unzersetzter Fettstoffe mittels Natronlauge, wochenlang der Winterkälte oder künstlicher Abkühlung aussetzten, liess sich beim Wiederaufthauen der erstarrten Massen deutlich festes krystallinisches Paraffin erkennen, welches bei niederer Temperatur abgesaugt, durch wiederholtes Lösen in Ligroïn, Wiederausfällen mit 75procentigem Weingeist und Behandeln in Ligroïnlösung mit Thierkohle in Form weisser Krystallmassen vom Schmp. 49—51° erhalten wurde. Die Analyse ergab (I direct, II nach nochmaligem Reinigen, indem Kohlensäure durch das geschmolzene Paraffin geleitet worden war):

	I.	II.
C	85.70	87.77
H	13.54	13.10

Hiernach darf der Beweis der Bildung von Paraffin bei der Destillation der Fettstoffe unter starkem Ueberdruck als erbracht angesehen werden.

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 267, 274.

Um nun auch noch die Schmieröle nachzuweisen, wurden einige Kilogramm des rohen Druckdestillates mit Natronlauge, dann mit Wasser und mit Schwefelsäure, zuletzt wieder mit Wasser durchgeschüttelt, destillirt und die Einzelfractionen wieder mit Natronlauge (conc.), Wasser, Schwefelsäure, dann Wasser, Natronlauge und Wasser gewaschen und nochmals destillirt, worauf die schweren Oele durchsichtig gelbbraun waren und nach dem Waschen mit Natronlauge starke Fluorescenz zeigten. Die dicken Oele werden bei ihrer chemischen Reinigung vortheilhaft mit Ligroïn verdünnt, weil sonst zu starke Einwirkung der Schwefelsäure eintritt.

Beim Vergleichen der Dickflüssigkeit der erhaltenen Oele mit Wasser wurde der geringen Mengen wegen ein kleines Glasviscosimeter mit ca. 1 mm weiter Auslaufspitze benutzt, aus welchem Wasser von 20° in 13 Sekunden auslief. Diese Zeit als 1 gesetzt, zeigte die Oelfraction 290—300° unter Erwärmung auf 50—60° die specifische Viscosität 1.6 und bei einzelnen Fractionen über 300° stieg die Viscosität bei gleicher Temperatur bis auf 3.4, wonach das Vorhandensein von sogen. Schmierölen ausser Zweifel steht.

Leider lässt sich die Constitution dieser schwersiedenden Oele nicht bestimmen und ob sie desshalb mit den von Krämer und Spilker[1]) auf synthetischem Wege erhaltenen Schmierölen übereinstimmen und ob ihre Bildung vielleicht in Zusammenhang mit den Glyceriden oder daraus gebildeten Allylverbindungen steht, muss vorerst noch dahin gestellt bleiben.

Hinsichtlich der Identität der Beschaffenheit der Druckdestillate des Fischthrans mit natürlichem Erdöl glauben wir auch noch auf das unter den Producten der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Druckdestillat des Thranes im hiesigen Laboratorium in neuerer Zeit von E. Dieckhoff[2]) nachgewiesene Tumenolsulfon und die Tumenolsulfosäuren hinweisen zu sollen, welche in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung mit den von A. Spiegel aus den natürlichen Erdölen erhaltenen Tumenolkörpern vollkommen übereinstimmen.

[1]) Diese Berichte 24, 2785. [2]) Dingl. Polyt. Journ. 284, 41.

278. C. A. Bischoff und P. Walden: Die Anwendung der dynamischen Hypothese auf Ketonsäurederivate.

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

(Eingeg. am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Der Anfang der »dynamischen Hypothese«, welche der eine von uns[1]) vor einigen Jahren entwickelt hat, berührte auch die sogen. γ-Ketonsäuren. Es war darauf hingewiesen worden, dass die Bildung von Lactonen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ HC & : & C.O.H \\ X.C & . & COOH \\ Y & & \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} & CH_3 & \\ HC & : & C \\ X.C & . & CO \\ Y & & \end{matrix} \!\!> O$$

zeitlich und quantitativ beeinflusst wird durch die Natur der Substituenten X und Y. Schon damals lagen in der Literatur[2]) Anzeichen dafür vor, dass die Lävulinsäure (X und Y = H, H) sich nicht so leicht in das Lacton überführen lässt, als z. B. die α-Aethyllävulinsäure (X = H; Y = C_2H_5). Unterdessen hat in neuerer Zeit Michaël[3]) die Richtigkeit der von dem Einen von uns gezogenen Schlüsse bestritten und kommt unter Berufung auf dieselben Literaturcitate dazu, den Satz aufzustellen: »Man hätte wahrlich die umgekehrte Folgerung aus diesen Angaben ziehen können.« Den letzteren Satz würde Michaël wohl nicht geschrieben haben, wenn er seine Kenntniss der hier in Betracht kommenden Arbeit von Thorne (er nennt diesen Forscher »Thörner«) aus der Originalabhandlung[4]) und nicht aus dem ungenauen Referate im Jahresbericht[5]) geschöpft hätte. Da die folgenden Zahlen die Richtigkeit der von dem Einen von uns gegebenen Voraussicht ausser allen Zweifel stellen, so kann darauf verzichtet werden, diese Art von Polemik Michaël's näher zu charakterisiren.

Die folgenden vier Säuren wurden durch Hrn. Reebe der Anhydrisirung unterworfen:

I. Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$,
II. α-Methyllävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).COOH$,
III. α-Dimethyllävulinsäure, $CH_3.CO.CH.C(CH_3)_2.COOH$,
IV. α-Aethyllävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).COOH$.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die im Vacuum rectificirten Säuren, deren Reinheit durch Titration ermittelt

---

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte 23, 621.
[2]) Citate siehe diese Berichte 23, 621.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 416.
[4]) Journ. of the chemical Society 39, 336. [5]) Jahresbericht 1881, 760.

wurde, zu gleicher Zeit in gleichen Proberöhren in demselben Oelbad an Rückflusskühlern erhitzt wurden. Die Temperatur des Bades betrug beim Einbringen der Proben und während der Versuchsdauer 275°. Nach Ablauf der unten angegebenen Zeiten wurden die Proben gekühlt, mit der gleichen Menge Aether in Maasscylinder gespült, mit der gleichen Menge titrirter Sodalösung geschüttelt und sodann durch Zurücktitriren ermittelt, wie viel unzersetzte Ketonsäure in die Sodalösung übergegangen war. Aus der Differenz von der in Arbeit genommenen Säuremenge berechnet sich die Menge, welche beim Erhitzen in Lacton verwandelt worden war. Zu jedem Versuch wurden 2 g Säure verwendet. Als Titerflüssigkeiten dienten Zehntelnormallösungen von Baryt, Weinsäure und Soda. Die Detailzahlen sollen an anderem Ort veröffentlicht werden. Es ergab sich folgendes Bild: Bei 275° gehen in Lacton über von Säure:

nach Minuten	I	II	III	IV
15	7.63 pCt.	20.48 pCt.	27.86 pCt.	37.24 pCt.
30	13.09 »	29.85 »	31.96 »	44.26 »
45	21.54 »	33.99 »	35.62 »	47.95 »
60	26.57 »	48.88 »	—	58.63 »

Hieraus ist ersichtlich, dass in der That Lävulinsäure (I) die geringste, Aethyllävulinsäure (IV) die grösste Neigung zur Lactonbildung besitzt, während Mono- (II) und Dimethyllävulinsäure (III) sich ziemlich nahe stehen, immerhin aber die letztere noch mehr zur Lactonbildung disponirt ist als die erstere.

Aehnliche Bestätigungen dieser Forderung der dynamischen Hypothese sind bekanntlich von Hjelt bei den gesättigten Lactonen und bei den Lactonsäuren aufgefunden worden.

Im weiteren Verlauf der Entwickelung der dynamischen Hypothese hat es sich herausgestellt, dass auf Grund derselben auch gewisse abnorme Processe eine befriedigende Erklärung finden, für welche die Structurchemie eine solche nicht zu liefern vermag. Hierher gehört einmal der mehrfach beobachtete »Platzwechsel bei Verkettungen«, indem z. B. der α-Bromisobuttersäureester bei der Combination mit gewissen Systemen (Natriummalonsäureester, Anilin) so reagirt, dass nicht die durch den Austritt des Broms frei werdende α-Stelle, sondern die β-Stelle

$$\alpha \leftarrow \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\,.\,CH_3 \qquad\qquad \beta \leftarrow \overset{\displaystyle CH_2}{\overset{|}{C}}\,.\,CH_3$$
$$\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|} \qquad\qquad H\,.\,\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}$$

zur Verkettung gewählt wird. Schon vor einiger Zeit hat der Eine von uns[1]) darauf hingewiesen, dass der Vergleich des Acetessigesters

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte 24, 1084.

mit dem Malonsäureester einerseits und dem Cyanpropionsäureester andererseits zu interessanten Aufschlüssen über die dynamische Wirkung der Gruppen

$$COCH_3 \qquad CN \qquad COOC_2H_5$$

führen dürfte. Nach der dynamischen Hypothese musste die »Collision« im Acetessigester noch grösser sein als im Malonsäureester, denn die Gruppe $O:C.O.C_2H_5$ konnte bei Collisionen mit Hülfe des leichter ablenkbaren Sauerstoffatoms der Aethoxylgruppe noch eher für die Schwingungsbahnen der neu aufzunehmenden Molecularbestandtheile »Platz« schaffen, als die Gruppe $O:C.CH_3$, in welcher das Methyl direct mit dem Kohlenstoff des CO-Radicales verbunden ist.

Diese Zunahme der »Collisionen« konnte in folgenden Erscheinungen zum Ausdruck kommen:

Natriummalonsäureester liefert mit α-Bromisobuttersäureester quantitativ überwiegend Verkettung der α-Stelle, in geringerem Maasse Verkettung der β-Stelle:

α)
$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ H.C.COOC_2H_5 \\ CH_3.C.COOC_2H_5 \\ CH_3 \end{array}$$

β)
$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ H.C.COOC_2H_5 \\ CH_2.CH.COOC_2H_5 \\ CH_3 \end{array}$$

Natriumacetessigester sollte das umgekehrte Verhältniss zeigen, oder sogar in alkoholischer Lösung nach Analogie der monosubstituirten Malonsäureester ausschliesslich die β-Stelle zur Verkettung zulassen. Diese Forderung der dynamischen Hypothese hat sich nun gelegentlich der Darstellung der oben aufgeführten Ketonsäuren als mit den Thatsachen im schönsten Einklang bestätigen lassen.

I. Natriumacetessigester lieferte mit Chloressigester[1]) den Acetsuccinsäureester in bekannter Ausbeute. Zur Darstellung der Lävulinsäure wurden die zwischen 235 und 245° übergegangenen Antheile des Esters mit Salzsäure verseift. Die Lävulinsäure ging bei 10 mm zwischen 150—155° über.

II. Natriumacetessigester lieferte mit α-Brompropionsäureester[2]) den Methylacetsuccinsäureester, von welchem die an der Luft zwischen 245—250°, bei 12 mm zwischen 140—155° übergegangenen Antheile der Verseifung unterworfen wurden. Die Methyllävulinsäure ging bei 3 mm zwischen 153—156° über, vollständig farblos. Das Präparat blieb auch beim langen Stehen an der Luft unverändert, was früher von dem Einen von uns nicht erreicht werden konnte, als die Rectification der Säure ohne Anwendung des Vacuums vorgenommen worden war[3]).

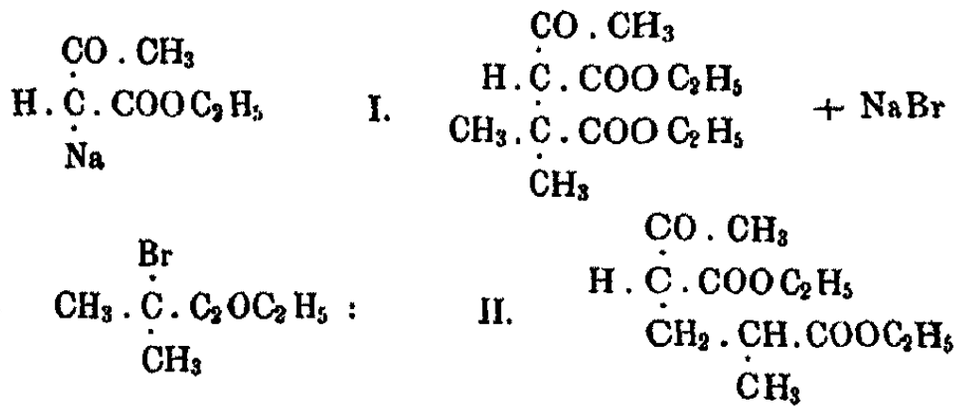
---

[1]) Conrad, Ann. d. Chem. 188, 218. [2]) l. c. 226.
[3]) C. A. Bischoff, Ann. d. Chem. 206, 322.

III. Natriumacetessigester lieferte mit α-Bromnormalbuttersäureester[1]) den Aethylacetsuccinsäureester. Zur Verseifung verwendet: die bei 3 mm zwischen 155—165° übergegangenen Antheile. Die farblose Säure (Aethyllävulinsäure) ging bei 45 mm zwischen 170 und 175° über.

IV. Natriumacetessigester und α-Bromisobuttersäureester[2]) gab keinen α-Dimethylacetsuccinsäureester. Es wurde genau nach den Angaben von Tate verfahren. Der Antheil, welcher den erwarteten Ester enthalten musste (Sdp. 150—155° bei 3 mm), betrug nur vier pCt., während der sub II. geschilderte Process eine Ausbeute von 60 pCt., der sub III. angeführte 52 pCt. Ester geliefert hatte.

Bei der Verseifung der geringen Menge des sub IV. erhaltenen Esters wurde die Richtigkeit der Tate'schen Angaben weiterhin bestätigt. Es entstand bei der Verseifung mit concentrirter Kalilösung nicht die asym. Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 140°), sondern eine geringe Menge einer leicht löslichen Säure, deren Schmelzpunkt nahe dem von Tate angegebenen Intervall lag (74°) und welche, wie dies früher schon der Eine von uns[3]) vermuthet hatte, α-Methylglutarsäure sein dürfte. Auch die elektrische Leitfähigkeit der allerdings nicht in ganz reinem Zustande gewonnenen Säure spricht für die Berechtigung dieser Ansicht. Hieraus geht hervor, dass die Einwirkung des α-Bromisobuttersäureesters auf den Natriumacetessigester in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler nicht im Sinne des Schemas I, sondern im Sinne des Schemas II, entsprechend den auf Grund der dynamischen Hypothese oben geschilderten Erwartungen, sich abspielt:



Auch bei der Umsetzung von Natriumacetessigester mit α-Bromisobuttersäureester in Xylollösung im Autoclaven bei 180° (Druck 3 bis 4 Atmosph.) wurde nicht das Product I erhalten. Ehe wir den merkwürdigen Verlauf des unter den angegebenen Umständen sich abspielenden Processes beschreiben, wollen wir noch erwähnen, dass

[1]) Thorne, Journ. of the chemical Society 39, 337.
[2]) Tate, Inaugural-Dissertation, Würzburg 1880.
[3]) C. A. Bischoff, diese Berichte 23, 629.

die zu den Eingangs geschilderten Anhydrisirungsversuchen benutzte *α*-Dimethyllävulinsäure nach dem Verfahren von Pinner [1]) aus Aceton dargestellt wurde. Anschütz und Gillet [2]) haben es ja bewiesen, dass die »Mesitonsäure« nichts anderes als *α*-Dimethyllävulinsäure ist. Die von den Genannten vor fünf Jahren angekündigten Versuche zur synthetischen Darstellung der *α*-Dimethyllävulinsäure aus Acetessigester und Bromisobuttersäureester sind bisher noch nicht publicirt worden, vermuthlich deswegen, weil diese Forscher ebenfalls die im Vorstehenden geschilderten Erfahrungen gemacht haben. Die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der substituirten Lävulinsäuren ergab folgendes Bild:

$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$, Lävulinsäure: $K = 0.00270$
(Ostwald [3]): 0.00255)
$CH_3 . CO . CH_2 . CH(CH_3) . COOH$, *α*-Methyllävulinsäure: $K = 0.00303$
$CH_3 . CO . CH_2 . CH(C_2H_5) . COOH$, *α*-Aethyllävulinsäure: $K = 0.00293$
$CH_3 . CO . CH_2 . C(CH_3)_2 COOH$, *α*-Dimethyllävulinsäure: $K = 0.00108$
(Mesitonsäure)

Die letztere Säure wurde durch Destillation im Vacuum gereinigt und die bei 15 mm zwischen 130 und 155° übergegangenen Antheile aus Aether mehrfach krystallisirt. Die farblosen, gut ausgebildeten Krystalle schmelzen zwischen 74 und 77° (Pinner: 90°; Anschütz und Gillet: 74°).

Der K-Werth der Mesitonsäure fällt aus der Reihe weiter heraus, als dies sonst beobachtet wurde; z. B.:

$CH_3 . CH_2 . COOH$, Propionsäure	0.00134
$(CH_3)_2 CH . COOH$, Isobuttersäure	0.00144
$CH_3 . CH(OH)COOH$, Milchsäure	0.0138
$(CH_3)_2 C(OH) . COOH$, *α*-Oxyisobuttersäure	0.0106
$CH_3 CH(COOH)_2$, Methylmalonsäure	0.086
$(CH_3)_2 C(COOH)_2$, Dimethylmalonsäure	0.076
$CH_3 CH(COOH) CH_2 COOH$, Methylbernsteinsäure . . .	0.0086
$(CH_3)_2 C(COOH) . CH_2 COOH$, as. Dimethylbernsteinsäure .	0.0080
$CH_3 CH(COOH) . CH_2 . CH(CH_3) COOH$, sym. Dimethylglutarsäure	0.0055
$(CH_3)_2 C(COOH) . CH_2 . CH(CH_3) COOH$, Trimethylglutarsäure	0.00352

Hieraus aber einen Zweifel an der Richtigkeit der von Anschütz und Gillet aufgestellten Constitution abzuleiten, scheint uns nicht angezeigt. Denn es bliebe dann nur die Formel: $CH_3 CO . CH_2 . CH(CH_3) . CH_2 COOH$, welche sich nicht mit der Oxydation zu Dimethylmalonsäure vereinbaren lässt, da diese Säure Monomethylbernsteinsäure geben müsste.

[1]) Diese Berichte 14, 1070. [2]) Ann. d. Chem, 247, 108.
[3]) Zeitschr. physikal. Chem. III, 193.

Die »dynamische« Wirkung gewisser Gruppen äussert sich nicht nur in der Aenderung des quantitativen Verlaufes von einzelnen Processen, die im übrigen in demselben Sinne sich abspielen (s. o. die Lactonbildung) und in dem »Platzwechsel bei Verkettungen«, sondern es haben sich in neuerer Zeit auch mehr und mehr Beispiele dafür erbringen lassen, dass unter Umständen die ganze Natur der betreffenden Reactionen eine andere wird. So fand z. B.[1]) Piperazin- und Lactidbildung nur statt, wenn zwei Methyle, zwei Aethyle, niemals aber, wenn vier Methylgruppen dem betreffenden Ring angehören sollten. Es schien nun interessant, zu erfahren, ob ähnliche Anomalien, die die dynamische Hypothese auch für die Acetessigesterreactionen vorhersehen liess, eintreten würden, wenn der α-Bromisobuttersäureester mit den Natriumalkylacetessigestern combinirt würde. Die diesbezüglichen Versuche sind unter Aufwendung grösserer Mengen von Material auf unsere Veranlassung durch Hrn. P. Dauge ausgeführt worden. Das Problem wurde dahin präcisirt, ob sich mittels der Acetessigestersynthese die Trimethylbernsteinsäure bezw. der Trimethylacetsuccinsäureester erhalten liesse:

$$\begin{array}{l} \mathrm{CO.CH_3} \\ \mathrm{CH_3.C.COOC_2H_5} \\ \mathrm{Na} \end{array} + \begin{array}{l} \mathrm{Br} \\ \mathrm{CH_3.C.COOC_2H_5} \\ \mathrm{CH_3} \end{array} = \mathrm{NaBr} + \begin{array}{c} \mathrm{CO.CH_3} \\ \mathrm{CH_3.C.COOC_2H_5} \\ \mathrm{CH_3.C.COOC_2H_5} \\ \mathrm{CH_3} \end{array}$$

Nach der dynamischen Hypothese war dies nicht wahrscheinlich, und in der That entsprach der Reactionsverlauf diesem negativen Resultat. Die Umsetzung der in der Gleichung angeführten Ingredientien wurde unter den verschiedensten Bedingungen in äthyl-, isobutyl- und amylalkoholischer Lösung am Kühler, sowie in Xylollösung im Autoclaven angestrebt. Nur im letzteren Falle trat schon nach sechsstündigem Erhitzen neutrale Reaction ein. Die relativ günstigste Ausbeute an höhersiedenden Umsetzungsproducten wurde bei einem Druck von 2.5 Atmosphären erhalten:

144 g Methylacetessigester lieferten nämlich im Sinne obiger Gleichung mit äquimolecularen Mengen der Ingredientien:

	Druck bis		
	7 Atm.	4 Atm.	2.5 Atm.
Sdp. 200—250°	12 g	22 g	30 g
250—300°	30 »	30 »	42 »
300—360°	5 »	12 »	19 »

[1]) A. Tigerstedt, diese Berichte 24, 2931; C. A. Bischoff und P. Walden, l. c. 24, 265.

Um die Natur der Producte aufzuklären, wurden zunächst die erhaltenen Ester im Vacuum rectificirt und dann die einzelnen Antheile, da eine Reindarstellung des Esters nicht glückte, der Verseifung mit concentrirter alkoholischer Kalilösung unterworfen. Die mühsame Aufarbeitung der Kalisalze, bezw. der aus ihnen erhaltenen Säuregemische soll an anderer Stelle ausführlicher beschrieben werden. Die Rohsäuren wurden schliesslich behufs Anhydrisirung und Trennung der etwa entstandenen Bernsteinsäure- von den Glutarsäurederivaten[1]) einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen. Unter den so erhaltenen Producten waren es namentlich zwei, welche Aufklärung über den Verlauf des Processes, bezw. das Schicksal des α-Bromisobuttersäureesters brachten, während das Schicksal des Methylacetessigesterrestes nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Die erwähnten zwei Säuren waren nämlich:

Tetramethylbernsteinsäure[2]), $\begin{matrix}(CH_3)_2 . C . COOH\\ (CH_2)_2 . C . COOH\end{matrix}$

Schmp. 200° K: 0.0314 (Bethmann[3]) 0.0314)

Analyse: Ber. Procente: C 55.17, H 8.05.
Gef. » » 54.74, 54.79, » 7.78, 7.85.

und Trimethylglutarsäure, $\begin{matrix}(CH_3)_2 . C . COOH\\ CH_2 . CH(CH_3) . COOH\end{matrix}$

Schmp. 94° K: 0.00352 (Bethmann[4]) 0.00348)

Analyse: Ber. Procente: C 55.17, H 8.05.
Gef. » » 54.54, » 8.00.

Dieselben beiden Säuren waren auch von Hrn. Reebe erhalten worden bei der Verseifung des aus Natriumacetessigester und Bromisobuttersäureester im Autoclaven (Xylollösung) entstandenen Estergemisches. Bei den angeführten Reactionen hat es sich also gezeigt, dass die Anlagerung des Isobuttersäurerestes an den Rest des Methylacetessigesters auf solche Schwierigkeiten stösst, dass vielmehr eine Vereinigung der Isobuttersäurereste unter einander eintritt. Der Natriumacet-(Methylacet)-essigester wirkt also hier so ein, wie metallisches Silber[5]), eine eigenthümliche Reaction, die indess nicht ohne Analogie ist[6]).

Unter den Reactionsproducten, die bei der fractionirten Destillation der Rohsäuren erhalten wurden, befand sich noch ein farbloser krystallinischer Körper, der aus den zwischen 250° und 300° übergegangenen Antheilen nach dem Behandeln mit heissem Wasser gewonnen wurde.

---

[1]) Vergl. C. A. Bischoff, diese Berichte **23**, 3397.
[2]) Auwers u. V. Meyer, diese Berichte **23**, 300.
[3]) Zeitschr. physikal. Chem. 5, 404. [4]) l. c. 406.
[5]) Vrgl. V. Meyer u. Auwers, diese Berichte **22**, 2013; **23**, 297.
[6]) Vrgl. C. A. Bischoff, diese Berichte **21**, 2077.

Die Substanz stellt Stäbchen dar, einzelne bis 5 mm lang, die zwischen 170—172° schmolzen und von der Tetramethylbernsteinsäure durch ihre geringere Löslichkeit in Benzol getrennt wurden. Der Analyse nach scheint der Körper die Formel $C_7H_{10}O_3$ zu besitzen:

Analyse: Ber. Procente: C 59.15, H 7.04.
Gef. » » 58.73, 58.95, » 7.21, 7.25.

Die Substanz ist löslich in Sodalösung, sehr schwer löslich in Wasser. Da sie aus der Salzlösung beim Ansäuern nicht wieder fällt, so könnte sie ein Anhydrid darstellen. Hierauf deutet auch das Verhalten der Substanz in verdünnter wässriger Lösung, indem sowohl der Titer als die elektrische Leitfähigkeit mit der Zeit langsam aber stetig zunehmen. Die Bestimmung der Leitfähigkeit des in Lösung hergestellten neutralen Natriumsalzes spricht dafür, dass ein Salz einer zweibasischen Säure vorliegt. Zur Aufklärung der Constitution der Verbindung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

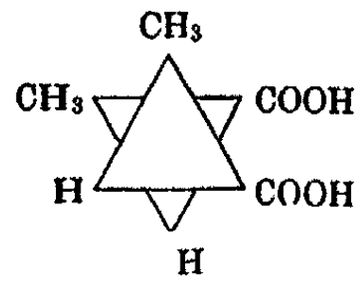
Bei dieser Gelegenheit soll auch noch ein, anscheinend durch Literaturcitate begründeter Einwand Michaëls gegen die von A. v. Baeyer[1]) und dem einen von uns[2]) vertheidigten Configurationen der beiden geometrisch isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren zurückgewiesen werden. Die Configurationen für

Anti = inactive = maleïnoïde Säure:

v. Baeyer

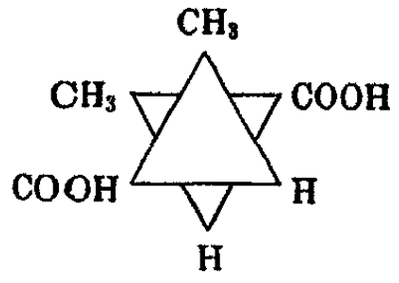
H . CH_3 . COOH
H . CH_3 . COOH

Bischoff



Para = active = fumaroïde Säure:

COOH . CH_3 . H
H . CH_3 . COOH



verlangen, dass die Anti-Säure mit grösserer Nähe der Carboxyle sich leichter anhydrisirte, als die Parasäure mit Fernstellung der Carboxyle. Michaël[3]) schliesst aus Angaben von Otto und Rössing sowie von Bischoff und Voit, »dass die betreffenden Verhältnisse

[1]) Ann. d. Chem. 258, 180 ff.
[2]) C. A. Bischoff, diese Berichte 24, 1091.
[3]) Journ. prakt. Chem. (2) 47, 422.

gerade umgekehrt zu liegen scheinen«. Die folgenden, wohl als einwurfsfrei zu bezeichnenden vergleichenden Versuche zeigen auf das Deutlichste, dass Michaël's Schluss falsch ist.

Je 2 g der beiden Säuren wurden nebeneinander in demselben Oelbad gleichzeitig in Fractionskölbchen erhitzt. Durch die Kölbchen wurde ein Strom trocknen Kohlensäuregases von gleicher Geschwindigkeit geleitet. Mit den Kölbchen waren Vorlagen verbunden, in welchen sich das übergetriebene Wasser, sowie kleine Mengen von mitgerissenen Säuren bezw. Anhydriden condensirten, weiterhin angeschlossene Chlorcalciumröhren nahmen die letzten Spuren Wasserdampf auf. Die geringen, mit den Wasserdämpfen in die Vorlagen übergegangenen Antheile von Säure bezw. Anhydrid wurden nach der Beendigung der Versuche durch Titration mit Zehntelnormalbarytlösung ermittelt und ihr Gewicht von dem Gesammtgewicht des Destillates in Abzug gebracht. Der Rückstand in dem Kölbchen (Säure und Anhydrid) wurde ebenfalls titrirt und so ermittelt, dass in die Chlorcalciumröhren keine Säure (Anhydrid) sondern lediglich Wasser übergegangen war. In der folgenden Tabelle sind die sub a) angegebenen Werthe berechnet aus der Annahme, dass die mit dem Wasser übergegangenen Antheile Säure, sub b) dass sie Anhydrid waren.

Es wurden zu jedem Versuchspaar je 2 g jeder Säure genommen.

I. Versuch: Anfangstemperatur des Bades 200°; nach 10 Min. Endtemperatur 200°.

Der Anhydridbildung hatten sich unterzogen:

Parasäure:	a) 15.99 pCt.;	b) 16.00 pCt.
Antisäure:	a) 70.09 »	b) 70.15 »

II. Versuch: Anfangstemperatur des Bades 174°; langsames Steigen der Temperatur bis nach 20 Min.: 200° Endtemperatur.

Anhydridbildung:

Parasäure:	a) 37.17 pCt.;	b) 39.05 pCt.
Antisäure:	a) 89.48 »	b) 91.17 »

Diese Zahlen sind so beweisend, dass die angenommenen Configurationen dadurch ihre Bestätigung erfahren.

279. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber einige Anilide und Toluide, welche in zwei Modificationen auftreten.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Riga.]

(Eingegangen am 8. Juni.)

Verschiedentlich sind schon Versuche angestellt worden, um bei Verbindungen vom Typus

$$X.\overset{\cdot\cdot}{C}.Y \qquad\qquad X.\overset{\cdot\cdot}{C}.Y$$
$$C_6H_5.N \qquad\qquad N.C_6H_5$$

die zwei nach der Hypothese von Hantzsch und Werner zu erwartenden Modificationen aufzufinden. Bis jetzt sind aber die bezeichneten Körper nur in einer Form bekannt geworden.

Gelegentlich der im Vorjahr angekündigten Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Anilide, Toluide und Naphtalide der Oxysäuren wendeten wir unsere Aufmerksamkeit auch der oben erwähnten Frage zu. Bei der genannten Einwirkung, welcher die Derivate der Glycol-, Milch-, α-Oxynormal-, α-Oxyisobutter-, Mandel-, Aepfel- und Weinsäure unterworfen wurden, entstehen nun, wenn man von den Aniliden etc. der Milchsäure ausgeht, unter gewissen Versuchsbedingungen Derivate der Brenztraubensäure, welche eine eigenthümliche Umlagerung in eine zweite Modification erfahren. Die ausführliche Mittheilung unserer zum Theil mit unseren Schülern durchgeführten Versuche werden wir an anderer Stelle bringen. Für heute wollen wir nur in Kürze anführen, dass die betreffenden Abkömmlinge der Brenztraubensäure und ihres normalen Homologen folgende Eigenschaften zeigen.

Die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Körper des Typus

$$X.CH.(OH).CO.NH.Y$$

zunächst entstehenden chlorhaltigen Zwischenproducte geben ihr Chlor schon an kaltes Wasser ab. Die chlorfreien Körper entsprechen nach den Analysen der Formel:

$$X.CO.CO.NH.Y,$$

wobei $X = CH_3$ oder C_2H_5; $Y = C_6H_5$, $C_6H_4.CH_3$ (*o* und *p*), $C_{10}H_7$ ist.

Während aber die Derivate der Oxysäuren in wässrigem Alkali nicht löslich sind, sind die Derivate der Ketonsäuren darin schon bei Zimmertemperatur löslich. Es dürfte dies wohl als eine neue Stütze für die diesen Körpern von Nef[1]) zuertheilte Constitution

$$X.CO.\dot{C}:N.Y$$
$$HO$$

anzusehen sein. Säuert man die alkalische Lösung an, so fällt sofort

[1]) Ann. d. Chem. 270, 299.

ein farbloser krystallinischer Niederschlag aus, der dieselbe Zusammensetzung zeigt wie das ursprüngliche Anilid, aber wesentlich höher schmilzt und im Allgemeinen schwerer löslich ist. In wässrigem Alkali jedoch löst sich auch die neue Modification leicht wieder auf und wird aus dieser Lösung unverändert wieder ausgeschieden. Dieses Verhalten scheint uns nicht dafür zu sprechen, dass die beiden Modificationen im Verhältniss der Desmotropie (Tautomorie) stehen, wie die beiden zuletzt gezeichneten Formeln dies veranschaulichen würden.

Die folgende Tabelle zeigt die bisher erhaltenen Repräsentanten:

$X = CH_3$

Brenztraubensäureanilid:	Schmp. 104°;	Umlagerung:	Schmp. 196°
» » » *o*-toluid:	» 71°;	»	» 174°
» » » *p*-toluid:	» 109°;	»	» 201°

$X = C_2H_5$

2 Butanonsäure-*p*-toluid: Schmp. 131°; Umlagerung: Schmp. 192°

Auch beim Milchsäure-α-naphtalid wurden Derivate gewonnen, die im gleichen Umwandlungsverhältniss stehen.

Man könnte nun versucht sein, diesen Befund für die Eingangs erwähnten Isomeriefälle zu verwerthen und den Körpern die Configurationen

$$CH_3CO \cdot \underset{\cdot\cdot}{C} \cdot O \cdot H \quad \text{bezw.} \quad CH_3CO \cdot \underset{\cdot\cdot}{C} \cdot OH$$
$$C_6H_5 \cdot N \qquad\qquad N \cdot C_6H_5$$

zuerkennen. Unserer Ansicht nach wäre dies aber noch verfrüht, da sich bei den vorläufigen Moleculargewichtsbestimmungen, die allerdings nur nach einer Methode (Acetonlösung, Siedepunktserhöhung) vorgenommen wurden, ergeben hat, dass die niedrig schmelzenden Modificationen die einfache, die hochschmelzenden die doppelte Moleculargrösse besitzen.

Dasselbe Verhältniss ergab sich auch für die zwei neu dargestellten wasserhaltigen *o*-Toluide der Brenztraubensäure, die beide in wässrigem Alkali unlöslich sind und seither nicht in einander verwandelt werden konnten:

$$CH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3.$$

Eine bei 111° schmelzende Modification entsteht, wenn das chlorhaltige Zwischenproduct im Vacuum destillirt und dann mit Wasser zersetzt wird, eine bei 177° schmelzende dagegen, wenn das chlorhaltige Product direct mit Wasser umgesetzt wird. Letztere besitzt die doppelte Moleculargrösse.

Wir behalten uns vor, nachdem Hr. Nef die Freundlichkeit hatte uns mitzutheilen, dass er von einer weiteren Verfolgung dieser interessanten Frage absieht, die geschilderten Verhältnisse aufzuklären.

280. Hugo Eckenroth und M. Wolf: Ueber Phenyl-, α- und β-naphtylester der Salicylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Ludwigshafen a. Rhein.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Die grosse Reactionsfähigkeit der Salicylsäureester war schon öfters Veranlassung eingehender Untersuchungen. Durch Einwirkung von Brom auf den Phenylester der Salicylsäure erhielt der Eine von uns[1]) ein bei 98° C. schmelzendes Monobromid. Lässt man nun auf dieses Monobromid ein weiteres Molekül Brom einwirken, so erhält man ein Dibromid und zwar den

I. *m-m-Dibromsalicylsäurephenylester*, $C_6H_2Br_2(OH) . COO . C_6H_5$.

Man erhält diesen Körper am besten auf folgende Art:

10 g Salicylsäurephenylester werden in der genügenden Menge Alkohol gelöst, alsdann trägt man in die warme Flüssigkeit nach und nach Brom ein, bis die entstehende gelbe Färbung nicht mehr verschwindet. Nach dem Erkalten scheidet sich ein starker Niederschlag aus, der jedoch neben Dibromid noch viel Monobromid enthält. Um das letztere auch in Dibromid überzuführen, löst man den ganzen Niederschlag nochmals in heissem Alkohol, fügt Brom in ziemlichem Ueberschuss zu und lässt es mehrere Stunden stehen. Es scheidet sich nach dem Erkalten ein weisser Krystallniederschlag aus, welcher, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln liefert, die bei 128° C. (uncorr.) schmelzen. Die Analyse des Körpers ergab die Formel $C_{13}H_8Br_2O_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 41.93, H 2.15, Br 43.01.
Gef. » » 42.27, 42.19, » 3.01, 2.44, » 42.98.

Die Constitution dieses Dibromsalicylsäurephenylesters wurde durch Verseifen mit Natronlauge festgestellt; wir erhielten eine Bromsalicylsäure vom Schmelzpunkt 219° C. Eine Brombestimmung ergab 53.25 pCt. Bromgehalt. Dies entspricht einer Dibromsalicylsäure, die theoretisch 54.03 pCt. Brom enthält. Von den bekannten Dibromsalicylsäuren schmilzt die *m-m*-Säure bei dem für das Verseifungsproduct gefundenen Schmp. 219° C.

m-m-Dibromsalicylsäure-α-naphtylester,
$C_6H_2Br_2(OH) . COO . C_{10}H_7(\alpha)$.

Behandelt man den α-Naphtylester der Salicylsäure in alkohol. Lösung mit Brom, so bildet sich direct ein Dibromid. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 155° C. schmelzen. Sie lösen sich leicht in Schwefelkohlenstoff, dagegen schwer in Alkohol und Eisessig.

[1]) Archiv d. Pharm. 24, Heft 21.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{10}Br_2O_3$.

Procente: C 48.34, H 2.36, Br 37.91.

Gef. » » 48.01, » 2.96, » 37.39.

Durch Verseifung erhält man die *m-m*-Dibromsalicylsäure, Schmp. 219°.

m-m-Dibromsalicylsäure-β-naphtylester, $C_6H_2Br_2(OH) . COO . C_{10}H_7(\beta)$.

Analog dem α-Naphtylester lässt sich auch der Dibromsalicylsäure-β-naphtylester darstellen. Er bildet aus Eisessig krystallisirt weisse Nadeln vom Schmp. 191° C. Sie sind leicht in Schwefelkohlenstoff löslich, schwerer in Alkohol, Aether und Eisessig. Eine Brombestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: Br 37.91.

Gef. » » 37.52.

II. *Einwirkung von Salpetersäure.*

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das gewöhnliche Salol erhielt W. Knebel[1]) ein Mono-, ein Di- und ein Trinitroproduct. Wir dehnten die Versuche Knebel's auf die Naphthylester aus und erhielten dabei die im Folgenden beschriebenen Nitroderivate.

Asymmetr. Metanitrosalicylsäure-α-naphtylester, $C_6H_3(NO_2)(OH)COO . C_{10}H_7(\alpha)$.

Man löst ca. 10 g α-Naphtosalol in der Wärme in viel Eisessig. In die erkaltete, womöglich durch Einstellen in Eis gut gekühlte Lösung giebt man nach und nach 5 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.40. Nachdem alle Salpetersäure zugefügt ist, lässt man das nitrirte Gemisch etwa 12 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen. Es hat sich dann im Kölbchen ein gelber Niederschlag gebildet, der aus Dinitronaphtosalol besteht und von welchem man abfiltrirt. Im Filtrat befindet sich der Mononitrokörper. Durch Zusatz von Wasser wird er ausgefällt und aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Er ist in kochendem Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich. Die Analyse ergab die Formel $C_{17}H_{11}NO_5$.

Analyse: Ber. Procente: C 66.02, H 3.52, N 4.53.

Gef. » » 66.70, » 3.94, » 4.85, 4.72.

Durch Verseifen entsteht die von Hübner beschriebene asymmetrische *m*-Nitrosalicylsäure vom Schmp. 228° C. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 7.65.

Gef. » » 7.80.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **42**, 158.

Dinitrosalicylsäure-α-naphtylester, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)COO \cdot C_{10}H_7(\alpha)$.

Das Dinitro-α-naphtosalol bildet sich neben dem Mononitroproduct beim Nitriren des α-Naphtosalols nach der oben angegebenen Weise. Es krystallisirt aus Eisessig in schönen gelben krystallinen Blättchen aus. Sein Schmp. liegt bei 192° C. Die Stickstoffbestimmungen in diesem Körper ergaben:

Analyse: Ber. Procente: N 7.90.
Gef. » » 7.85, 8.02.

Durch Verseifen erhält man eine Dinitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt 172° C. mit einem Stickstoffgehalt von 12.41 pCt., berechneter Stickstoffgehalt 12.27 pCt.

Asymmetr. Metanitrosalicylsäure-β-naphtylester, $C_6H_3(NO_2)(OH)COO \cdot C_{10}H_7(\beta)$.

Das β-Naphtosalol verhält sich beim Nitriren ähnlich wie das α-Naphtosalol, nur lässt es sich bedeutend leichter in Mononitroderivat verwandeln als letzteres, bei welchem sich immer viel Dinitrokörper bildet. Der Mononitrosalicylsäure-β-naphtylester bildet, aus Alkohol krystallisirt, grosse gelblichweisse, seidenglänzende Blättchen vom Schmp. 201° C. Die Stickstoffbestimmungen ergaben:

Analyse: Ber. Procente: N 4.53.
Gef. » » 4.80, 4.59.

Die Lage der Nitrogruppe wurde wieder durch Verseifen des Esters mit Natronlauge festgesetzt. Wir erhielten die Mononitrosalicylsäure vom Schmp. 228° C.

Dinitrosalicylsäure-β-naphtylester, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)COO \cdot C_{10}H_7(\beta)$.

Man erhält diesen Körper durch Lösen von β-Naphtosalol in Eisessig und Eintragen der berechneten Menge conc. Salpetersäure. Man unterstützt zweckmässig die Reaction durch 2 bis 3stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade; nach dem Erkalten scheidet sich direct das Dinitroproduct krystallinisch aus. Durch mehrmaliges Auskochen mit Eisessig wird dasselbe gereinigt und bildet ein gelbes krystallinisches Pulver; in Benzol unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, leicht löslich in Dimethylanilin. Sein Schmp. liegt bei 254° C.

Analyse: Ber. Procente: N 7.90.
Gef. » » 8.13.

Durch Verseifen erhält man die bei 173° C. schmelzende Dinitrosalicylsäure.

III. *Einwirkung von Phenylcyanat.*

Durch Erhitzen von Phenylcyanat, $CO:N.C_6H_5$, mit Phenolen oder Alkoholen im eingeschlossenen Rohr gelangte Snape[1]) zu Estern der Carbaminsäure, den Urethanen. So erhielt er aus Salicylsäuremethylester den phenylcarbaminsauren Salicylsäuremethylester:

$$CO:N.C_6H_5 + C_6H_4{<}^{OH}_{COOCH_3} = CO{<}^{NH.C_6H_5}_{O.C_6H_4.COOCH_3},$$

vom Schmp. 238° C.

Nach ähnlichem Verfahren liessen wir nun Phenylcyanat auf das Salol, das α- und β-Naphtosalol einwirken.

Die Ausbeuten hiernach waren ziemlich schlecht, besonders aber ist die Trennung der entstandenen Urethane von Unangegriffenem mit grossen Schwierigkeiten verbunden.

Phenylcarbaminsaurer Salicylsäurephenylester,

$$CO{<}^{NH.C_6H_5}_{O.C_6H_4.COOC_6H_5}.$$

Erhalten durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Salol im eingeschlossenen Rohr bei 160° C. Weisse Krystalle, welche sehr gut und leicht sublimiren. Schmp. 242° C.; in heissem Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 72.07, H 4.50, N 4.20,
Gef. » » 72.74, 72.18, » 4.99, 4.93, » 4.34, 4.41.

Phenylcarbaminsaurer Salicylsäure-α-naphtylester,

$$CO{<}^{OC_6H_4.COOC_{10}H_7(\alpha)}_{NHC_6H_5}.$$

Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Salicylsäure-α-naphtylester unter Druck. Bildet weisse Nadeln, leicht sublimirbar, in Alkohol und Aether löslich; Schmp. 244° C.

Analyse: Ber. Procente: C 75.19, H 4.44, N 3.66.
Gef. » » 74.68, 74.85, » 4.62, 4.78, » 3.80.

Phenylcarbaminsaurer Salicylsäure-β-naphtylester,

$$CO{<}^{NH.C_6H_5}_{OC_6H_4.COOC_{10}H_7(\beta)}.$$

Erhalten wie oben; bildet gelbe goldglänzende Blättchen, nicht sublimirbar. Schmelzpunkt (aus Eisessig krystallisirt) 268°.

Analyse: Ber. Procente: C 75.19, H 4.44, N 3.36,
Gef. » » 74.74, 75.01, » 4.88, 4.72, » 4.05, 3.86.

IV. Einwirkung von Carbanilid.

Da die Darstellung der oben beschriebenen Urethane nur sehr schlechte Ausbeute lieferte, versuchten wir statt des ziemlich zugänglichen Phenylcyanats das Carbanilid anzuwenden.

---

[1]) Diese Berichte 18, 2428.

Erhitzt man nämlich Carbanilid für sich auf dem Platinblech ein wenig über seinen Schmelzpunkt, so entsteht sofort der äusserst charakteristische Geruch des Phenylcyanates, ein Beweis dafür, dass das letztere bei der Zersetzung des Carbanilids in der Wärme sich bildet. Diese Reaction ist für alle aromatischen Harnstoffe charakteristisch und sind dieselben beim directen Erhitzen durch den Geruch des betreffenden Cyanats sofort zu erkennen.

Auf Grund dieser Beobachtung stellten wir nachfolgende Versuche an, durch welche wir genau dieselben Verbindungen erhielten, wie durch die Einwirkung von Phenylcyanat auf die Ester der Salicylsäure.

Phenylcarbaminsaurer Salicylsäurephenylester.

(Zweite Darstellungsmethode.)

10 g Carbanilid und 12 g Salol wurden in trockenem Zustande mit einander gemischt und in einem Kölbchen mit Rückflusskühler ca. 2—3 Stunden erhitzt. Es bildet sich eine dickflüssige braune Masse, welche deutlich nach Anilin riecht. Man entfernt letzteres durch kalten Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus heissem Alkohol um. Weisse, schöne Nadeln vom Schmp. 241° C.; leicht sublimirbar.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}NO_4$.

Procente: C 72.07, H 4.50, N 4.20.

Gef. » » 72.31, » 4.48, » 4.38.

Der chemische Vorgang dieser Reaction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$CO<\begin{matrix}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COO\,.\,C_6H_5\end{matrix} = CO<\begin{matrix}NH\,.\,C_6H_5\\OC_6H_4\,.\,COOC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2.$$

Auf analoge Weise wurden der phenylcarbaminsaure Salicylsäure-α- und -β-Naphtylester dargestellt.

V. Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Kocht man Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid, so entsteht nach einer Angabe Beilstein's das Orthobenzophenonoxyd; durch Destillation von Salicylsäure mit Acetanhydrid erhielt Perkin einen Körper von der Formel $C_{14}H_8O_4$. Graebe und Feer gelangten durch einfaches Destilliren der Salicylsäureester mit Acetanhydrid zu dem oben erwähnten Benzophenonoxyd oder Diphenylenketonoxyd. Bei Anwendung des α-Naphtylesters erhielten diese beiden Forscher ein α-Naphtylenphenylenketonoxyd von der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>C_{10}H_6$ (α) als Krystalle vom Schmp. 155° C. und durch Destillation der β-Verbindung ein β-Naphtylenphenylenketonoxyd vom Schmp. 140° C.

Durch einfaches Kochen der Salicylsäureester mit Acetanhydrid gelangten wir aber nicht zu diesen Ketonoxyden, sondern erhielten die Ester der Acetsalicylsäure: $C_6H_4<^{O(C_2H_3O)}_{COOH}$; durch Verseifen der gebildeten Ester erhielten wir die Acetsalicylsäure selbst vom Schmp. 118° C.

Acetylsalicylsäurephenylester, $C_6H_4 . OC_2H_3O . COO . C_6H_5$.

Man erhitzt äquivalente Mengen Salol, Essigsäureanhydrid und geschmolzenes essigsaures Natron in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben ca. 3—4 Stunden lang. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem aus schönen, weissen Nadeln bestehenden Kuchen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dieselben vollkommen rein. Die neue Verbindung krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Nadeln, leicht in heissem Alkohol und Eisessig löslich. Schmp. 98° C.

Analyse: Ber. Procente: C 70.31, H 4.68,
Gef. » » 70.30, 69.95, » 5.20, 4.92.

Acetylsalicylsäure-α-naphtylester,

$C_6H_4 . OC_2H_3O . COO . C_{10} . H_7$ (α).

Darstellung wie vorhergehend. Der Acetylsalicylsäure-α-naphtylester bildet weisse Nadeln, die bei 91° C. schmelzen; leicht löslich in Alkohol und heissem Eisessig.

Analyse: Ber. Procente: C 74.51, H 4.57,
Gef. « « 74.32, 74.44, » 4.90, 4.86.

Acetylsalicylsäure-β-naphtylester,

$C_6H_4 . OC_2H_3O . COO . C_{10}H_7$ (β).

Darstellung wie oben. Bildet weisse Nadeln vom Schmp. 136° C. In Alkohol und Eisessig leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 74.51, H 4.57,
Gef. » » 74.36, 74.42, » 4.82, 4.88.

VI. Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Da die Ester der Salicylsäure sich als sehr beständig gegen Körper des verschiedensten Charakters erwiesen, versuchten wir auch die Hydroxylgruppe im Salicylsäurerest durch die Amidogruppe zu ersetzen, hoffend, auf diese Weise zu den entsprechenden Estern der Orthoamidobenzoësäure zu gelangen. Wir stellten dabei wieder nacheinander Versuche mit dem Phenyl-, dem α- und β-Naphtylester der Salicylsäure in der Weise an, dass wir die Ester mit alkoholischem Ammoniak in Röhren einschlossen und dieselben 6—8 Stunden im Wasserdampf erhitzten.

Bei allen drei Versuchen gelangten wir jedoch nicht zu dem zu erwartenden Resultat, sondern es trat eine Spaltung des Esters ein,

unter Bildung von Salicylsäureamid und Phenol resp. α- und β-Naphtol. Das erhaltene Salicylsäureamid zeigte den Schmelzpunkt von 140° C. und wurde ferner durch die bekannten Reactionen als solches nachgewiesen. Die Reaction verläuft daher nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{COO}.C_6H_5 + NH_3 = C_6H_4{<}^{OH}_{CONH_2} + C_6H_5OH.$$

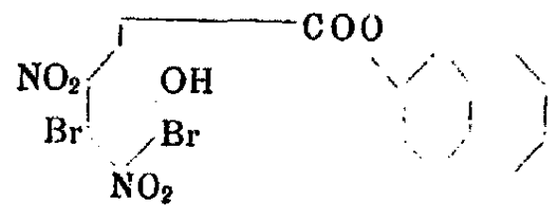
VII. Ueber Dinitrodibromsalicylsäure-β-naphtylester.

$$C_6(NO_2)_2Br_2{<}^{COO}_{OH}.C_{10}H_7\,(\beta).$$

Diesen Körper erhält man durch Auflösen von Dibromsalicylsäure-β-naphtylester in kochendem Eisessig und Eintragen der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure in die kochende Lösung. Es scheidet sich ein röthlich-gelber krystallinischer Niederschlag ab. Zur Reinigung wird derselbe mehrmals mit Eisessig ausgekocht; analysenrein konnte der Körper jedoch nicht erhalten werden, denn dessen Schmelzpunkt variirte immer zwischen 248° und 262° C. Auch ausgeführte Analysen ergaben abweichende Resultate.

Zur Aufklärung sowie Festsetzung der Constitution dieses krystallinen Pulvers wurde ein Theil desselben mit Natronlauge verseift Wir erhielten einerseits weisse bei 122° schmelzende Blättchen von β-Naphtol, andererseits einen neuen Körper, welcher sich bei der näheren Untersuchung als Dinitrodibromsalicylsäure erwies.

Der nitrirte Körper darf deshalb wohl als der Dinitrodibromsalicylsäure-β-naphtylester aufzufassen sein, dem wahrscheinlich folgende Constitution zukommt:



Er bildet mikroskopisch kleine, röthlichgelbe Nädelchen, die zwischen 248 und 262° C. schmelzen; in Alkohol, Aether, Chloroform und anderen bekannten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich.

Dinitrodibromsalicylsäure, $C_6(NO)_2Br_2{<}^{OH}_{COOH}$.

Dieselbe wird erhalten durch Verseifen des oben beschriebenen Esters; sie bildet schwefelgelbe Nadeln, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich. Mit Kalilauge neutralisirt, scheidet sie ein in röthlichen Nadeln krystallisirendes Kalisalz ab. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 162° C.

Analyse: Ber. Procente: C 21.76, H 0.52, N 7.25, Br 41.45,
Gef. » » 21.42, » 0.81, » 7.36, » 40.96, 41.02.

Interessant erscheint die Dinitrodibromsalicylsäure durch die Ersetzung sämmtlicher Wasserstoffatome des Benzolringes.

VIII. Condensation von Dinitrodibromsalicylsäure-β-naphtylester mit Anilin.

Wie Clemm[1]) am Dinitrochlorbenzol gezeigt hat, tauscht dasselbe sein zu einer Nitrogruppe in Orthostellung stehendes Chloratom gegen verschiedene Radicale aus. Aehnlich verhalten sich Körper, die statt des Chloratoms ein anderes Halogen in Orthostellung zu einer Nitrogruppe haben. So tauschen z. B. die beiden Bromnitrobenzoësäuren ihr Bromatom mit grösster Leichtigkeit gegen den Anilinrest aus[2]).

Da in dem oben beschriebenen Dinitrodibromsalicylsäure-β-naphtylester die beiden Bromatome jeweilen in Orthostellung zu einer Nitrogruppe stehen, versuchten wir diese Reaction auf den eben genannten Körper anzuwenden.

Dinitrobromsalicylsäure-β-naphtylesterphenylamin,

$$H \cdot N{<}\begin{matrix} C_6(NO_2)_2BrOHCOO \cdot C_{10}H_7\ (\beta) \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

Man erhält diesen Körper, wenn man Dinitrodibromsalicylsäure-β-naphtylester und Anilin in molecularen Mengenverhältnissen mit wenig Alkohol ca. 3 bis 4 Stunden lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbad erhitzt. Das gebildete Condensationsproduct scheidet man mit Salzsäure ab, filtrirt, wäscht mit Wasser gut aus und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol oder Eisessig um. Die neue Verbindung bildet schön krystallisirende, braune, glänzende Nadeln vom Schmp. 222° C.; in heissem Eisessig und Alkohol löslich, schwer löslich in Aether.

Analyse: Ber. für $C_{23}BrN_3H_{14}O_7$.

Proc.: C 52.67, H 2.67, N 8.02, Br 15.27.
Gef. » » 52.82, 52.85, » 3.00, 3.12, » 8.16, » 14.93.

Trotz mehrfacher Versuche, beide Bromatome durch Anilinreste zu ersetzen, war es uns nicht gelungen, ein anderes Condensationsproduct zu erhalten.

Wir beabsichtigen, die Reaction auch mit anderen Aminen z. B. den Toluidinen, Naphtylaminen, Phenylaminen u. s. w. auszuführen.

[1]) Diese Berichte 3, 126.
[2]) Schöpf, diese Berichte 22, 3280.

281. Moritz Traube: Ueber die bei der freiwilligen Oxydation des Zinks entstehenden Wasserstoffhyperoxydmengen und über Verbrennung durch Sauerstoff überhaupt.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Früher hatte man angenommen, dass die Moleküle des Sauerstoffgases, an sich passiv, bei allen Oxydationen völlig gespalten werden und erst die von einander getrennten Sauerstoffatome die Oxydationen bewirken.

Diese Ansicht ist jedoch, wie ich durch einige Arbeiten[1]) nachzuweisen gesucht habe, für viele Fälle nicht zutreffend. Die Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur (die sog. langsame Verbrennung, freiwillige Oxydation, Autoxydation) erfolgt nicht unter directer Spaltung der festgeschlossenen Moleküle des Sauerstoffs, sondern der weit leichter spaltbaren Moleküle des Wassers[2]), das in diesen Processen eine active Rolle spielt. Die beiden Atome des Sauerstoffmoleküls werden hier, ohne von einander getrennt zu werden, gleichzeitig chemisch gebunden.

Der Process verläuft bei der langsamen Verbrennung, des Zinks z. B., in 2 Stadien:

$$1.\quad Zn + 2\,H_2O + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$$
$$2.\quad Zn + H_2O_2 \qquad = Zn(OH)_2.$$

Diese Annahme habe ich bereits früher durch Experimente gestützt, deren ich hiermit ein entscheidendes zufüge.

Nach Gleichung I soll der gesammte in Action tretende Sauerstoff zunächst in Wasserstoffhyperoxyd übergehen. Es müsste sonach auf jedes Atom verbrauchten Zinks 1 Mol. Wasserstoffhyperoxyd entstehen, d. h. auf 1 Theil des ersteren 0.524 Th. des letzteren.

Thatsächlich treten indess immer nur Spuren des letzteren auf und zwar soll dies nach obigen Gleichungen deshalb geschehen, weil das im ersten Stadium entstandene Wasserstoffhyperoxyd ein Zwischenproduct ist, das im zweiten Stadium durch weitere Wirkung des Zinks wieder fast völlig zerstört wird[3]).

Dass Wasserstoffhyperoxyd hier ein Zwischenproduct sei, hatte schon Schoenbein richtig erkannt. Im Uebrigen hatte er angenommen, dass Sauerstoffgas aus Ozon und Antozon bestehe, in den Processen der langsamen Verbrennung in diese Bestandtheile zerfalle und das Antozon Wasser zu Hyperoxyd oxydire.

---

[1]) Traube: 18, 1877 u. 1890; 22, 1496 u. 3057.

[2]) Oder auch von Säuren oder Alkalien (Traube, diese Berichte 18, 1887).

[3]) Erst in diesem zweiten Stadium, nach seinem Uebergange in H_2O_2, unterliegt das Sauerstoffmolekül einer völligen Spaltung.

Die Antozon-Hypothese hatte sich später als gänzlich unhaltbar erwiesen, was zur Folge hatte, dass auch seine Ansicht über das Wasserstoffhyperoxyd als Zwischenproduct nur wenig Beachtung fand, obgleich er Experimente zur Begründung beibrachte.

Nach seinen Beobachtungen [1]) beträgt beim Schütteln von Bleiamalgam mit sehr verdünnter Schwefelsäure und Luft während 10 Sekunden, die an sich geringe Ausbeute von einigen mg Wasserstoffhyperoxyd 95—98 pCt. der theoretischen Menge, die indess, bei längerem Schütteln bis zu 100 Secunden, bereits auf ungefähr die Hälfte herabsinkt.

Aber wenn dieser Versuch auch trotz der höchst geringen Mengen des entstandenen Hyperoxyds die Richtigkeit der Ansicht Schoenbein's andeutete, erschien doch immerhin ein schärferer experimenteller Beweis wünschenswerth.

Ich war bemüht, die Zerstörung des einmal gebildeten Wasserstoffhyperoxydes zu verhindern, indem ich es der reducirenden Wirkung des Zinks entzog. Dies gelingt, wenn der Process in Gegenwart alkalischer Erden vor sich geht. Bei Anwesenheit von Kalk z. B. wird alles H_2O_2 im Moment des Entstehens sofort als unlösliches Calciumhyperoxyd niedergeschlagen, auf welches Zinkamalgam nur wenig einwirkt. Der Process der freiwilligen Oxydation des Zinks beschränkt sich dann fast nur auf das erste Stadium.

In eine geschlossene Flasche von ca. zwei Liter Inhalt wurden 500 ccm einer 3procentigen Kalkmilch, die ausserdem 1⅓ pCt Kali enthielt, und 70 g Quecksilber gebracht. Hierauf wurden 10—20 mg vorher oberflächlich amalgamirten Zinks eingeführt, das sich allmählich in den 70 g Quecksilber löste, und mit der eingeschlossenen kohlensäurefreien Luft heftig geschüttelt. Hierbei zerstäubt das Amalgam zu feinem Pulver und fliesst erst nach erfolgter Oxydation des Zinkgehaltes nach ungefähr zwei Minuten wieder zusammen. Sobald dies geschehen ist, wird immer von neuem Zink, jedoch nie mehr als 16—20 mg auf einmal, eingetragen. Die kleinen Portionen Zink (in Form von Drahtstückchen oder grobem Zinkpulver) werden vorher amalgamirt, damit sie sich in dem Quecksilber rasch auflösen.

Die angegebenen Verhältnisse müssen genau eingehalten werden, da die Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd geringer wird, wenn das Amalgam in irgend einem Moment zu viel Zink enthält, oder wenn zu wenig Wasser oder Kalk zugegen ist.

Auch ist die Anwesenheit von Kalihydrat durchaus erforderlich, weil es wahrscheinlich die Ausfällung des Wasserstoffhyperoxyds durch den Kalk beschleunigt.

[1]) Schoenbein, Verhandl. d. naturforschl. Gesellschaft in Basel 4, 3 (1863).

Von den mehrfach übereinstimmenden Versuchsreihen führe ich die folgenden an:

	Zugeführtes Zink	Ber.	Gef.	Procente der theoretischen Menge
1.	314 mg	164.5	162.5 mg	98.8 pCt.
2.	1101 »	577.0	474.5 »	82.2 »
3.	1257 »	659.0	413.0 »	62.7 »
4.	943 »	494.0	350.0 »	70.8 »
5.	1106 »	580.0	400.0 »	69.0 »
	4721 mg	Summe	1800.0 mg	72.8 pCt. im Durchschnitt.

Diese Tabelle besagt, wie viel Zink jedesmals in das Quecksilber in kleinen Portionen eingetragen wurde und wie viel Wasserstoffhyperoxyd dadurch zu der bereits vorhandenen Menge hinzutrat. Einige Male, wenn die Ausbeute an H_2O_2 herunter gegangen war, z. B. Vers. 3, wurde noch etwas Kali ($^1/_{32}$ pCt.) hinzugefügt, sodass am Schlusse des Versuches $3^3/_4$ pCt. Kalk und $1^3/_4$ pCt. Kali vorhanden waren.

Die Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd ist hiernach zuerst nahezu quantitativ, sinkt dann allmählich, bleibt aber, wenn man, wie angegeben ist, noch etwas Kalk und Kali hinzufügt, immer noch beträchtlich, sodass auf 4.7 g Zink im Ganzen 1.8 g H_2O_2, nahezu 73 pCt. der theoretischen Ausbeute entstanden sind. Das durch Kalkhydrat niedergeschlagene Wasserstoffhyperoxyd wurde nach dem Ansäuern der Lösung in üblicher Weise durch Permanganat bestimmt.

Um eine richtige Probe zur Analyse zu bekommen, wurde der sich sehr rasch absetzende Niederschlag durch Schütteln in der Flüssigkeit vertheilt, und die Probe mit einer Pipette schleunigst abgehoben. Aehnliche Resultate, wie die angegebenen, ergaben sich auch bei Anwendung von Baryum- oder Strontiumhydrat statt des Kalks oder des Cadmiums an Stelle des Zinks.

Hiernach dürfte erwiesen sein, dass der Process der langsamen Verbrennung nach dem mitgetheilten Schema erfolgt.

Dieses Resultat steht in Uebereinstimmung mit der von mir ausführten Synthese des Wasserstoffhyperoxyds. Der an der Kathode des galvanischen Stroms auftretende Wasserstoff verbindet sich mit zugeführtem Sauerstoff (Luft) sofort, aber nicht direct zu Wasser nach Gleichung $2\,H + O_2 = 2\,H_2O$, sondern zunächst, und zwar quantitativ, zu Wasserstoffhyperoxyd, das dann durch weiter hinzutretende Mengen Wasserstoff zu Wasser reducirt wird.

$$H_2 + O_2 = H_2O_2$$
$$H_2O_2 + H_2 = 2\,H_2O.$$

---

[1]) Traube: Sitzungsber. Akad. Berlin 1887, 1048.

Der Unterschied zwischen beiden Versuchsreihen besteht nur darin, dass in der einen der Wasserstoff durch den galvanischen Strom, in der anderen durch Zink frei gemacht wird. Wenn wie Dixon[1]) und Baker[2]) nachgewiesen haben, so leicht verbrennliche Körper wie Phosphor, Kohlenoxyd und Kohle selbst in Glühhitze auf Sauerstoff nur bei Anwesenheit von Wasser einwirken, so findet wahrscheinlich auch hier keine directe Spaltung des Sauerstoffmoleküls statt und wird zunächst Wasser zerlegt unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. Dass die Kohlenoxydflamme solches enthält, wurde nachgewiesen[3]).

Ob zur Verbrennung des molecularen Wasserstoffes (Wasserstoffgases) in hoher Temperatur die Anwesenheit von Wasser erforderlich ist, bleibt vorläufig dahingestellt. Jedenfalls erfolgt auch hier die Verbrennung entgegen früherer Annahme nicht unter directer Spaltung des Sauerstoffmoleküls nach Gleichung $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$, sondern unter Zwischenbildung von Wasserstoffhyperoxyd:

$$1.\quad H_2 + O_2 = H_2O_2,$$
$$2.\quad H_2 + H_2O_2 = 2\,H_2O,$$

denn es konnten in der Wasserstoffflamme unter gewissen Bedingungen höchst beträchtliche Mengen von Wasserstoffhyperoxyd nachgewiesen werden.

Dass entgegen meiner früheren Vermuthung[4]) Sauerstoffgas auch ohne Mitwirkung von Wasser (oder Säuren oder Alkalien) zur Action gelangen kann, geht aus seinem Verhalten gegen Kalium und Natrium hervor, die bei höherer Temperatur, völlig trocken, die Hyperoxyde K_2O_4, bezw. Na_2O_2 bilden. (Ist Wasser zugegen, so bilden sich Hydroxyde.) Im Uebrigen ist die Frage, ob der Sauerstoff auch ohne Wasser zur Action gelangt, bisher nicht genügend geprüft. Nach Schoenbein[5]) nehmen überaus zahlreiche, namentlich flüchtige organische Stoffe, z. B. Aether, ätherische Oele u. s. w. im Sonnen- oder zerstreuten Licht Sauerstoff auf. Meist ist hierzu auch Wasser erforderlich, doch immer noch fraglich, ob in allen Fällen.

Ebensowenig sind in dieser Beziehung die metallorganischen Verbindungen erforscht, die wahrscheinlich auch ohne Mithülfe des Lichts, vielleicht auch des Wassers, Sauerstoffgas aufnehmen und zwar so energisch, dass sie sich sofort entzünden. Aber wie dem auch sei —, es ist kein Fall directer Spaltung des Sauerstoff-

[1]) Dixon: Chem. News 46, 152; Chem. Centralbl. 1882, 748.
[2]) Baker: Chem. Centralblatt 1885, 521.
[3]) M. Traube, diese Berichte 18, 1891.
[4]) Traube, diese Berichte 18, 1881 u. 1894.
[5]) Schoenbein, Verh. d. Naturf.-Ges. Basel. N. F. 4, 441—788.

moleküls bei der Oxydation organischer Stoffe mit Sicherheit festgestellt. Meist bildet sich zunächst Wasserstoffhyperoxyd oder ein ähnlich constituirtes organisches Hyperoxyd [1]). Diese Hyperoxyde verschwinden gewöhnlich als Zwischenproduct in einem zweiten Stadium, indem sie nunmehr wirkliche Oxydation der organischen Substanz bewirken.

Nach Emich [2]) scheint die Verbindung von Stickoxyd und Sauerstoff (mit Phosphorsäureanhydrid behandelt) auch bei völligem Ausschluss von Wasser und unter directer Spaltung des Sauerstoffmoleküls zu erfolgen. Der Versuch ist jedoch insofern nicht ganz entscheidend, als zwar die Anwesenheit von Wasser, nicht aber von Phosphorsäure ausgeschlossen war, Säuren aber die langsame Verbrennung in ähnlicher Weise vermitteln können wie Wasser [3]). Jedenfalls findet eine directe Spaltung des Sauerstoffmoleküls, wenn überhaupt, nur in äusserst seltenen Fällen statt.

Endlich muss wiederholt darauf hingewiesen werden, dass H_2O_2 und ähnliche Körper nur bei Oxydationen durch Einwirkung gasförmigen Sauerstoffs entstehen. Durch andere Oxydationsmittel, die Sauerstoffatome abgeben (Ozon ausgenommen, das auch molecularen Sauerstoff enthält, siehe die folg. Abhandlung), werden H_2O_2 und ähnliche Verbindungen nicht gebildet.

In ausgezeichneter Weise wird dies durch das Verhalten des Palladiumwasserstoffs veranschaulicht, welcher bei Gegenwart von Luft und Wasser zunächst Wasserstoffhyperoxyd und dann erst Wasser [4])

$$Pd_4H_2 + O_2 = Pd_4 + H_2O_2$$
$$H_2O_2 + Pd_4H_2 = Pd_4 + 2H_2O$$

mit einer Permanganatlösung dagegen direct Wasser bildet

$$Pd_4H_2 + O = Pd_4 + H_2O.$$

Berlin. Mai 1893.

---

[1]) V. Mayer und Demuth, diese Berichte 23, 394. Sauerstoffgas bildet mit Zinkäthyl ein organisches Hyperoxyd.

[2]) Emich, Monatsh. f. Chem. 13, 86.

[3]) Traube, diese Berichte 18, 1887.

[4]) Traube, diese Berichte 18, 1877.

282. Moritz Traube: Ueber die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds und Ozons.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Die von mir ausgesprochene Ansicht[1]), dass die im Wasserstoffhyperoxyd vorhandenen Sauerstoffatome mit doppelter Bindung als Molekül enthalten sind, ist mehrfachem Widerspruch begegnet.

Früher hatte man angenommen, dass das Wasserstoffhyperoxyd eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs ist, aus zwei vereinigten Hydroxylgruppen besteht und sich stets durch Oxydation von Wasser bildet. Diese letztere Ansicht konnte schon deshalb nicht richtig sein, weil Wasser keinem Oxydationsmittel Sauerstoff entzieht und weil andererseits Wasserstoffsuperoxyd durch alle Oxydationsmittel zerstört wird. Es ist auch kein Fall seiner Bildung durch Oxydation von Wasser festgestellt.

Meine Versuche ergaben, dass sich Wasserstoffhyperoxyd synthetisch nur durch Einwirkung von Sauerstoffgas (molecularem Sauerstoff) auf Wasserstoff erhalten lässt.

Es entsteht erstens an der Kathode des galvanischen Stromes, wenn dem dort sich entwickelnden Wasserstoff Sauerstoffgas zugeführt wird [2]),

zweitens, wenn in den Processen der langsamen Verbrennung, z. B. des Zinks, der durch dasselbe aus Wasser entwickelte Wasserstoff mit Sauerstoff in Berührung kommt [3]),

drittens bei der Verbrennung von Wasserstoffgas in Glühhitze [4]),

viertens durch Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Sauerstoffgas [5]).

Aus diesen und anderen bestätigenden Thatsachen habe ich geschlossen, dass Wasserstoffhyperoxyd die Verbindung eines Sauerstoffmoleküls mit zwei Wasserstoffatomen ist[6]). (2H.O=O).

---

[1]) M. Traube, diese Berichte 19, 1111.

[2]) M. Traube, Sitzgsb. Akad. Berlin 1887, 1048.

[3]) Ders., s. vorhergegangene Mittheilung.

[4]) Ders., diese Berichte 18, 1894. [5]) Ders., diese Berichte 15, 2421.

[6]) Dass Hr. Mendelejeff in seinen Grundlagen der Chemie 1891. deutsche Uebers. S. 233, meiner Auffassung zustimmt, ist mir erfreulich. Er fügt indessen hinzu: »Die Erklärung der Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds, als nächsten Products der Vereinigung von (1 Mol.) H_2 und (1 Mol.) O_2 habe ich seit den 70er Jahren entwickelt; in neuester Zeit (NB. bereits Januar 1882, diese Berichte 15, 222, Tr.) hat Traube dieselbe Ansicht ausgesprochen.« Von einer solchen durch keinen Versuch gestützten Vermuthung ist meines Wissens in Zeitschriften nichts berichtet, mir insbesondere nichts bekannt geworden. Im Uebrigen habe ich nicht behauptet, dass nur die

Hierdurch werden, wie ich bereits früher nachzuweisen gesucht habe [1]), alle seine Reactionen, seine reducirenden und oxydirenden Eigenschaften, sowie seine katalytische Zerlegung in einfachster Weise erklärt [2]), ebenso, wie ich glaube, die Unzulässigkeit erwiesen, es als hochoxydirten Körper, als Hyperoxyd mit einfacher Bindung der beiden Sauerstoffatome aufzufassen. Es war eine geradezu ungeheuerliche Annahme, dass in den Processen der langsamen Verbrennung, z. B. des Zinks, aus der Einwirkung dieses mächtig reducirenden Körpers ein hochoxydirter Körper solle hervorgehen köneen und dieses unedle Metall sogar als kräftiges, dem Ozon überlegenes Oxydationsmittel anzusehen sei, da es Wasser oxydire, was Ozon nicht vermag.

Es sei mir gestattet, noch Weiteres für meine Auffassung beizubringen.

Oxydirende Wirkungen übt Wasserstoffhyperoxyd nur gegenüber kräftig reducirenden Körpern und zwar dadurch aus, dass es in zwei Hydroxylgruppen gespalten wird [3]). z. B.:

$$Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2$$
$$SO_2 + H_2(O_2) = SO_2(OH)_2.$$

Dass die Hydroxylgruppen nicht als solche bereits in Wasserstoffsuperoxyd präexistiren, dafür spricht die auffallende Indifferenz, die es im Vergleich mit anderen Oxydationsmitteln zeigt. Nach Schoenbein [4]) können phosphorige Säure oder Phosphor ohne augenblickliche Einwirkung neben Wasserstoffsuperoxyd bestehen. Nach Weltzien [5]) hatte eine über Phosphor befindliche Lösung von

---

Moleküle des Wasser- und Sauerstoffgases sich zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigen, sondern war nachzuweisen bemüht, dass bei der langsamen Verbrennung das Sauerstoffmolekül zur Zerlegung des Wassers mithilft und sich mit dessen losgerissenen Wasserstoffatomen zu $2H.O_2$ verbindet, dass ferner die Synthese des letzteren durch Verbindung molecularen Sauerstoffs mit nascirenden Wasserstoffatomen an der Kathode des galvanischen Stroms erfolgt.

[1]) Traube, diese Berichte 19, 1111 (1886).

[2]) Das Reductionsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds hatte bereits Weltzien von dem Gehalt an schwach gebundenem Wasserstoff hergeleitet und die Reaction des Wasserstoffhyperoxyds richtig erklärt, ohne mit seiner, experimentell allerdings nicht gestützten Ansicht durchzudringen (Schöne, Ann. d. Chem. u. Pharm. 196, 258; 1878). Die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds in dem Process der langsamen Verbrennung versuchte er nicht zu erklären und hielt sie überhaupt nicht für erwiesen (Weltzien, Ann. d. Chem. u. Pharm. 115, 121; (1860) u. 138, 128, (1866).

[3]) Traube, diese Berichte 12, 1113.

[4]) Schoenbein, Journ. f. prakt. Chem. 79, 88.

[5]) Weltzien, Ann. d. Chem. u. Pharm. 138, 149.

Wasserstoffsuperoxyd selbst nach zwei Monaten ihren Titer nicht geändert. Schoenbein [1]) beobachtete, dass Wasserstoffsuperoxyd sich ohne Zersetzung mit Aether sogar unverändert destilliren lasse.

Auch in Alkohol erhält sich Wasserstoffhyperoxyd unverändert selbst bei Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure [2]). Während ferner alle irgend kräftigen Oxydationsmittel aus Jodkalium selbst bei grösster Verdünnung sofort Jod ausscheiden, geschieht dies durch sehr verdünntes Wasserstoffhyperoxyd nur äusserst langsam.

Neutrales oxalsaures Kalium wird nach meinen Beobachtungen durch Wasserstoffhyperoxyd selbst beim Kochen der Lösung nicht oxydirt. Am Rückflusskühler wurden 30 ccm einer Lösung von 248 mg Wasserstoffhyperoxyd und 200 mg Oxalsäure (in Form von neutralem Kaliumsalz) im Sieden erhalten. Die Menge des Wasserstoffhyperoxyds würde hingereicht haben, mehr als die dreifache Menge der anwesenden Oxalsäure zu oxydiren. Nach $3^3/_4$ Stunden geprüft, zeigte die Lösung keinen Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd mehr, dagegen war die Oxalsäure unversehrt und die Lösung reagirte nicht alkalisch. Eine Lösung von Oxalsäure, als solche, wird durch Kochen mit Wasserstoffhyperoxyd oxydirt. Oxydation durch Wasserstoffhyperoxyd tritt offenbar nur dann ein, wenn der oxydirbare Körper die Spaltung in Hydroxyle selbst zu bewirken vermag. Erfolgt die Zerlegung des Wasserstoffhyperoxyds in anderer Weise, so bleibt die Oxydation aus. Nach der früheren Lehre wird angenommen, dass kochendes Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und activen Sauerstoff zerfällt, mithin stets oxydirend wirken müsste, was dem oxalsauren Kalium gegenüber jedoch nicht der Fall ist [3]). Nach der hier vertretenen Ansicht zersetzen sich beim Kochen die Moleküle des Wasserstoffhyperoxyds gegenseitig. Zwei schwach gebundene Wasserstoffatome des einen Moleküls spalten ein zweites in Hydroxyle, wobei unter Wasserbildung molecularer, d. i. passiver Sauerstoff frei wird.

$$\begin{matrix} HH \\ OO \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Hiernach kann ein Körper, dem die Fähigkeit Wasserstoffhyperoxyd in Hydroxyle zu spalten, abgeht, der Oxydation durch kochendes Wasserstoffhyperoxyd, das dann nur inactive Körper erzeugt, entgehen in völliger Uebereinstimmung mit den Thatsachen.

Wasserstoffhyperoxyd kann überhaupt nicht aus Hydroxylen bestehen, da sie sich gegenseitig unter Sauerstoffausscheidung zersetzen.

---

[1]) Schoenbein, Journ. f. prakt. Chem. 78, 92.

[2]) Lustig, D. R.-P. 40690, 1. Oct. 1886.

[3]) An der Anode des galvanischen Stroms wird durch den activen Sauerstoff oxalsaures Kalium kräftig oxydirt.

Wäre deren Verknüpfung ohne Zersetzung möglich, so müssten bei der Elektrolyse des Baryumhydrats nach Abspaltung des Metalls die zwei freiwerdenden Hydroxyle an der Anode als Wasserstoffhyperoxyd auftreten. Nach meinen Versuchen jedoch entsteht keine Spur davon, sondern nur activer Sauerstoff (freie Sauerstoffatome) tritt auf.

Dem Wasserstoffhyperoxyd steht das Ozon insofern nahe, als die beiden Wasserstoffatome des ersteren im letzteren durch ein Sauerstoffatom substituirt sind. Wäre nun die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds H—O—O—H, so wäre Ozon $\begin{matrix} O\text{---}O \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}$ und seine drei Sauerstoffatome müssten bei völlig gleicher Bindung gleiche chemische Eigenschaften besitzen. Ist dagegen die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds $2H.O=O$, so stellt sich als nothwendige Consequenz heraus, dass Ozon $O.O=O$, die Verbindung eines Moleküls mit einem Atom Sauerstoff ist und die zwei untereinander doppelt gebundenen Sauerstoffatome in anderer Weise reagiren müssen, als das dritte.

Dies Letztere ist in der That der Fall. Bei den Reactionen des Ozons gelangt meist nur ein Sauerstoffatom zur Wirkung, während die anderen beiden als Gas frei werden, so z. B. bei der Einwirkung auf unedle Metalle. Fernere Beispiele:

1. $SO_2 + O_3 = SO_3 + O_2$ [1])
2. $O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2O_2$ [2]).

Wären die drei Atome des Ozons von gleicher Beschaffenheit, so müssten sie drei Moleküle Wasserstoffhyperoxyd zerstören:

$$O_3 + 3H_2O_2 = 3H_2O + 3O_2.$$

Nur wasserstoffhaltigen organischen Körpern, z. B. dem Terpentinöl, dem Aether und der Indigoschwefelsäure, gegenüber tritt das ganze Molekül des Ozons in Action und liefert dann einen neuen Beweis dafür, dass zwei seiner Sauerstoffatome als Sauerstoffmolekül in ihm präexistiren. Denn sie treten nicht oxydirend auf, sondern erzeugen, wie der gewöhnliche moleculare Sauerstoff in den Processen der langsamen Verbrennung, Wasserstoffhyperoxyd oder diesem ähnlich constituirte Verbindungen. Hieraus erklärt sich, weshalb das Ozon abweichend von allen anderen Oxydationsmitteln mit Sauerstoffgas die Eigenschaft theilt, Wasserstoffhyperoxyd zu bilden [3]).

[1]) Graham-Michaelis Lehrb., Bd. I S. 628, V. Aufl.

[2]) Schoene, Ann. d. Chem. 196, 254.

[3]) Früher sah man irrthümlich in der Bildung von Wasserstoffhyperoxyd durch Einwirkung von Ozon auf trockenen Aether einen Beweis, dass Wasserstoffhyperoxyd durch Oxydation von Wasser entstehe.

Nach der früheren Anschauung galt das Kaliumtetroxyd als K—O—O—O—O—K. Trotz dieses enormen Sauerstoffgehalts zeigt es sich noch sauerstoffbedürftig und reducirt saures Permanganat. Auch ist keines seiner Sauerstoffatome activ, da es mit Säuren versetzt, wohl H_2O_2 und Sauerstoffgas bildet, letzteres aber, obgleich in statu nascendi anwesende Indigosulfosäure nicht angreift. Man müsste erwarten, dass, wenn im Ozon von drei Atomen Sauerstoff eines activ ist, unter den vier Sauerstoffatomen des Tetroxyds mindestens zwei activ sind. Der freiwerdende Sauerstoff ist passiv, weil im K_2O_4 nicht 4 einfach gebundene O-Atome, sondern 2 Sauerstoffmoleküle enthalten sind. Es ist K.O=O.O=O.K.

Dass der Sauerstoff als Molekül verbindungsfähig ist, geht aus dem Verhalten des Hämoglobins gegen Luftsauerstoff hervor, mit dem es eine Verbindung — das Oxyhämoglobin — bildete. Das Oxyhämoglobin ist kein Oxydationsproduct, da es schon bei Luftdruckverminderung wieder zerfällt unter Freigebung des aufgenommenen Sauerstoffs. Wenn es auch, wie eingewendet wurde, eine moleculare Verbindung ist, so ändert das nichts an der Thatsache der Verbindungsfähigkeit des Sauerstoffmoleküls selbst, die ja dann auch unter anderen Bedingungen sich äussern könnte.

Während also die frühere Annahme der einfachen Bindung der Sauerstoffatome im Wasserstoffhyperoxyd, Ozon u.s. w. keine Rechenschaft giebt über die eben besprochenen Reactionen, sind letztere einfache Folgen der Annahme, dass in den genannten Verbindungen je zwei Sauerstoffatome zum Molekül verknüpft, auch dessen chemische Reactionen zeigen.

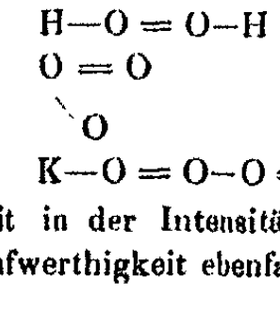
Gleiches muss auch in allen jenen Verbindungen angenommen werden, die, wie die Hyperoxyde der Alkalien, alkalischen Erdmetalle, des Zinks, Kupfers u. s. w. denselben chemischen Charakter aufweisen, wie das Wasserstoffhyperoxyd, unter dessen Einwirkung jene Hyperoxyde leicht entstehen, wie sie es auch leicht bei Zusatz von Säuren wieder erzeugen.

In allen diesen Fällen wandert das Sauerstoffmolekül unzerlegt aus einer Verbindung in die andere.

Bezüglich der Constitutionsformel des Wasserstoffhyperoxyds, Ozons, Kaliumtetroxyds nahm ich als Anhänger der constanten Werthigkeit früher an, dass das Sauerstoffatom allemal zweiwerthig sei, das geschlossene Sauerstoffmolekül aber als solches, noch zwei schwache Valenzen besitze, durch die es noch 2 Atome Wasserstoff zu binden vermöge.

Man könnte indess im Anschluss an die Lehre von der Maximalvalenz — die Consequenzen sind die nämlichen — einfach annehmen, dass das Sauerstoffatom, und zwar nur im Molekül, drei Valenzen besitzt, von denen zwei zur doppelten Bindung beider

Sauerstoffatome unter einander, die dritte, weit schwächere, dazu dient, das Molekül mit anderen Elementen zu verbinden. Hieraus ergeben sich die Structuren:



Diese Ungleichheit in der Intensität der Valenzen erinnert an Stickstoff, der bei Fünfwerthigkeit ebenfalls zwei schwächere Valenzen aufweist.

Hiermit glaube ich nachgewiesen zu haben, dass die Körper vom Typus des Wasserstoffhyperoxyds zwei Wasserstoffatome nicht einfach unter einander gebunden enthalten, sonach nicht als hochoxydirte Körper, als Hyperoxyde angesehen werden dürfen. Ich habe für sie den Namen »Holoxyde« vorgeschlagen, der andeutet, dass sie zwei Sauerstoffatome doppelt gebunden, als Molekül enthalten, demnach als Verbindungen sui generis, als Sauerstoffmolekülverbindungen anzusehen sind, die den Sauerstoffatomverbindungen parallel gehen.

Wasser ist die Verbindung von 1 Atom Sauerstoff, Wasserstoffholoxyd von 1 Molekül Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff.

Berlin. Mai 1893.

283. Moritz Traube: Berichtigung.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Als ich die Versuche zur Isolirung der von mir angenommenen Verbindung SO_4[1]), erhalten durch Behandlung der elektrolysirten Schwefelsäure mit Baryumphosphat, behufs Feststellung ihrer Eigenschaften wieder aufnahm, habe ich sie zu meiner Ueberraschung nicht mehr auffinden können. Bei wiederholten Darstellungen verhielt sich das Sauerstoff-Plus zu den durch Reduction des Körpers gewonnenen SO_3 stets wie 1 : 10, so dass hier allemal gewöhnliche Ueberschwefelsäure vorlag.

Woran es lag, dass die früher von zwei Chemikern zu verschiedenen Zeiten angestellten Analysen die Zusammensetzung SO_4 ergaben, hat sich nicht mehr ermitteln lassen. Möglich, dass es unter noch nicht ermittelten Bedingungen entsteht; für jetzt kann seine Existenz nicht aufrecht erhalten werden.

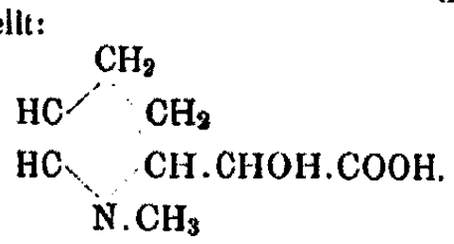
[1]) Traube, diese Berichte 24, 1764.

284. Alfred Einhorn und Albert Friedlaender: Ueber Nor-Rechts-Ecgonin.

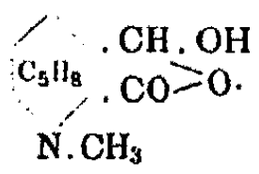
[Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

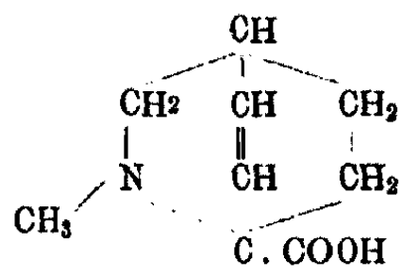
Schon vor längerer Zeit hat der Eine[1]) von uns gezeigt, dass bei vorsichtiger Oxydation von Ecgonin mit übermangansaurem Kali eine um den Atomcomplex CH_2 ärmere Verbindung entsteht, welche damals als Cocayloxyessigsäure angesprochen wurde. Gemäss den früheren Ansichten über die Constitution des Ecgonins wurde für diese Verbindung, welche sich alkyliren und acyliren lässt, von welcher es jedoch nicht gelang, eine Nitrosoverbindung darzustellen, folgende Formel aufgestellt:



Später hat Liebermann[2]) die Vermuthung ausgesprochen, dass die Cocayloxyessigsäure vielleicht eine tautomere Aldehydcarbonsäure sei.

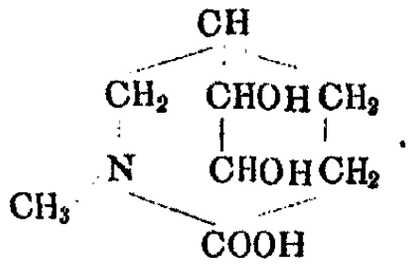


Als Einhorn und Tabara[3]) unlängst für das Anhydroecgonin die folgende Formel

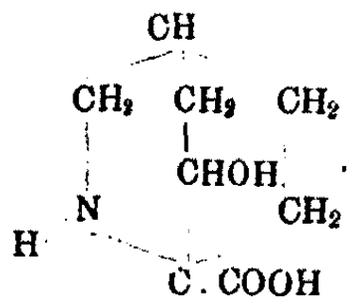


experimentell begründeten und es sich nunmehr darum handelte, alle bisher dargestellten Verbindungen der Cocaïngruppe[4]) mit derselben

[1]) Diese Berichte 21, 3029. [2]) Diese Berichte 24, 616.
[3]) Diese Berichte 26, 324.
[4]) Das von Einhorn und Rassow (diese Berichte 25, 1394) dargestellte Dihydroxyanhydroecgonin erhält nunmehr folgende Formel:



in Uebereinstimmung zu bringen, was bei der Cocayloxyessigsäure Schwierigkeiten bot, wurde das Studium dieser Verbindung aufs Neue aufgenommen. Es ist uns nun gelungen, nachdem wir die diesbezüglichen Erfahrungen, von denen noch die Rede sein wird, bei der entsprechenden Rechts-Verbindung gesammelt hatten, unter ganz genau bestimmten Bedingungen den Links-Benzoylcocayloxyessigsäureäthylester in eine Nitrosoverbindung überzuführen und hierdurch den Nachweis zu erbringen, dass die sogenannte Cocayloxyessigsäure eine Imidogruppe enthält. Schon aus dieser Beobachtung ergiebt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Cocayloxyessigsäure nichts anderes als entmethylirtes Ecgonin von folgender Constitution ist:



Wir möchten deshalb vorschlagen, die Verbindung in Zukunft als Nor-Links-Ecgonin zu bezeichnen.

Bei dem analogen Oxydationsproduct des R-Ecgonins, welches dementsprechend Nor-R-Ecgonin genannt werden muss, haben wir durch ausgedehntere Versuche, welche noch auf die Linksreihe übertragen werden sollen, nachgewiesen, dass dasselbe in der That nichts anderes als entmethylirtes R-Ecgonin ist. Je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet, gelingt es nämlich, aus der Nor-Verbindung durch Einwirkung von Jodmethyl entweder R-Ecgonin oder dessen Jodmethylat darzustellen.

Die zuerst erwähnte glatt verlaufende Reaction eröffnet die Perspective auf die Darstellung zahlreicher neuer Alkaloïde, die man aus den auf diese Weise zugänglichen, am Stickstoff alkylirten Homologen R- und L-Ecgoninen nach bekannten Methoden wird erhalten können und deren Studium wir uns vorbehalten.

Der Oxydationsprocess, der von den Ecgoninen zu ihren Nor-Verbindungen führt, lässt sich nunmehr dem von Merling[1]) beobachteten Uebergang von Tropin in Tropigenin an die Seite stellen.

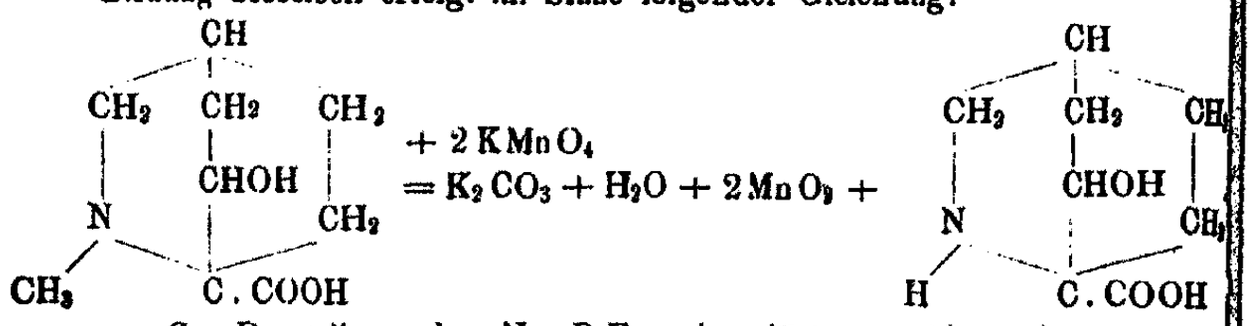
Oxydation des R-Ecgonins.

Das R-Ecgonin ist bereits von Liebermann[2]) mit Chromsäure oxydirt worden, wobei neben Tropinsäure Ecgoninsäure, $C_7H_{11}NO_3$, entsteht, deren Constitution noch unaufgeklärt ist.

[1]) Ann. d. Chem. 216, 340.

[2]) Diese Berichte 23, 2518 und 24, 606.

Oxydirt man R-Ecgonin mit übermangansaurem Kali, so bildet sich ein anderes Oxydationsproduct, nämlich Nor-R-Ecgonin. Die Bildung desselben erfolgt im Sinne folgender Gleichung:



Zur Darstellung des Nor-R-Ecgonins löst man 12 g salzsaures R-Ecgonin in 3 Lit. Wasser und macht die Flüssigkeit mit Soda schwach alkalisch und oxydirt nun tropfenweise mit 1800 ccm einer 3procentigen Kaliumpermanganatlösung, wobei man die Flüssigkeit, die auf 0° abgekühlt sein muss, unter Benutzung einer Turbine stets in Bewegung hält. Nach etwa 7 Stunden ist das übermangansaure Kali zur R-Ecgoninlösung geflossen; man lässt die Flüssigkeit nun zweckmässig über Nacht in der Kälte stehen und zerstört erst dann das nicht verbrauchte Oxydationsmittel durch Zusatz von Sprit, filtrirt das Mangandioxyd ab und dampft die Flüssigkeit, die vorher mit Salzsäure schwach angesäuert wird, zur Trockne ein. — Hierbei hinterbleibt eine braune Krystallmasse, die man bei 105° trocknet. Anfangs wurde versucht, derselben das salzsaure Nor-R-Ecgonin durch Extraction mit Aethylalkohol oder Methylalkohol zu entziehen, als sich jedoch herausstellte, dass es darin nur ausserordentlich schwer löslich ist, wurde das rohe Oxydationsproduct garnicht erst von den anorganischen Salzen getrennt, sondern direct in den Aethylester übergeführt, ein Process, der quantitativ verläuft.

Nor-R-Ecgoninäthylester.

Die Esterificirung des rohen Nor-R-Ecgonins kann sowohl mit Salzsäure als auch mit Schwefelsäure bewerkstelligt werden. Letzterer Weg ist jedoch der bequemere. Man trägt das trockene Gemenge der von der Oxydation herrührenden Salze in ¾ L absoluten Alkohols ein, fügt ca. 20 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzu und kocht einige Stunden unter Rückfluss. Zur erkalteten Flüssigkeit fügt man alsdann so viel festes Kaliumcarbonat, dass die saure Reaction eben noch bestehen bleibt, filtrirt die anorganischen Salze ab und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser aufgelöst und durch Zusatz von sehr viel kohlensaurem Kali nun der Nor-R-Ecgoninäthylester in Freiheit gesetzt und mit Chloroform extrahirt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt er in festem Zustand. Beim Umkrystallisiren aus Essigäther scheidet sich derselbe in durchsichtigen, farblosen, prächtigen Nadeln von grossem Flächenreichthum ab, die bei 137° schmelzen. In Alkohol und noch viel leichter ist der Ester in Wasser löslich, dagegen in Aether unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3$.

Procente: C 60.30, H 8.54, N 7.03.

Gef. » » 60.02, » 8.61, » 7.03.

Der Nor-R-Ecgoninmethylester lässt sich aus dem Rohproduct der Oxydation des *R*-Ecgonins auf die gleiche Weise wie der Aethylester gewinnen und wird am besten aus Essigäther oder auch aus Benzol umkrystallisirt. In Aether und Ligroïn ist derselbe unlöslich, hingegen in Methyl- und Aethylalkohol ausserordentlich leicht löslich. Er schmilzt bei 160°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_3$.

Procente: C 58.38, H 8.11, N 7.49.

Gef. » » 58.1, » 8.19, » 8.2.

Nor-R-Ecgonin.

Das freie Nor-R-Ecgonin stellt man zweckmässig durch Verseifen seines Esters dar. Kocht man den Aethylester z. B. 12 Stunden unter Rückfluss mit Wasser und dampft hernach ein, so hinterbleibt das Nor-R-Ecgonin in blättrigen, meist etwas gefärbten Krystallen, die in den gebräuchlichen Solventien äusserst schwer oder garnicht löslich sind. Die vollkommene Reinigung der Verbindung durch Behandeln mit Thierkohle gelingt nur schwer. Wenn man die wässrige Lösung der Substanz jedoch mit Alkohol vermischt und hernach Aether zugiebt, so scheiden sich mit den ersten Krystallen auch alle Verunreinigungen ab. Die späteren Ausscheidungen stellen dann farblose Nadeln dar, die sehr schwer verbrennen; deshalb musste die Elementaranalyse unter Anwendung von Platinasbest ausgeführt werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO_3$.

Procente: C 56.14, H 7.6.

Gef. » » 56.29, » 8.03.

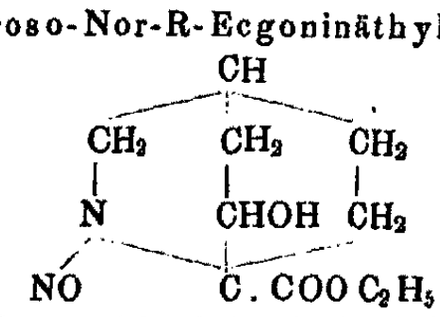
Vom Nor-R-Ecgonin, welches ohne Wirkung auf den Lacmusfarbstoff ist, Metallsalze darzustellen, gelang nicht. Mit Säuren liefert es jedoch krystallisationsfähige Salze. Das Chlorhydrat lässt sich aus wässrig alkoholischer Lösung mit Aether ausfällen, es bildet grosse, farblose Krystalle.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}NO_3Cl$.

Procente: Cl 17.15.

Gef. » » 17.15.

Nitroso-Nor-R-Ecgoninäthylester,



Bei den Versuchen, welche früher in der L-Reihe zur Darstellung einer Nitrosoverbindung angestellt worden sind, wurden nur die

Säuren, nämlich die Cocayloxyessigsäure (Nor-L-Ecgonin) und ihre Benzoylverbindung, benutzt und ausserdem wurde, wie es üblich ist, stets in saurer Lösung gearbeitet. Beim Studium der Nor-R-Ecgoninderivate, die im allgemeinen schwerer löslich sind, wie die Derivate der L-Reihe, machten wir sehr bald die Erfahrung, dass man auch aus dem Nor-R-Ecgoninester bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Natron in saurer Lösung keine Nitrosoverbindung herzustellen vermag. Als jedoch ein Ueberschuss von Salzsäure vermieden wurde und das salzsaure Salz des Nor-R-Ecgoninäthylesters, welches beim Eindunsten des Esters mit alkoholischer Salzsäure als braungefärbter Syrup zurückbleibt und nach wochenlangem Stehen krystallinisch erstarrt, mit Natriumnitrit in wässriger Lösung zusammengebracht wurde, entstand die gesuchte Nitrosoverbindung, sie blieb jedoch in Lösung und liess sich nur schwer mit Aether, jedoch leicht mit Chloroform der Flüssigkeit entziehen. Um die Nitrosoverbindung sogleich rein zu erhalten, ist es nichtsdestoweniger zweckmässig, die Extraction mit sehr viel Aether vorzunehmen, trotzdem der Nitrosokörper in diesem Lösungsmittel verhältnissmässig schwer löslich ist, weil nämlich der Aether den Nor-R-Ecgoninäthylester nicht zu lösen vermag, der in dem Chloroformextract stets noch in Spuren enthalten ist und daraus nur durch gesonderte Behandlung mit angesäuertem Wasser entfernt werden kann.

Der Nitroso-Nor-R-Ecgoninäthylester stellt ein gelbes, dickflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch dar und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

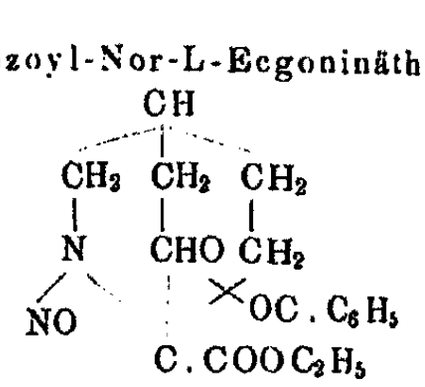
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}N_2O_4$.

Procente: N 12.28.

Gef. » » 11.9.

Bei der Einwirkung von Salzsäure spaltet die Nitrosoverbindung, welche die Liebermann'sche Reaction zeigt, ausserordentlich leicht die Nitrosogruppe wieder ab und es wird der Nor-R-Ecgoninäthylester regenerirt.

Nitroso-Benzoyl-Nor-L-Ecgoninäthylester,



Nachdem die Bedingungen zur Darstellung einer Nitrosoverbindung des Nor-R-Ecgoninesters aufgefunden waren, haben wir auch versucht, aus einem Isomeren des Cocaïns, welches Einhorn [1])

[1]) Diese Berichte 21, 3442.

früher unter dem Namen Benzoylcocayloxyessigsäureäthylester beschrieben hat, eine Nitrosoverbindung darzustellen, was genau in der beim Nor-R-Ecgoninäthylester erwähnten Weise gelang. Auch in diesem Falle wurde die Nitrosoverbindung in Form eines zähen gelben Oeles erhalten, welches sich mit Phenol und Schwefelsäure blau färbt.

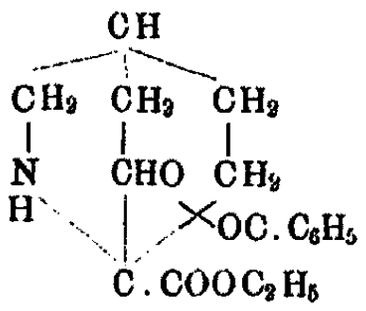
Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_5$.

Procente: N 8.43.

Gef. » » 8.31.

Dieses Resultat veranlasst uns, die Bezeichnung Cocayloxyessigsäure für das Oxydationsproduct des L-Ecgonins aufzugeben und dasselbe fortan als Nor-L-Ecgonin zu bezeichnen; dem entsprechend sind auch die Namen für die Benzoylcocayloxyessigsäure und ihren Methyl- resp. Aethylester umzuändern in Nor-Benzoyl-L-Ecgonin, Nor-L-Cocaïn und Nor-L-Cocäthylin.

Benzoyl-Nor-R-Ecgoninäthylester (Nor-R-Cocäthylin),



Dieses dem Cocaïn isomere Alkaloïd der Rechtsreihe erhält man am besten durch dreistündiges Kochen von Nor-R-Ecgoninäthylester mit der dreifachen Menge Benzoylchlorid in Chloroformlösung. Nach beendeter Reaction verdunstet man das Lösungsmittel, trägt die restirende Masse in Wasser ein und filtrirt, nachdem sich alles Benzoylchlorid in Benzoësäure umgesetzt hat, ab. Auf Zusatz von Kaliumcarbonat scheidet sich aus dem Filtrat nun das Alkaloïd aus, welches in Chloroform aufgenommen wird und nach dessen Verdunsten als braunes Oel zurückbleibt, das allmählich krystallisirt.

Ausser in Chloroform ist dasselbe auch in Benzol und Essigäther sehr leicht löslich, etwas schwerer in Aethyl- und Methylalkohol und so gut wie unlöslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder beim Abscheiden aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Aether oder Ligroïn erhält man das Alkaloïd in langen, zu Gruppen vereinigten Nadeln, die bei 127° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$.

Procente: C 67.33, H 6.93, N 4.62.

Gef. » » 67.36, 67.03, » 6.87, 7.19, » 4.95.

Auf Zugabe von alkoholischer Salzsäure zu dem gereinigten sowohl als zu dem noch öligen Alkaloïd erstarrt die Masse zum Chlor-

hydrat, welches aus absolutem Alkohol in weissen Blättchen krystallisirt, die denen der Benzoësäure gleichen. In Wasser ist das Salz nicht leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4HCl$.

Procente: Cl 10.46.
Gef. » » 10.60.

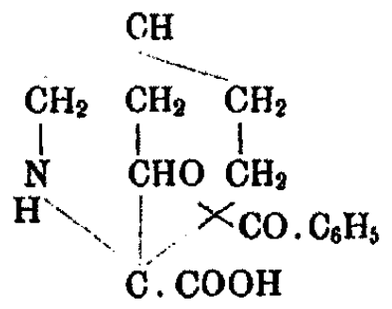
Hr. Prof. Ehrlich in Berlin war so freundlich, den salzsauren Benzoyl-Nor-R-Ecgoninäthylester physiologisch zu untersuchen und theilte uns mit, dass die Verbindung stark anästhesirende Wirkungen ausübt, jedoch bedeutend toxischer wirkt wie Cocaïn. Auch die für die Alkaloïde der Cocaïnreihe typische Leberveränderung wurde bei Thierversuchen constatirt.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats erhält man das schwer lösliche Platindoppelsalz, welches sich aus Wasser und besser noch aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Es bildet gelbe, schuppige Krystalle, die bei 142° schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{22}NO_4Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 19.2.
Gef. » » 19.0.

Benzoyl-Nor-R-Ecgonin,



Der Benzoyl-Nor-R-Ecgoninäthylester lässt sich durch Kochen mit Wasser verseifen. Zu dem Zwecke erhitzt man 2 g des Esters etwa 16 Stunden lang mit etwa 300 ccm Wasser auf dem Wasserbade. Anfangs schmilzt der Ester zu einem Oel, das jedoch allmählich in Lösung geht. Lässt man schliesslich erkalten, so scheidet sich das Benzoyl-Nor-R-Ecgonin direct in langen, durchsichtigen Nadeln aus. Bei dieser Verseifung scheint stets auch etwas Benzoësäure abgespalten zu werden. Das Benzoyl-Nor-R-Ecgonin wurde aus verdünntem Sprit umkrystallisirt. Es ist ausserordentlich schwer verbrennlich; deshalb konnten bei der Elementaranalyse auch erst annähernd richtige Werthe erhalten werden, als dieselbe unter Anwendung von Platinasbest ausgeführt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NO_4$.

Procente: C 65.45, H 6.18.
Gef. » » 66.01, » 6.46.

Die Bemühungen, unter denselben Umständen Metallsalze des Benzoyl-Nor-R-Ecgonins zu erhalten, wie sie die entsprechende

L-Verbindung so leicht liefert (Kupfersalz und Silbersalz) blieben erfolglos.

Einwirkung von Jodmethyl auf den Nor-R-Ecgonin-äthylester.

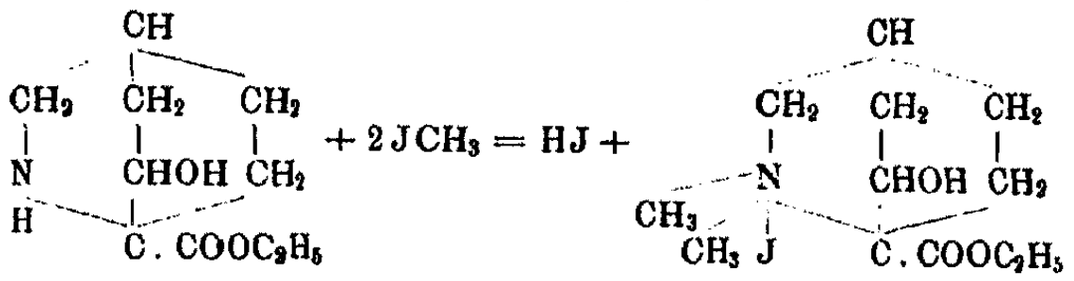
Um ausser dem Beweis durch die Nitrosoverbindung noch andere Argumente herbei zu schaffen, welche für das Vorhandensein einer Imidogruppe im Nor-R-Ecgonin sprechen, liessen wir in Essigätherlösung Jodmethyl auf den Aethylester in der Kälte einwirken. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit bald und es scheidet sich tropfenweise ein Oel ab, welches nach einiger Zeit zu langen, stets noch gefärbten Nadeln erstarrt, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Freilich gelingt es nicht immer, sie auf diese Weise in tadellos reinem weissen Zustand zu erhalten, da ihnen immer noch aus der freigewordenen Jodwasserstoffsäure herrührendes Jod anhaftet. Bei den weiteren Umkrystallisationen des in Aether, Essigäther, Benzol und Ligroïn so gut wie unlöslichen Körpers verfahren wir in der Weise, dass wir ihn aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Benzol zur Abscheidung brachten. Beim Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt, jedoch gelang es nicht, ihn höher als wie 178° zu bringen.

Die folgenden Analysen beweisen, dass das Jodmethylat nicht etwa durch einfache Addition von Jodmethyl entstanden ist, sondern dass ausserdem auch der Wasserstoff der Imidogruppe durch Methyl ersetzt ist, also ein quaternäres Ammoniumjodid vorliegt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{22}NO_3J$.

Procente: J 35.77.

Gef. » » 35.75, 35.6, 35.6.



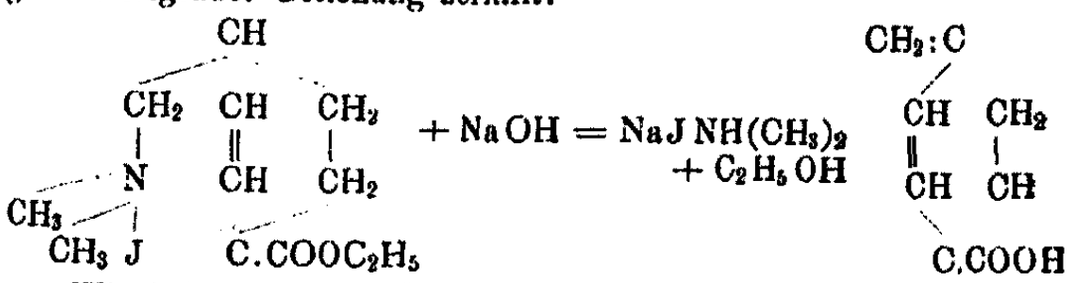
Schüttelt man die wässrige Lösung des Jodmethylats mit Chlorsilber, so entsteht das Chlormethylat, welches beim directen Eindunsten in Form eines Oeles zurückbleibt und mit Goldchlorid ein Golddoppelsalz bildet, das aus Wasser in glänzenden gelben Blättchen und aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt, die bei 182° schmelzen.

War unsere Auffassung des Reactionsprocesses, der sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf den Nor-R-Ecgoninäthylester abspielt, richtig, so musste das sich bei dieser Reaction bildende Jodmethylat auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf R-Ecgoninäthylester erhalten werden können. Deshalb liessen wir Jodmethyl auf eine Lösung

von R-Ecgoninäthylester in Chloroform einwirken, wobei sich ein Jodmethylat direct in reinen, weissen Krystallen absetzte. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol genau so, wie das aus dem Nor-R-Ecgoninäthylester erhaltene Jodmethylat, nämlich in grossen, durchsichtigen Nadeln, die jedoch bei 190°, also 12° höher wie jenes schmelzen. Diese Differenz in den Schmelzpunkten glauben wir auf kleine Verunreinigungen des Jodmethylats aus der Nor-Verbindung zurückführen zu müssen, und zwar um so mehr, als es uns gelungen ist, aus dem R-Ecgoninäthylesterjodmethylat ein Chlormethylat zu erhalten, dessen Golddoppelsalz genau dasselbe Verhalten und den gleichen Schmelzpunkt von 182° zeigt, wie das Goldsalz des Chlormethylats aus dem Nor-R-Ecgoninäthylester.

Spaltung der Jodmethylate durch Alkalien.

Einhorn und Tahara haben unlängst gezeigt, dass das Jodmethylat des Anhydroecgoninesters beim Kochen mit Alkalien in Alkohol, Jodnatrium, Dimethylamin und Methylenmonohydrobenzoësäure gemäss folgender Gleichung zerfällt:



Wir haben nun die Jodmethylate aus Nor-R-Ecgoninäthylester und R-Ecgoninäthylester der gleichen Reaction unterworfen, in der Hoffnung, dass es uns gelingen möchte, statt der Methylenmonohydrobenzoësäure eine um die Elemente des Wassers reichere Verbindung zu erhalten, da sich das Ecgonin vom Anhydroecgonin ja ebenfalls durch den Mehrgehalt der Bestandtheile des Wassers unterscheidet. Dieses Ziel ist jedoch bisher nicht erreicht worden, denn es resultirte unter den von uns eingehaltenen Bedingungen als Reactionsproduct in beiden Fällen neben Dimethylamin eine mit der Methylenmonohydrobenzoësäure isomere Säure.

Zur Ausführung der Reaction wurde das Jodmethylat in wässriger Lösung etwa 2 Stunden lang mit verdünnter Natronlauge gekocht. Das hierbei entweichende Dimethylamin haben wir einmal in Form des Dimethylaminplatinchlorids vom Schmp. 206° nachgewiesen, in anderen Fällen aber keine weitere Rücksicht auf dasselbe genommen und die Flüssigkeit sofort mit Salzsäure angesäuert. Hierbei scheidet sich die neue Säure aus, die am zweckmässigsten mit viel Ligroïn, welches die Verunreinigungen nicht aufnimmt, extrahirt wird. Beim Abdestilliren hinterbleibt dieselbe in festem Zustand, sie röthet Lakmuspapier und zeigt in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr grosse Aehnlichkeit mit der Methylenmonohydrobenzoësäure (Schmp. 33 bis

34°), von der sie sich jedoch durch ihren viel höher, nämlich bei 55° bis 56° liegenden Schmelzpunkt unterscheidet. In Alkohol, Aether und Essigäther ist sie leicht löslich, noch leichter in Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroïn und fast unlöslich in kaltem Wasser. Aus concentrirter Ligroïnlösung setzt sie sich bei starkem Abkühlen in farblosen, flachen Krystallen ab, aus alkoholischer Lösung krystallisirt sie auf Zusatz von Wasser nach einigen Tagen in langen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_2$.

Procente: C 70.59, H 5.88.

Gef. » » 70.15, » 5.96.

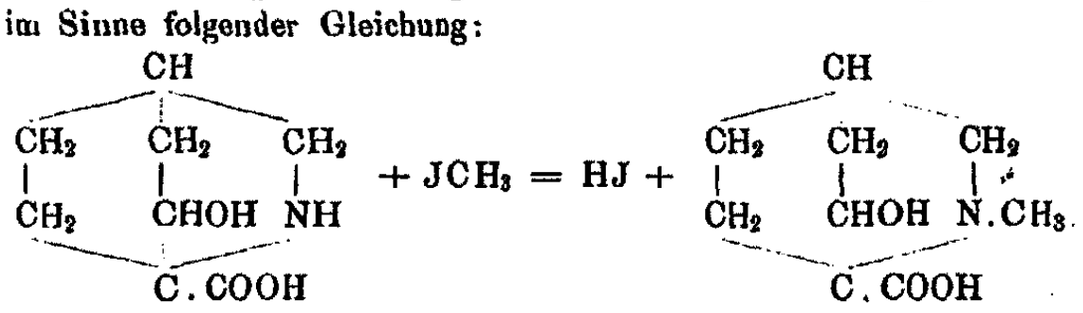
Das eingehende Studium dieser Säure möchten wir uns vorbehalten und nur noch erwähnen, dass wir derselben auch beim Kochen der Jodmethylate des R-Ecgoninmethylesters (farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 165°) und des L-Ecgoninäthylesters (Schmp. 126 bis 128°) mit Natronlauge begegnet sind.

Darstellung von R-Ecgonin aus Nor-R-Ecgonin.

Wenn das Nor-R-Ecgonin aus dem R-Ecgonin wirklich durch Ersatz der Methylgruppe durch Wasserstoff entstanden war, so konnte man hoffen, dass es auch gelingen würde, bei geeigneter Leitung der Methylirung das Nor-R-Ecgonin wieder in R-Ecgonin überzuführen. Das ist in der That der Fall, und man verfährt hierbei zweckmässig folgendermaassen.

Nor-R-Ecgonin wird in wenig Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen Alkohol und einer spirituösen Aetzkalilösung versetzt; hierauf fügt man Jodmethyl zu der Flüssigkeit und lässt dieselbe einige Tage stehen, nach welcher Zeit sich in derselben nunmehr R-Ecgonin vorfindet. Zur Isolirung desselben säuert man mit Salzsäure an, dampft ein und löst den Rückstand in Wasser auf, schüttelt die Flüssigkeit mit Chlorsilber und bringt das Filtrat abermals zur Trockne. Bei der Extraction mit Alkohol geht nunmehr salzsaures R-Ecgonin in Lösung, welches zur Identificirung theilweise in das bei 220° schmelzende Goldsalz, theils in den Methylester übergeführt wurde, aus welchem wir auch noch durch Benzoyliren R-Cocaïn darstellten.

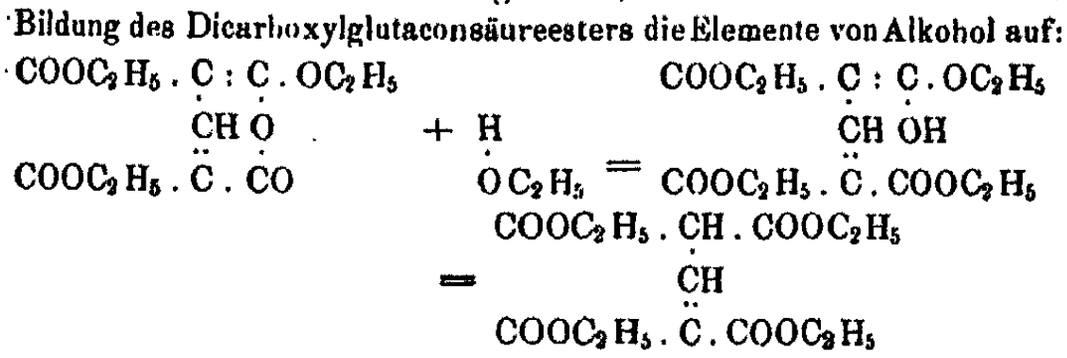
Die Bildung von R-Ecgonin aus der Nor-Verbindung verläuft im Sinne folgender Gleichung:



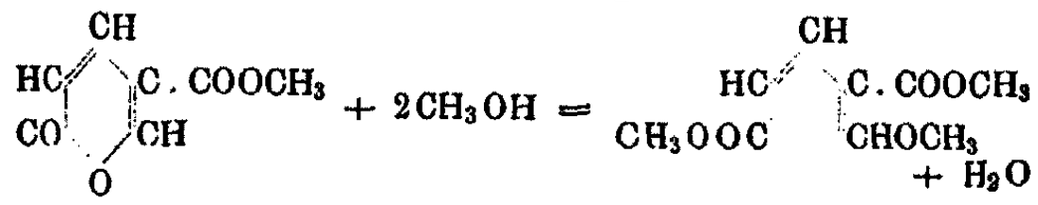
285. James Walker: Die Einwirkung von Alkoholen auf Lactone und Ester.

(Eingegangen am 9. Juni.)

Gelegentlich der Einwirkung von Aethyl- und Methylalkohol auf Camphersäureanhydrid, welche bei höheren Temperaturen unter Bildung der sauren Orthoester sich abspielt, machen Brühl und Braunschweig folgende Bemerkung: »Dass aber Lactone durch Erwärmung mit Alkoholen Ester liefern, ist bisher noch nie beobachtet worden [1])«. Die Gültigkeit der daraus gezogenen Schlüsse habe ich angezweifelt, und den Fall der Bildung des äthoxybuttersauren Natriums aus Butyrolacton und Natriumäthylat als Beispiel einer ähnlichen Ringsprengung angeführt. Dies hat Hrn. Brühl veranlasst, seine frühere Behauptung zu wiederholen und die grösste Autorität in diesem Gebiete zum Zeugen gegen mich zu nehmen [2]). Indessen ist wenigstens ein Fall bekannt, wo ein Lactonring durch directe Einwirkung von Aethylalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgespalten wird [3]). Wird nämlich der (6)-Aethoxyl-α-pyron-(3.5)-dicarbonsäureester 24 Stunden mit Alkohol stehen gelassen, so nimmt er allmählich unter Bildung des Dicarboxylglutaconsäureesters die Elemente von Alkohol auf:



Durch gleichzeitige Einwirkung von Alkohol und Halogenwasserstoff wird der Ring des γ-Oxyisocapronsäurelactons gesprengt. In diesem Fall jedoch erhält man nicht den Ester einer Oxysäure, sondern den Ester der entsprechenden Halogensäure [4]). Schliesslich hat in neuster Zeit v. Pechmann [5]) beobachtet, dass Cumalinsäureester und ähnliche Körper durch Alkohol und Chlorwasserstoff esterificirt werden. Hier wird der Ester einer Aethersäure gebildet:



Aus diesen Beispielen ersieht man, dass der Lactonring verschiedenartig durch Alkohol aufgespalten werden kann. Man erhält

[1]) Diese Berichte 26, 290. [2]) Diese Berichte 26, 1099.
[3]) Guthzeit und Dressel, diese Berichte 22, 1421.
[4]) Bredt, diese Berichte 19, 513. [5]) Ann. d. Chem. 273, 166.

entweder eine Aethersäure, oder den Ester einer Oxysäure (bezw. Halogensäure), oder auch schliesslich den Ester einer Aethersäure.

Da ein Lacton als innerer Ester einer Oxysäure angesehen werden darf, so entspricht die aus ihm durch Alkohol bewirkte Bildung eines oxysauren Esters, bei gewöhnlichen Carbonsäureestern dem Ersatz eines Alkoholradicals durch ein zweites. In der Regel misst man den Alkoholradicalen eine sehr geringe chemische Reactivität bei, sodass ein solcher Austausch von vornherein etwas befremdend erscheint. Es sind jedoch gelegentlich derartige Umsätze, z. B. bei den Kohlensäureestern, beobachtet worden. Um nun zu erfahren, ob der Umsatz zwischen einem Carbonsäureester und einem Alkohol wirklich mit Leichtigkeit stattfindet, habe ich folgende Versuche angestellt.

Aethyloxalat wurde mit der zehnfachen Menge (also einem grossen Ueberschuss) Methylalkohol zwei Stunden im Rohr bei 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol abdestillirt, wobei ein farbloses Oel zurückblieb, welches bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Krystallkuchen erstarrte. Die Substanz schmolz bei 51°, und war also Methyloxalat. Der umgekehrte Versuch wurde dann ausgeführt, indem ich Methyloxalat mit der zehnfachen Menge Aethylalkohol auf 160° erhitzte. Nach Entfernung des Alkohols bildete der Rückstand ein Oel, welches in der Kälte nicht erstarrte, und beim Destilliren fast vollständig bei 185—187° überging. Hier lag also Aethyloxalat vor.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Wechselwirkung zwischen Ester und Alkohol mit relativer Leichtigkeit stattfindet, und dass die Reaction eine umkehrbare ist. Es muss jedoch daran erinnert werden, dass die Oxalsäureester viel reactionsfähiger als die meisten anderen Ester sind, so dass man erwarten müsste, dass bei den letzteren die entsprechenden Reactionen träger verlaufen würden, als bei den ersteren.

London, University College.

286. E. Jahns: Vorkommen von Betaïn und Cholin im Wurmsamen.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Gelegentlich einer Untersuchung der in Südfrankreich verbreiteten Artemisia gallica Wild. fanden Heckel und Schlagdenhauffen [1]) in dieser Pflanze neben anderen Körpern eine beträchtliche Menge Santonin nebst einem demselben isomeren, harzartigen Körper, sowie

[1]) Compt. rend. 100 (1885), 804.

ein Alkaloïd, dessen Vorkommen um so bemerkenswerther erschien, als ein solches bisher in keiner anderen Artemisia-Art beobachtet war. Mit Recht weist Flückiger [1]) darauf hin, dass dieses Vorkommen von Santonin in Artemisia gallica, welche von manchen Botanikern als Varietät der weit verbreiteten Artemisia maritima L. angesehen wird, zu Gunsten der botanischen Zusammengehörigkeit derselben mit der asiatischen Artemisia Cina, der Stammpflanze des officinellen Wurmsamens (Flores Cinae), zu deuten sei. Bekanntlich wird letztere neuerdings ebenfalls der Artemisia maritima als var. pauciflora untergeordnet. Um so mehr musste es auffallen, dass das von Heckel und Schlagdenhauffen beobachtete, übrigens noch nicht näher untersuchte Alkaloïd im Wurmsamen zu fehlen schien, wenigstens hatte eine bezügliche, von Flückiger (l. c.) veranlasste Prüfung ein negatives Resultat geliefert.

Ein erneuter Versuch hat jedoch in der That das Vorhandensein organischer Basen im Wurmsamen ergeben, die bei näherer Untersuchung als Betaïn und Cholin erkannt wurden. Ein nebenher gefundener harzartiger Bitterstoff ist vielleicht mit demjenigen der A. gallica identisch.

Zur Darstellung der Basen wurde der gepulverte Wurmsamen einige Male mit heissem Wasser ausgezogen und der erhaltene Auszug mit Bleiessig und Soda gefällt. Die abfiltrirte, durch Fällung mit Natriumphosphat vom überschüssigen Blei befreite Flüssigkeit wurde bis zum Gewicht des angewandten Materials eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt, das den harzartigen Bitterstoff sowie die in Lösung gegangene Spur Santonin aufnahm. Aus der wässrigen Flüssigkeit wurden dann die Basen nach Zufügung einer reichlichen Menge Schwefelsäure durch Kaliumwismuthjodid gefällt und aus diesem mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschenen Niederschlage durch Digestion mit frisch gefälltem Silbercarbonat und Wasser oder in früher angegebener Weise [2]) (Kochen mit Baryumcarbonat, Behandlung mit Silbersulfat etc.) isolirt.

Die Trennung der Basen geschah durch Behandlung der Hydrochloride mit kaltem absoluten Alkohol, in dem salzsaures Cholin leicht löslich ist, während salzsaures Betaïn kaum gelöst wird.

Das Cholin, dessen allgemeine Verbreitung im Pflanzenreich mehr und mehr erkannt ist, war leicht durch die Eigenschaften der freien Base sowohl als des Golddoppelsalzes (Schmp. 244—245°) und des Platindoppelsalzes zu identificiren. Die Eigenschaft des letzteren, aus wässriger Lösung in den bekannten sechsseitigen Tafeln, aus verdünntem Weingeist dagegen in wasserhaltigen Octaëdern [3]) zu kry-

[1]) Arch. d. Pharm. 224 (1886), 10.
[2]) Vergl. Arch. d. Pharm. 229 (1892), 673. [3]) Diese Berichte 23, 2973.

stallisiren, ist besonders charakteristisch. Eine Platinbestimmung ergab 31.53 pCt. (berechnet 31.63 pCt.).

Das salzsaure Betaïn wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 80 procentigem Weingeist gereinigt. Es krystallisirte beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung wasserfrei in schönen Prismen, die oft eine Länge von mehreren Centimetern erreichten. Aus wässriger Lösung dagegen krystallisirt es, wie bekannt, in monoklinen Tafeln. A. Husemann und Marmé [1]) haben in ihren Mittheilungen über das Lycin, dessen Identität mit dem zwei Jahre später von Scheibler (1866) aufgefundenen Betaïn [2]) von A. Husemann [3]) festgestellt wurde, bereits auf diese verschiedene Krystallform des Hydrochlorids aufmerksam gemacht, die sich in späteren Veröffentlichungen nicht erwähnt findet. Das Salz schmilzt unter Aufschäumen bei 227 bis 228°.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}NO_2 . HCl$.
Procente: C 39.14, H 7.83, Cl 23.09.
Gef. » » 39.35, » 7.80, » 23.01.

Betaïngoldchlorid krystallisirte in vierseitigen Blättchen und lieferte beim Glühen 43.11 pCt. Gold (berechnet 43.07 pCt.).

Betaïnplatinchlorid wurde den vorhandenen Angaben entsprechend in zwei Formen erhalten. Beim schnellen Abkühlen der heiss gesättigten Lösung oder beim Fällen derselben mit Alkohol krystallisiren feine Nadeln, die wasserfrei zu sein scheinen, mitunter aber auch wasserhaltiges Salz beigemengt enthalten. Lässt man die kalt gesättigte Lösung über Schwefelsäure eindunsten, so bilden sich, besonders bei einem geringen Ueberschuss von Platinchlorid, tafelförmige Krystalle, die an der Luft verwittern. Nach Liebreich [4]) sollen dieselben 4 Moleküle Wasser enthalten, es wurden jedoch bei mehreren Bestimmungen, zu denen völlig durchsichtige, unverwitterte Krystalle verschiedener Darstellung dienten, nur 3 Moleküle Wasser gefunden.

Analyse: Ber. für $(C_5H_{11}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 3H_2O$.
Procente: H_2O 7.75.
Gef. » » 8.09, 7.8, 8,2.
Ber. für $(C_5H_{11}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 4H_2O$.
Procente: H_2O 10.08.

Die Platinbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab:
Analyse: Ber. für $(C_5H_{11}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$
Procente: Pt 30.26.
Gef. » » 30.32, 30.34.

[1]) Ann. d. Chem. Suppl. II (1863), 383 und Suppl. III. (1864,) 245.

[2]) Nach dem Rechte der Priorität müsste demnach die Base eigentlich den Namen Lycin führen.

[3]) Arch. d. Pharm. 206 (1875), 216. [4]) Diese Berichte 3, 162.

Schliesslich mag noch als Beweis für die Identität der Wurmsamenbase mit dem Betaïn erwähnt werden, dass sie in freiem Zustande alle Eigenschaften desselben besass und beim Schmelzen mit Aetzkali Trimethylamin entwickelte. Das daraus dargestellte Platinsalz enthielt 37.03 pCt. Platin (berechnet 36.91 pCt.).

Der Gehalt des Wurmsamens an Betaïn beträgt etwa 0.5 pCt., an Cholin annähernd 0.1 pCt.

Der oben erwähnte Bitterstoff ist nicht näher untersucht, da seine Eigenschaften keine Gewähr dafür boten, dass ein einheitlicher Körper vorlag. Nach Beseitigung eines beigemengten indifferenten Harzes stellte er eine gelbe, harzartige Masse dar von bitterem Geschmack, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In Alkalien löst er sich mit purpurrother Farbe. Er wirkt auf alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung reducirend und wird, obwohl stickstofffrei, doch durch einige Alkaloïdreagentien gefällt. Letztere Eigenschaft theilt er mit dem Santonin (und der Santoninsäure), dem er anscheinend auch in Bezug auf wurmwidrige Wirkung an die Seite zu stellen ist. Obwohl in reinem Zustande sehr schwer löslich in Wasser, geht er doch reichlich in den heissen wässrigen Auszug des Wurmsamens über und dürfte die Wirksamkeit eines solchen wenigstens zum Theil bedingen.

Göttingen, im Mai 1893.

---

287. P. Jannasch: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

IV. Mittheilung[1]).

(Eingegangen am 12. Juni.)

Meine fortgesetzten Untersuchungen über die Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung zu quantitativen Fällungen haben wiederum zu einer Anzahl genauer analytischer Trennungen geführt, welche ich zunächst hier in ihrer Ausführung kurz beschreiben will.

I. Die Trennung von Blei und Silber.

Als die besten Resultate liefernd, ergab sich die folgende Vorschrift: Man löst ca. je 0.5 g der vorliegenden Metallsalze (hier die Nitrate) in 50 ccm Wasser, fügt 2 ccm starke Salpetersäure hinzu und fällt nun das Blei in der Kälte als Hyperoxydhydrat mit einem vorher bereiteten Gemisch von 15—20 ccm 2procentiger Wasserstoff-

[1]) Vergleiche die früheren Mittheilungen: Journ. f. prakt. Chem. 43, 402; ferner diese Berichte 24, 3204 und 3945.

superoxydlösung und 15 ccm concentrirtem Ammoniak, worauf noch weitere 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoncarbonat hinzugefügt werden. Unter öfterem Umrühren wartet man nun etwa zehn Minuten, ehe man den flockigen, braungelben Niederschlag abfiltrirt, 3—4 mal mit ammoniakalischem Wasser und am Ende nur mit Wasser auswäscht, bis ein auf einem Platintiegeldeckel verdampfter Filtrattropfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Zu beachten ist, dass alle Operationen in der Kälte geschehen müssen und dass man das Ammoncarbonat erst nach der Ausfällung des Bleis mit Wasserstoffsuperoxyd zufügt. Ein Gemisch für sich von Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniak und Ammoncarbonat giebt keinen gefärbten, sondern nur einen weissen, trübe durch das Filter laufenden Niederschlag.

Alles Saugen beim Abfiltriren und Auswaschen der Niederschläge ist mehr schädlich als von Nutzen, aber der Gebrauch ausgesucht guter quantitativer Trichter mit sehr langen und möglichst gleichmässig engen Tropfröhren, welche sich stets mit der Flüssigkeit gefüllt erhalten, nicht genug zu empfehlen.

Bei den allerersten Trennungen löste ich den gesammelten Bleiniederschlag in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Alkohol wieder auf, um sodann das Blei nach dem Abfiltriren als Bleisulfat zu fällen und zur Wägung zu bringen. Später gelang es mir, das Blei direct als Oxyd zu wägen, was sich weitaus einfacher gestaltet. Die ersten derartigen Wägungen wurden in einem Porzellantiegel vorgenommen. Im Anfang lieferten diese Bestimmungen ein um 0.5—1 pCt. zu hohes Resultat in Folge von Verunreinigungen an Kieselsäure und Baryumsulfat aus dem käuflichen Wasserstoffsuperoxyd[1]); geben doch mitunter die Handelspräparate flockige Niederschläge beim einfachen Vermischen derselben mit Ammoniak. Um diese und andere ähnliche Analysenfehler sicher nachweisen resp. im gegebenen Falle leicht reguliren zu können, verasche ich jetzt die erhaltenen Niederschläge direct in einem Platintiegel, da die Oxyde der Schwermetalle beim Glühen die Porzellantiegel viel zu stark angreifen, um nachher noch eine quantitative Prüfung und Weiterverarbeitung der Fällungen zulässig erscheinen zu lassen. Das von mir ausprobirte Veraschungsverfahren wird, wie im Folgenden beschrieben, ausgeführt: Man giebt das Filter mit Niederschlag noch feucht in den Platintiegel, und zwar so, dass es möglichst dicht auf dem Boden desselben zu liegen kommt, und erhitzt nun den offenen Tiegel allmählich bis zum Verkohlen und Verglimmen der Papiermasse in einem aus Nickelmetall verfertigten kleinen, becherförmigen Luftbade von 7.5 cm Tiefe, 5 cm unterem und 7.5 cm oberem Durchmesser, in dessen oberem Theile 27—30 mm vom

[1]) Das zu verwendende Präparat muss frei sein von Baryumsalzen, Schwefelsäure, Kiesolsäure, Thonerde etc.

Rande entfernt ein Dreieck aus Nickel- oder Platindraht befestigt ist, das Ganze getragen von einem hochbeinigen eisernen Dreifuss. Vermittelst eines wirksamen Dreibrenners lässt sich unter allmählich zweckmässiger Steigerung der Hitze das Filter vollkommen gefahrlos für den Tiegel veraschen. Bleiben geringe Antheile unverbrannter Kohle zurück, so verglühen dieselben leicht beim Zuleiten von trocknem Sauerstoffgas, ja unmittelbar, wenn man sie hierbei mit einer glühenden Platinspirale vorübergehend berührt. Man kann jetzt schon nach dem Erkalten des Tiegels eine vorläufige Wägung vornehmen, worauf man das gewogene Oxyd mit starker Salpetersäure eben überschüttet, die nöthige Menge heisses Wasser zufügt und unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade eintrocknet, den Trockenrückstand von Neuem im Nickelbecher erhitzt, bis zur Vertreibung der meisten Salpetersäure, und am Ende die vollständige Zersetzung des Bleinitrats durch vorsichtiges Erhitzen des bedeckten Tiegels über der freien Flamme bewirkt. Jetzt darf man ohne jedes Bedenken für den Platintiegel das restirende Bleioxyd mit einer etwas über zollhohen Flamme glühen und schmelzen. Etwa vorhandene Beimischungen an Kieselsäure u. s. f. können nun ermittelt und durch Sonderwägung bestimmt werden.

Das ammoniakalische Filtrat des durch Wasserstoffsuperoxyd ausgefällten Bleis wird zunächst in einer geräumigen Berliner Porzellanschale concentrirt bis zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks, dann einige Zeit, nach Zusatz überschüssiger Salpetersäure, erhitzt und durch ein nasses Filter gegossen. Fast regelmässig beobachtet man nämlich in der salpetersauren Flüssigkeit das Vorhandensein geringer Mengen unlöslicher Silberverbindungen, die man durch eine successive Behandlung des Filters mit Ammoniak, kochendem Wasser und heisser verdünnter Salpetersäure wieder mit dem Filtrat vereinigt. Das Silber wird schliesslich in der üblichen Art gefällt und bestimmt.

Fällt man das Blei nur mit einem Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, so verbleibt durchschnittlich ein halbes Procent Blei gelöst. Gleich vortheilhaft wie das Ammoncarbonat scheint auch ein bestimmter Zusatz von Ammonsulfat zu wirken, weshalb man in schwefelsaurer Lösung durch blosse Wasserstoffsuperoxydfällung richtige Resultate erzielen kann. Nachtheilig ist die Anwendung eines zu schwachen, vielleicht nur halbprocentigen Präparates, wie nicht minder ein zu reichlicher Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, während die erforderliche Ammoniakmenge weniger subtil bemessen zu werden braucht.

Das Silber stimmte fast unter allen Verhältnissen, und erwiesen sich die Chlorsilber-Filtrate stets als bleifrei. Ebenso enthielten ihrerseits die gewogenen Bleiverbindungen keine Verunreinigungen an Silber.

1. 0.5354 g $AgNO_3$ + 0.5638 $Pb(NO_3)_2$ gaben:
Analyse: Ber. Procente: Ag 63.50, PbO 67.34.
Gef. » » 63.61, » 67.11.
2. 0.6026 g $AgNO_3$ + 0.5806 $Pb(NO_3)_2$ gaben:
Analyse: Procente Ag 63.31, PbO 67.05.

Mit der Ausarbeitung analoger, höchst einfacher Trennungen des Bleis und Wismuths von Zink, Nickel, Kobalt und Chrom, sowie dieser Schwefelwasserstoffmetalle vom Kupfer u. s. w. ist gegenwärtig eine Anzahl meiner Schüler noch beschäftigt.

II. Die Trennung von Silber und Wismuth.

Die Fällung des Wismuths geschah analog wie diejenige des Bleis bei seiner Trennung vom Silber. Als Ausgangsmaterial dienten mir wieder die Nitrate der beiden Metalle, welche unter Zusatz von 2 ccm concentrirter Salpetersäure in 50 ccm Wasser gelöst wurden, worauf ich die Fällung kalt mit einem Gemisch von 20 ccm Wasserstoffsuperoxyd (2procentig) und 15 ccm starkem Ammoniak bewirkte. Ein nachträglicher Zusatz von Ammoncarbonat erwies sich hier nicht als nothwendig, da in der Flüssigkeit kein Wismuth gelöst blieb. Die weitere Behandlung des hellgelblich gefärbten Niederschlags von Wismuthhyperoxydhydrat, das Auswaschen desselben u. s. w. erfolgt genau so, wie ich es weiter oben bei der Trennung von Blei und Silber angegeben habe. Was nun die schliessliche Wägung des Wismuths betrifft, so ist weder die directe Veraschung des erhaltenen Niederschlags in einem Porzellantiegel, noch die Wiederauflösung desselben zur endgültigen Fällung des Metalles mit Ammoncarbonat u. s. w. anzurathen, sondern auch hier wieder meine oben ausführlich mitgetheilte Veraschungs-Methode im Platintiegel entschieden rationeller und bei Weitem schneller ausführbar. Nach der betreffenden Veraschung im Sauerstoffstrome genügt sogar meistens das blosse Erhitzen des restirenden Sesquioxydes (homogenes Aussehen desselben vorausgesetzt) über der freien Flamme bis zur Gewichtsconstanz. Vollkommen sichere Resultate gewährt die schliessliche Behandlung des veraschten Niederschlages mit Salpetersäure.

1. 0.5416 g $AgNO_3$ + 0.5232 g $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$ gaben:
Analyse: Ber. Procente: Ag 63.50, Bi_2O_3 48.02.
Gef. » » 63.50, » 48.33.
2. 0.5680 g $AgNO_3$ + 0.5534 g $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$ gaben:
Analyse: Procente Ag 63.56, Bi_2O_3 47.84.

288. P. Jannasch: Ueber die Trennung von Blei und Silber in ammoniakalischer Lösung durch Chromsäure.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Im Anschluss an meine oben mitgetheilte Trennung von Blei und Silber mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd habe ich noch genauer die Bedingungen studirt, unter denen man die beiden Metalle mit Chromsäure zu trennen im Stande ist, und gefunden, dass dieses sehr vollkommen nach folgender Vorschrift gelingt: man löst je 0.5—0.6 g der Nitrate in 100 ccm Wasser, fügt 2 ccm verdünnte Salpetersäure hinzu, fällt die in einer geräumigen Berliner Porzellanschale befindliche kochende Lösung mit einer ebenfalls kochenden zehnprocentigen, annähernd berechneten Kaliumbichromatlösung[1]), fügt jetzt unter Umrühren 15 ccm verdünntes Ammoniak (1 : 3) hinzu und erwärmt die restirende Bleichromatfällung 15—20 Minuten auf einem Wasserbade. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird ohne Verzug abfiltrirt, der Niederschlag kalt zunächst mit schwach ammoniakalischem Wasser (3—4 mal) und schliesslich nur mit Wasser vollständig ausgewaschen. Der Niederschlag ist leicht auswaschbar (4—6 maliges Waschen genügt durchschnittlich) und läuft dabei niemals trübe durch das Filter. Die Wägung des Bleichromats erfolgt nach den üblichen Methoden, am besten durch Veraschung.

Zur Ausfällung des Silbers säuert man nun das ammoniakalische Filtrat vom Bleichromat vorsichtig mit Salpetersäure an unter Vermeidung eines unnöthigen Ueberschusses und fällt das Metall als Chlorid aus der ziemlich verdünnten Lösung.

Die erzielten analytischen Werthe fielen recht genau aus, und das Bleichromat enthielt keine Spur Silber; da zudem die Trennung sehr leicht und rasch ausführbar ist, so kann man diese Chromatmethode als in jeder Hinsicht sehr brauchbar bezeichnen.

1. 0.5432 g $AgNO_3$ + 0.5145 g $Pb(NO_3)_2$ gaben:

   Analyse: Ber. Procente: Ag 63.50, PbO 67.34.

   Gef. » 63.40, 67.56.

2. 0.6046 g $AgNO_3$ + 0.5594 g $Pb(NO_3)_2$ gaben:

   Analyse: Procente: Ag 63.43 PbO 67.54.

[1]) Die Berechnung liefert bei je 0.6 g angewandter Nitratmenge 0.53 g (abgerundet 0.6 g) $K_2Cr_2O_7$ = 6 ccm der 10 prozentigen Lösung.

289. Otto Rosenheim und Julius Tafel: Ueber die Oxydation des *p*-Oxychinolins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

Für die Frage nach der Constitution einiger Spaltungsproducte des Strychnins, welche der Eine von uns in der letzten Zeit erhalten hat, war es von Interesse, diejenigen Oxyderivate des Carbostyrils darzustellen, welche die zweite Hydroxylgruppe im Benzolkern gebunden enthalten. Wir versuchten u. a. das *p*-Oxycarbostyril durch Einwirkung von Chlorkalk auf *p*-Oxychinolin nach der von Einhorn und Lauch[1]) für die Darstellung des Carbostyrils aus Chinolin angegebenen Methode zu gewinnen. Das ist uns bis jetzt nicht geglückt. Aber wir haben bei dieser Gelegenheit in reichlicher Menge ein schwerlösliches, chlorfreies Calciumsalz erhalten.

Aus diesem Calciumsalz kann unter bestimmten Umständen eine wasserlösliche zweibasische Säure der Formel $C_9H_9NO_6$ erhalten werden, bei Zersetzung mit Salzsäure aber erhält man eine einbasische, um die Elemente des Wassers ärmere Säure $C_9H_7NO_5$, von welcher wir das Calcium- und Silbersalz sowie den Aethylester dargestellt und analysirt haben.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht die Säure $C_9H_9NO_6$ in die wasserärmere über. Umgekehrt zeigt die neutral reagirende Lösung des Kalisalzes der Säure $C_9H_7NO_5$ auf Zusatz von wenig verdünnter Kalilauge alkalische Reaction; dieselbe verschwindet aber bald schon in der Kälte, sofort beim Kochen und sie verschwindet auch rasch und vollständig, wenn das Kalisalz mit einem Aequivalent Kali gekocht wird. Aus der so erhaltenen Lösung fällt in der Kälte durch Schwefelsäure die zweibasische Säure $C_9H_9NO_6$, durch Silbernitrat ihr Silbersalz $C_9H_7NO_6Ag_2$ aus.

Da in der Säure $C_9H_9NO_6$ weder eine Amido- noch eine Imidogruppe nachweisbar ist, so lassen die eben beschriebenen Beobachtungen keine andere Deutung zu, als dass die einbasische Säure $C_9H_7NO_6$ ein Lacton der zweibasischen Oxysäure $C_9H_9NO_6$ vorstellt.

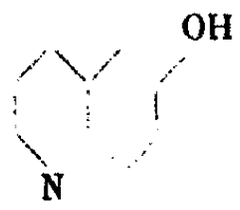
Aber auch unsere Säure $C_9H_7NO_5$ muss neben der Carboxylgruppe und einer Lactongruppe noch ein Hydroxyl enthalten, denn sie giebt in wässriger Lösung mit ganz verdünntem Eisenchlorid eine citronengelbe Färbung und geht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid glatt in ein Acetylderivat der Formel $C_9H_6NO_5.C_2H_3O$ über.

Die Säure $C_9H_9NO_6$ ist also eine Dioxydicarbonsäure, und da sie mit Hydroxylamin nicht reagirt, so müssen die beiden Hydroxyl-

[1]) Ann. d. Chem. 243, 342.

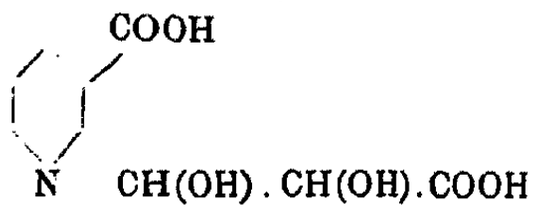
gruppen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein. Bei der Oxydation ihres Lactons mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhält man Chinolinsäure, sie muss also für ein Pyridinderivat angesehen werden. Ihre Entstehung aus dem *p*-Oxychinolin beruht auf einer Sprengung des Benzolkerns des letzteren.

Es ist wohl von vornherein anzunehmen, dass die Sprengung bei dem mit Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffatom statthabe. Eine Bestätigung findet diese Annahme in der Beobachtung, dass aus dem Acetyl-*p*-oxychinolin bei der Oxydation mit Chlorkalk dieselbe Säure, wie aus *p*-Oxychinolin, und nicht ihr Acetylderivat entsteht. Die Sprengung kann also nur an den in der folgenden Formel bezeichneten Stellen geschehen sein:



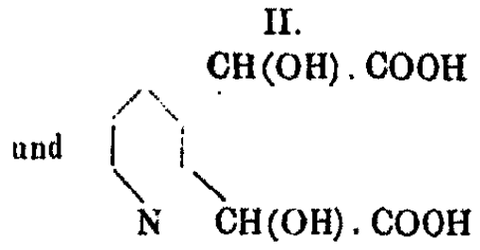
Für unsere Dioxydicarbonsäure lassen sich daraus zwei Formeln ableiten:

I.

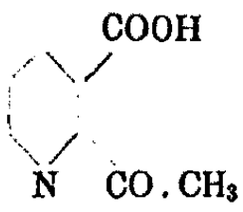


und

II.



Zwischen diesen beiden hat das Verhalten der Säure beim Erhitzen mit Wasser Entscheidung getroffen. Schon bei 120° wird dabei Kohlensäure und Wasser (aus der Lactonsäure nur Kohlensäure) abgespalten und es entsteht eine einbasische Carbonsäure $C_8H_7NO_3$. Diese liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Chinolinsäure, ist also ein disubstituirtes Pyridinderivat. Sie reagirt ferner mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Wasseraustritt, ist also eine Keton- oder Aldehydcarbonsäure des Pyridins. Für die Bildung einer solchen Substanz aus einer Dioxydicarbonsäure der Formel II finden wir keine ungezwungene Erklärung, während der Uebergang einer Säure der Formel I z. B. in eine Ketonsäure der Form



als ein völliges Analogon der Bildung von Brenztraubensäure aus Weinsäure erscheint. Weiter unten wird gezeigt werden, dass das chemische Verhalten unserer Säure vollkommen mit dieser Formel einer α-Acetonicotinsäure übereinstimmt.

Für das directe Oxydationsproduct des *p*-Oxychinolins ist also nur mehr die oben unter I gegebene Formulirungsweise möglich. Die Säure ist eine Pyridyl-*α*-glycerin-*β*-carbonsäure.

Die Bildung einer solchen erinnert lebhaft an die Bildung von Phenylglycerin-*o*-carbonsäure resp. deren Lacton aus *β*-Naphtochinon, welche im letzten Jahre Zincke und Scharfenberg[1]) und Bamberger und Kitschelt[2]) beobachtet haben. Auch in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen unsere Säure und ihre Derivate eine frappante Uebereinstimmung mit den entsprechenden Benzolabkömmlingen.

Im chemischen Verhalten allerdings weicht unsere Säure in mancher Richtung von der Phenylglycerincarbonsäure nicht unwesentlich ab, so ist es uns nicht gelungen, nach dem Vorgange von Bamberger und Kitschelt[3]) durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° eine ungesättigte Lactonsäure zu gewinnen, sondern wir erhielten dabei die schon erwähnte Säure $C_8H_7NO_3$. Ebenso wenig gelang es uns bisher, durch Jodwasserstoff und Phosphor die Hydroxylgruppen unserer Säure glatt zu eliminiren, wie dies Zincke und Scharfenberg[4]) bei dem Benzolderivate ausführen konnten.

In bemerkenswerther Weise unterscheidet sich ferner unsere Pyridylglycerincarbonsäure vom entsprechenden Benzolabkömmling durch ihre grössere Beständigkeit. Weder Zincke und Scharfenberg noch Bamberger und Kitschelt haben ihre Dicarbonsäure in freiem Zustande erhalten, weil dieselbe offenbar spontan in das Lacton übergeht. Auch unsere Säure bildet leicht Lacton, aber sie bedarf hierzu doch der Einwirkung von Säuren oder wenigstens kochenden Wassers.

Ob das Lacton unserer Pyridylglycerincarbonsäure, wie das Bamberger und Kitschelt[5]) für das Phenylglycerincarbonsäurelacton aus ihren Versuchen schliessen, ein *δ*-Lacton oder aber ein *γ*-Lacton ist, müssen wir einstweilen dahingestellt sein lassen. Für die erstere Annahme spricht das Verhalten unserer Lactonsäure gegen Ammoniak, welches mit dem des Benzolkörpers völlig übereinstimmt.

Wird das Pyridylglycerincarbonsäurelacton mit wässrigem Ammoniak auf 150° erhitzt, so entsteht eine Säure, $C_9H_6N_2O_3$, nach der Gleichung:

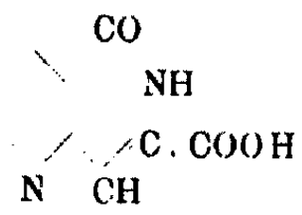
$$C_9H_7NO_5 + NH_3 = C_9H_6N_2O_3 + 2H_2O.$$

Das Product zeigt im Schmelzpunkt und in anderen physikalischen Eigenschaften überraschende Aehnlichkeit mit der zuerst von

[1]) Diese Berichte 25, 405.
[2]) Diese Berichte 25, 892.
[3]) Diese Berichte 25, 896.
[4]) Diese Berichte 25, 408.
[5]) Diese Berichte 25, 889.

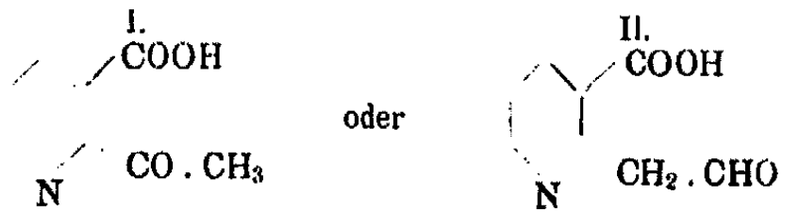
Bamberger und Kitschelt [1]) beschriebenen, von Zincke [2]) aus dem Lacton der Phenylglycerincarbonsäure durch Erhitzen mit Ammoniak erhaltenen Isocarbostyrilcarbonsäure:

Sie spaltet, wie diese beim Erhitzen für sich Kohlensäure ab und geht in einen schön krystallisirenden, sublimirbaren Körper über. Wir stehen daher nicht an, unsere mit Ammoniak erhaltene Säure als ein Analogon der Isocarbostyrilcarbonsäure aufzufassen und schreiben ihr die Formel



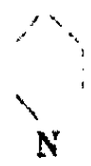
zu. Wir behalten uns vor, dem Körper eine Bezeichnung zu geben, wenn wir endgültige Beweise für diese Auffassung erbracht haben werden.

Die schon mehrfach erwähnte Säure, $C_8H_7NO_3$, kann ihrer Entstehung aus der Pyridyl-α-glycerin-β-carbonsäure und ihrer Ueberführbarkeit in Chinolinsäure gemäss nur nach folgenden Formeln zusammengesetzt sein:

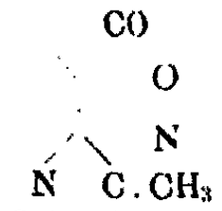


Gegen die Auffassung der Säure als Aldehyd spricht aber schon das Ausbleiben einer Färbung mit fuchsinschwefliger Säure und mehr noch die Art, wie die Säure auf Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt. Beide Stoffe wirken nämlich unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser, also unter Bildung von Oximanhydrid und Hydrazonanhydrid auf die Säure ein. Die Bildungsweise und die physikalischen Eigenschaften lassen beide Stoffe völlig analog erscheinen dem von Gabriel dargestellten Oximanhydrid [3]) und dem von W. Roser erhaltenen Hydrazonanhydrid [4]) der Acetophenoncarbonsäure. Aus einer δ-Aldehydocarbonsäure, wie sie Formel II darstellt, dürften solche Derivate nicht zu erwarten sein. Wir halten demnach die Auffassung unserer Säure als einer α-Acetopyridin-β-carbonsäure (α-Acetonicotinsäure)

[1]) Diese Berichte 25, 1142.
[2]) Diese Berichte 25, 1496.
[3]) Diese Berichte 16, 1995.
[4]) Diese Berichte 18, 303.

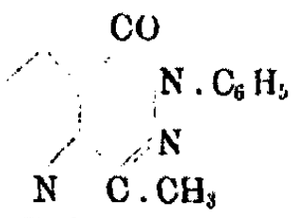


für erwiesen und geben den mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin entstehenden Derivaten die Formeln:



Oximanhydrid.

und



Hydrazonanhydrid.

Wir hoffen übrigens, mit neuem Material, aus der Ketonsäure die Carboxylgruppe abspalten und so zu dem von Engler und Rosumoff [1]) beschriebenen α-Methylpyridylketon gelangen zu können.

Die im Vorstehenden zusammengestellten Resultate laden in vielen Richtungen zu weiteren Versuchen ein; wir sind zum Theil mit diesen beschäftigt und bitten, uns das Gebiet für einige Zeit zu überlassen [2]). Wir beabsichtigen auch, andere Oxychinoline der gleichen Behandlung mit Chlorkalk zu unterwerfen.

Experimentelles.

I. *Pyridylglycerincarbonsäure*,

$$(C_5H_3N)<\begin{matrix}COOH\\CH(OH).\ CH(OH).\ COOH\end{matrix}$$

Wenn man *p*-Oxychinolin mit concentrirter Chlorkalklösung verreibt, so geht unter ziemlich starker Erwärmung der grösste Theil der Masse in Lösung. Aber noch ehe vollständige Lösung eingetreten ist, beginnt schon die Abscheidung des Kalksalzes der Pyridylglycerincarbonsäure, aus welchem in diesem Falle nur mit Mühe reine Säure gewonnen werden kann. Wir haben daher folgendes Verfahren angewendet.

10 g fein zerriebenes *p*-Oxychinolin [3]) wurden in einer von aussen stark gekühlten Schale mit 10 ccm Wasser angerieben und dann

[1]) Diese Berichte 24, 2527.

[2]) Vor vier Jahren haben Zincke und Müller über die Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von *p*-Oxychinolin in Eisessig berichtet (Ann. d. Chem. 264, 201) und Zincke sprach damals die Hoffnung aus, von den erhaltenen Chlorchinolinderivaten zu Pyridinderivaten zu gelangen, ohne dass dieselbe bis jetzt in Erfüllung gegangen zu sein scheint.

[3]) Das zu den vorliegenden Versuchen nöthige *p*-Oxychinolin wurde uns durch Vermittlung Hrn. Dr. C. Glaser's von der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank sagen.

400 ccm einer eiskalten Chlorkalklösung (bereitet durch 12stündiges Stehenlassen von 1 Th. gutem englischen Chlorkalk mit 5 Th. Wasser) unter Umrühren zugesetzt. Sehr rasch löst sich die Masse auf. Zur Vermeidung jeglicher Erwärmung wird noch reines gestossenes Eis eingeworfen und dann von geringen Mengen brauner Substanz, wahrscheinlich Beimengungen des rohen Oxychinolins, durch möglichst rasches Filtriren getrennt. Das Filtrat darf nur schwach gelblich gefärbt sein. Hier und da erwärmt es sich noch nach dem Filtriren von selbst und dann tritt Geruch nach Chlor auf. Einerlei ob diese Erscheinung eintritt oder nicht, scheidet sich nach kurzer Zeit ein rein weisses krystallinisches Calciumsalz ab, so dass die ganze Masse breiartig erstarrt. Nach 5—10 Minuten wird das Kalksalz filtrirt und mit Wasser gewaschen. Ein längeres Stehen ist der Ausbeute nicht zuträglich.

Um aus dem Kalksalz die freie Dicarbonsäure zu gewinnen, löst man am einfachsten dasselbe in warmer Natronlauge, fällt den Kalk durch Einleiten von Kohlensäure aus und säuert die kalte, alkalische, nicht zu verdünnte Lösung mit Schwefelsäure an. Bei längerem Stehen, rascher beim Reiben mit einem Glasstab, scheidet sich die Säure krystallinisch ab. Zur Reinigung wurde dieselbe mit Sodalösung aufgenommen und wieder in der Kälte mit Schwefelsäure ausgefällt. Die solchermaassen bereitete, im Vacuum getrocknete Säure verliert bei 130° kein Wasser und zeigt die Zusammensetzung $C_9H_9NO_6$.

Analyse: Ber. Procente: C 47.57, H 3.96, N 6.16.
Gef. » » 47.49, » 4.46, » 6.08.

Die Säure ist im kalten Wasser schwer, in heissem leicht löslich, geht aber beim längeren Kochen mit Wasser theilweise in die Lactonsäure über. Vollständig wird dieser Uebergang beim Kochen mit 10 pCt. Schwefelsäure. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und liefert mit ganz verdünnter Eisenchloridlösung eine citronengelbe Färbung. In Alkohol ist die Substanz auch beim Kochen sehr schwer, in Aether und Benzol gar nicht löslich.

Kalisalz. Wird die freie Dicarbonsäure in warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit Normalkalilauge versetzt, so sind genau 2 Aequivalente Kali nöthig, um alkalische Reaction zu erzeugen.

Titration: 0.2158 g brauchen 19.0 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge. Berechn.: 19.01 ccm.

Beim Abdampfen bleibt das Kalisalz als leicht löslicher Syrup zurück.

Silbersalz. Wird die mit 2 Aequivalenten Kali bereitete Lösung der Säure mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt, so

entsteht ein rein weisser, rasch krystallinisch werdender Niederschlag:

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_8Ag_2$.

Procente: Ag 48.75.

Gef. » » 48.22.

Das Salz löst sich in warmem Wasser, dabei tritt aber theilweise Zersetzung ein.

Ebenso wie mit Silbernitrat, giebt die Lösung des Kalisalzes der Pyridylglycerincarbonsäure Niederschläge mit Blei- und Kupfersalzen. Wir haben dieselben nicht weiter untersucht.

Behandlung der Dicarbonsäure mit salpetriger Säure. Wird 1 g Säure in 10 ccm Normalkalilauge gelöst, 0.4 g Natriumnitrit und unter guter Kühlung 15 ccm Normalsalzsäure zugefügt, so beginnt nach halbstündigem Stehen und besonders beim Reiben mit dem Glasstab, die Abscheidung der unveränderten Säure. Nach einer Stunde betrug ihre Menge 0.6 g.

Behandlung mit Hydroxylamin. Wird eine alkalische Lösung der Säure mit Hydroxylamin auf dem Wasserbad erwärmt und nach einiger Zeit in der Kälte mit Schwefelsäure angesäuert, so krystallisirt die Säure wieder unverändert.

II. *Pyridylglycerincarbonsäurelacton.*

Zur Darstellung des Lactons wird das bei der Oxydation des *p*-Oxychinolins erhaltene Calciumsalz mit einer dem angewandten Ausgangsmaterial gleichen Menge Wasser aufgeschlämmt und unter Erwärmen durch Zugabe von concentrirter Salzsäure gelöst. Dabei tritt in der Regel deutliche Kohlensäure- und Chlorentwicklung auf und nach einigem Stehen scheidet sich die Lactonsäure krystallinisch ab.

Die Ausbeute an diesem Product betrug 50—60 pCt. des angewandten Oxychinolins. Zur Reinigung wird die Säure unter Zugabe von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie enthält nach dem Trocknen im Vacuum kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_5$.

Procente: C 51.92, H 3.35, N 6.69.

Gef. » » 51.66, » 3.66, » 7.04.

Die Säure ist in heissem Wasser leicht löslich und diese Lösung neigt sehr zur Uebersättigung. Wird nach dem Erkalten durch Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation hervorgerufen, so fällt die Säure pulverförmig aus, während bei freiwilliger Krystallisation sich ziemlich grosse dünne Tafeln bilden. In heissem Alkohol löst sich die Säure schwerer als in Wasser, aber weit leichter, als die Dicarbonsäure; in Aether und Chloroform ganz wenig, gar nicht in Benzol und Ligroïn. Dagegen wird sie ziemlich leicht aufgenommen von heissem Eisessig.

Wird die Säure im Capillarrohr rasch erhitzt, so zersetzt sie sich unter Gasentwicklung und Braunfärbung etwa bei 210°. Doch waren die beobachteten Temperaturen ziemlich verschieden, so dass dies Verhalten zur Erkennung der Säure kaum angewendet werden kann. Beim Erhitzen über freier Flamme tritt starke Verkohlung und Kohlensäureentwicklung ein, daneben destillirt ein krystallinisch erstarrendes Oel, welches wir noch nicht genauer untersucht haben.

Die wässrige Lösung der Säure reagirt stark sauer. Mit ganz verdünnter Eisenchloridlösung entsteht eine citronengelbe Färbung.

Wird das Pyridylglycerincarbonsäurelacton, fein gepulvert, in der Kälte mit Kali versetzt, so ist gerade ein Aequivalent Kali nöthig, um alkalische Reaction zu erzeugen.

Titration: 0.1142 g brauchen kalt 5.6 ccm $^1/_{10}$ Norm. Kali. Berechnet für 1 Aeq. 5.5 ccm.

Diese alkalische Reaction verschwindet aber sehr bald schon in der Kälte, sofort in der Wärme und die warme Lösung erfordert nochmals ein Aequivalent Alkali, bis sie alkalisch reagirt. Sie enthält dann das Kalisalz der Dicarbonsäure und lässt diese beim vorsichtigen Ansäuern mit Schwefelsäure auskrystallisiren.

Ammoniaksalz. — Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, kann aber krystallisirt erhalten werden.

Das Calciumsalz fällt bei Zusatz von Chlorcalcium zur Lösung des Ammoniaksalzes als voluminöser, flockiger Niederschlag. Unter dem Mikroskop lassen sich büschelförmig vereinigte Nadeln erkennen, welche auch in kochendem Wasser kaum löslich sind.

Analyse: Ber. für $(C_9H_6NO_5)_2Ca$.

Procente: Ca 8.76.

Gef. » » 8.29.

Silbersalz. — Dasselbe kann direct aus der wässrigen Lösung der Lactonsäure durch Versetzen mit Silbernitrat gefällt werden. Es löst sich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in seidenglänzenden Nädelchen.

Analyse: Ber. für $C_9H_6NO_5Ag$.

Procente: Ag 34.17.

Gef. » » 34.17.

Das Kupfersalz fällt als pulveriger, in heissem Wasser schwer löslicher, blauweisser Niederschlag aus, wenn die wässrige Lösung der Säure mit Kupferacetat versetzt wird. Aus dem Ammoniaksalz können ferner das Zink-, Cadmium-, Quecksilber- und Bleisalz krystallisirt erhalten werden.

Oxydation der Lactonsäure zu Chinolinsäure. — Die Säure wird sowohl von alkoholischem Kaliumpermanganat als von Salpetersäure nur sehr schwer angegriffen. Wir haben die concentrirte wässrige Lösung von 1 Th. reiner Säure heiss mit einer Lösung

von 3 Th. Kaliumbichromat und 2 Th. Schwefelsäure versetzt, wobei stürmische Reaction stattfand. Nach kurzem Kochen wurde durch Alkohol noch vorhandene Chromsäure zerstört und mit Kali das Chromoxyd ausgefällt. Die farblose alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure beinahe neutralisirt und nach starkem Eindampfen mit Alkohol gefällt. Das Filtrat vom Kaliumsulfat ergab nach Verjagen des Alkohols beim Ansäuern und Stehen eine krystallinische Fällung von Chinolinsäure, welche durch ihr charakteristisches Verhalten beim Erhitzen (Kohlensäureentwicklung bei 190° und Schmelzen der entstandenen Nicotinsäure bei 224—226°) genügend identificirt ist.

Aethylester des Pyridylglycerincarbonsäurelactons. — Das salzsaure Salz des Esters wird leicht erhalten, wenn man die Säure mit der 10fachen Menge absoluten Alkohols übergiesst und Salzsäuregas einleitet. Vorübergehend tritt Lösung ein und dann scheidet sich eine weisse Krystallmasse ab. Sie wird filtrirt und in concentrirt wässriger Lösung mit kohlensaurem Natron zersetzt. Der Ester krystallisirt dann direct in rein weissen verfilzten Nädelchen aus. Dieselben sind in heissem Wasser sehr leicht löslich, können aber daraus umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_5$.

	Procente:	C 55.69,	H 4.64, N 5.90.
Gef.	»	» 55.45,	» 4.87, » 5.86.

Der Ester ist in kaltem Alkohol und Chloroform äusserst leicht, in Aether und Benzol etwas schwerer und in heissem Ligroïn ziemlich schwer löslich. Er schmilzt bei 135—136° (uncorr.) unter Gasentwicklung.

Der Methylester in analoger Weise bereitet krystallisirt aus Wasser in schön ausgebildeten Prismen und schmilzt bei 152° (uncorr.).

Acetylderivat der Lactonsäure. — Die Säure wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, es entsteht eine schwach gelbliche Lösung, aus der bei längerem Stehen das Acetylproduct auskrystallisirt. Am besten wird das Ganze in einer Schale im Vacuum über Natronkalk stehen gelassen, wobei das Essigsäureanhydrid verhältnissmässig rasch verdunstet. Die rückständige Krystallmasse ist fast reines Acetylderivat und wird am besten aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_9H_6NO_5C_2H_3O$.

	Procente:	C 52.58,	H 3.59, N 5.57.
Gef.	»	» 52.42,	» 3.38, » 5.43.

Das Acetylderivat schmilzt bei 177° (uncorr.). Es ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen dicken Nadeln. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer; sie

giebt mit verdünnter Eisenchloridlösung keine Färbung. Ebenso leicht wie in Wasser ist der Körper in Alkohol löslich. Dagegen wird er von Aether, Benzol und Chloroform viel schwieriger, von Ligroïn gar nicht aufgenommen.

III. Einwirkung von Ammoniak auf das Lacton der Pyridylglycerincarbonsäure.

Beim Erhitzen des Lactons mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 140° bleibt der Hauptheil unverändert. Wird dagegen 2 Stunden auf 150—160° erhitzt, so resultirt eine braune Flüssigkeit, welche beim Abdampfen einen krystallinisch erstarrenden Syrup, das Ammoniaksalz einer neuen Säure hinterlässt, welche beim Ansäuern mit Schwefelsäure sofort als gelatinöser, thonerdeartiger Niederschlag ausfällt, der nach einiger Zeit pulverig wird. Die Säure wird zur Reinigung aus heissem Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und dann als fast weisse papierähnliche, verfilzte Masse[1]) erhalten, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_9H_6N_2O_3$ zeigt.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2O_3$.

Procente: C 56.84, H 3.16, N 14.73.

Gef. » » 57.66, » 3.55, » 14.36.

Die Substanz färbt sich bei etwa 302° braun, schmilzt aber erst bei 321° (uncorr.) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Beim Erhitzen im Reagensrohr verkohlt ein Theil, daneben sublimirt ein neuer Körper, der sich in Alkali nicht mehr löst und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Er schmilzt dann bei 236—238°.

Die ursprüngliche Säure $C_9H_6N_2O_3$ ist in heissem Wasser schwer löslich; die Lösung reagirt sauer. Mit Eisenchlorid liefert sie auch in sehr starker Verdünnung eine gelbrothe Färbung.

IV. α-Acetopyridin-β-carbonsäure (α-Acetonicotinsäure),

$$(C_5H_3N)<\begin{matrix}COOH\\CO.CH_3\end{matrix}.$$

Aus dem Pyridylglycerincarbonsäurelacton wird diese Säure durch 2stündiges Erhitzen auf 140° mit der 5—6fachen Menge Wasser gewonnen. Beim Oeffnen der Röhren ist starker Druck vorhanden. Die braune Reactionsflüssigkeit wird eingedampft und erstarrt dann beim Abkühlen zu einer hellgelben krystallinischen Masse. Die reine Säure wird daraus am besten durch 3—4maliges Ausziehen mit der 50fachen Menge warmen Aethers gewonnen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt sie als rein weisser Krystallbrei, der zur vollständigen Reinigung noch aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt wird.

[1]) vergl. Bamberger und Kitschelt, diese Berichte 25, 1143.

Analyse [1]): Ber. für $C_8H_7NO_3$.

Procente: C 58.18, H 4.24, N 8.48.
Gef. » » 57.79, » 4.52, » 8.21.

Die Acetonicotinsäure schmilzt bei 127° (uncorr.). In heissem Wasser ist sie sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, zu Drusen vereinigten Nädelchen. Die wässrige Lösung neigt zur Uebersättigung. In warmem Alkohol, Aceton und Essigester ist die Substanz leicht löslich, schwerer in Aether. In Benzol, Ligroïn und Chloroform löst sich nur wenig.

Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Mit verdünntem Eisenchlorid giebt sie keine Färbung, ebensowenig mit fuchsinschwefliger Säure. Geringe Mengen Brom bringen schon eine gelbe Färbung hervor.

In wässriger Lösung braucht die Säure nach Zusatz von Phenolphtaleïn auch in der Wärme ein Aequivalent Alkali bis zum Eintritt alkalischer Reaction.

Titration: 0.2182 g Substanz brauchen 0.0550 g NaOH.
Für 1 Aeq. berechnet 0.0528 g NaOH.

Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und wird beim Abdampfen krystallisirt erhalten.

Das Ammoniaksalz wird als Syrup erhalten, der beim Reiben krystallinisch erstarrt. Es ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich. In der wässrigen Lösung erzeugt Silbernitrat einen weissen, bald sich grau färbenden, flockigen Niederschlag, der nach einigem Stehen krystallinisch wird. Quecksilberoxydulnitrat ruft ebenfalls eine weisse flockige Fällung hervor. Mit Kupfersulfat, Bleinitrat, Chlorcalcium entstehen keine Niederschläge.

Aethylester der Acetonicotinsäure. — Das salzsaure Salz dieses Esters wird beim Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure erhalten. Die klare Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen eine weisse Krystallmasse, die aus sehr wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NO_3Cl$.

Procente: Cl 15.28.
Gef. » » 14.85.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in weissen Tafeln vom Schmp. 133—134° (uncorr.). In Alkohol ist es leicht, schwerer in Aether, sehr schwer in Benzol löslich. Mit Wasser zersetzt es sich sofort und scheidet den ölförmigen freien Ester ab, der in Aether

[1]) Bei drei aufeinander folgenden Analysen, die im offenen Rohr ausgeführt wurden, blieb der gefundene Kohlenstoffgehalt stets bis um 1 pCt. hinter dem berechneten zurück, offenbar weil die Substanz sehr schwer verbrannte. Dieser Uebelstand verschwand, als sie mit Kupferoxyd fein vermischt analysirt wurde.

und sehr viel heissem Wasser leicht löslich ist, aber nicht weiter untersucht wurde.

Oximanhydrid der Acetonicotinsäure, $(C_5H_3N)\begin{matrix}CO.O.N\\ \\ C(CH_3)\end{matrix}$,

Lässt man die Lösung des Kalisalzes der Säure mit der berechneten Menge Hydroxylamin eine Stunde lang in der Kälte stehen, so beginnt die Ausscheidung des Anhydrides in langen verfilzten Nadeln. Rascher kommt man zum Ziele, wenn die Lösung der Säure in Wasser mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird. Schon nach wenigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei verfilzter Nädelchen, die aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_2$.

Procente: C 59.25, H 3.70, N 17.28.

Gef. » » 59.38, » 4.06, » 17.05.

Aus Alkohol wird der Körper in langen, dünnen, farblosen Nadeln erhalten, die bei 171° schmelzen, in Chloroform, Eisessig, Benzol in der Wärme leicht, in heissem Wasser schwer löslich sind, ebenso in heissem Ligroïn und Aether.

In concentrirter Salzsäure löst sich das Oximanhydrid in der Kälte, krystallisirt aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser sofort wieder aus. Durch nicht zu verdünntes Ammoniak und durch Alkalien tritt schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, langsame Lösung ein. Wird die alkalische Lösung mit verdünnter Essigsäure angesäuert, so fällt zunächst nichts aus. Nach langem Stehen oder sofort, wenn die Flüssigkeit kurze Zeit gekocht und dann gekühlt wird, scheidet sich das Anhydrid wieder ab. Wir nehmen an, dass in der alkalischen Lösung das Kalisalz der freien Oximsäure

$$(C_5H_3N)\begin{matrix}COOK\\ C(CH_3):NOH\end{matrix}$$

vorhanden ist.

Hydrazonanhydrid der Acetonicotinsäure,

$$(C_5H_3N)\begin{matrix}CO.N.C_6H_5\\ \\ C(CH_3):N\end{matrix}$$

beim Versetzen der heissen Säurelösung mit der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins tritt sofort eine gelbe Trübung auf. Nach einigen Sekunden beginnt noch in der Hitze die Ausscheidung eines hellgelben Oels, das beim Erkalten oder beim Reiben krystallinisch erstarrt und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein ist.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O$.

Procente: N 17.72.

Gef. » » 17.41.

Die Substanz schmilzt bei 121° (uncorr.). In heissem Wasser löst sie sich ziemlich schwer und kommt beim Erkalten in schönen farblosen Nädelchen heraus. Heisser Alkohol löst sehr leicht, die concentrirte Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem Brei verfilzter Nadeln. In kaltem Aether ziemlich leicht löslich, ebenso in Eisessig.

Gegen Alkalien ist das Hydrazonanhydrid viel beständiger als das Oximanhydrid. Selbst beim Kochen mit zehnprocentiger Natronlauge wird es nur langsam und unvollständig in die Säure übergeführt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe. Ebenso schon in der Kälte in concentrirter Salzsäure. Beim starken Verdünnen scheidet sie sich in drusenförmig vereinigten Nädelchen wieder aus. Auch nach dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure reducirt der Körper die Fehling'sche Lösung nicht.

Ueberführung der Acetonicotinsäure in Chinolinsäure. — In alkalischer Lösung wird die Säure von Kaliumpermanganat in der Kälte garnicht, in der Wärme nur sehr langsam angegriffen. Dagegen gelingt die Oxydation sehr leicht mit concentrirter Salpetersäure. Beim Kochen mit überschüssiger Säure findet anfangs heftige Einwirkung statt, die nach einer Viertelstunde beendigt ist. Nach dem Eindampfen erstarrt die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei von Chinolinsäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, die Kohlensäureentwicklung bei 290° und das Schmelzen der entstandenen Nicotinsäure bei 226° identificirt wurde.

V. *Einwirkung von Chlorkalk auf Acetyl-p-oxychinolin.*

Werden 3 g fein zerriebenes Acetyl-*p*-oxychinolin [1]) mit 5 ccm Wasser verrieben und in der Kälte 75 ccm Chlorkalklösung zugegeben, so tritt unter vorübergehender Violetfärbung fast vollständige Lösung ein. Von einigen ungelösten Flocken wird rasch abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich nach einigen Minuten reichliche Mengen eines Calciumsalzes ab, das nach dem Zersetzen mit Salzsäure das Lacton der Pyridylglycerincarbonsäure gab.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_5$.

Procente: N 6.69.
Gef. » » 6.45.

[1]) Skraup, Monatshefte für Chemie 3, 555.

290. Max von Recklinghausen: Ueber das neue Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° C.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Bekanntlich wird seit Kurzem ein von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt empfohlenes, unter Mitwirkung des Schott'schen Laboratoriums construirtes Glas-Quecksilberthermometer in den Handel gebracht, welches Temperaturen bis zu der erstaunlichen Höhe von 550° in der gewöhnlichen, für niedere Temperaturen üblichen Weise zu messen erlaubt. Die Möglichkeit, ein solches Instrument herzustellen, beruht einerseits auf der Verwendung einer vorzüglichen Glassorte (Jenaer Glas No. 59 III), andererseits auf der Siedepunkterhöhung des Quecksilbers durch Druck, welcher durch Einführen von comprimirter Kohlensäure in den oberen Theil des Thermometerrohres bewirkt ist.

Die Einführung dieses Instrumentes wird von allen Chemikern, welche sich mit Messung hochliegender Temperaturen beschäftigen, mit Freude begrüsst werden, und ich habe daher alsbald nach dem Bekanntwerden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer eine Anzahl von Versuchen angestellt, um zu sehen, in wieweit das Instrument sich für die Zwecke des chemischen Laboratoriums eignet.

Zunächst wurden an einer Reihe von Tagen Siedepunktsbestimmungen von Schwefel vorgenommen. Beim Destilliren im gewöhnlichen Fractionirkölbchen wurden folgende Werthe erhalten:

	Siedepunkt direct beobachtet	Siedepunkt corrigirt
4. Mai . . .	a) 425°	448°
» . . .	b) 424—426°	448
5. Mai . . .	425.5°	447
» . . .	a) 426—428°	448
» . . .	b) 425—427°	447

Die Versuche a) und b) wurden so vorgenommen, dass zwischen denselben eine Anzahl Siedepunktsbestimmungen anderer, hochsiedender Körper ausgeführt ward. Man ersieht, dass die Angaben des Instrumentes bei einer solchen Art des Operirens keine erhebliche Aenderung zeigen.

Andere Siedepunktsbestimmungen des Schwefels wurden so vorgenommen, dass der ganze Quecksilberfaden des Thermometers sich im Dampf befand; hierbei wurde der Schwefel in einer Glaskugel mit langem Halse, welcher als Luftkühler diente, unter Rückfluss gekocht. Die erhaltenen Zahlen liegen etwas höher als der wirkliche Siedepunkt des Schwefels nach den luftthermischen Messungen:

2. Mai . . . 450°; 451.5°
8. Mai . . . 450.5
9. Mai . . . 453; 452
10. Mai . . . 452.5; 452

Bei Siedepunktsbestimmungen wird es sich empfehlen, unmittelbar vor und nach Anstellung eines Versuches den Kochpunkt des Schwefels mit dem Thermometer genau unter den Bedingungen des Versuches zu bestimmen, und die etwa auftretende Abweichung vom wahren Siedepunkte (448°) durch eine Correctur zu berücksichtigen.

Ich habe mit dem Thermometer eine Anzahl Siedepunktsbestimmungen schwer flüchtiger Körper ausgeführt. Die Versuche wurden durch Destillationen im Fractionirkolben oder in einer Retorte ausgeführt; bei denjenigen Körpern, welche in einer Retorte untersucht werden mussten — weil sie wegen starker Sublimation selbst den weitesten Hals eines Fractionirkolbens verstopfen — wurden, da die Tuben der Retorten bei so hoher Temperatur meist abspringen, untubulirte Retorten benutzt und das Thermometer durch den Hals von vorn eingeführt.

Die Correctur wurde nach der Formel (Kohlrausch, Leitfaden für praktische Physik S. 68)

$$t = t_1 + 0.000156 \cdot a \cdot (t_1 - t_0)$$

vorgenommen; dabei ist

t_0 die mittlere Temperatur und
a die Länge des herausragenden Fadens,
t_1 der direct abgelesene Siedepunkt,
t der corrigirte Siedepunkt.

Die Zahl 0.000156 giebt den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers im Glase an.

	Beobachtete Siedepunkte	Corrigirte Siedepunkte	
Anthrachinon . .	371.5—373.5°	379—381°	Retorte
Reten	370—373	388—391	Fractionirkolben
»	371—373.5	388.5—391	»
Quecksilber . .	342—345	358.5—360	»
» . .	346.5—347	359—360	»
» . .	358.5	(Kugel mit langem Hals, Faden ganz im Dampf)	
Alizarin	417—420°	im Mittel 430°	Retorte
Anthrapurpurin .	435—437	» 462	»
Flavopurpurin .	435—437	» 459	»
Tetraoxyanthrachinon . . .	432—442	» 475	»

Es ist zu bemerken, dass die hydroxylirten Anthrachinone sich bei der Destillation theilweise zersetzen, dass aber, wenn die Destillation sehr schnell geleitet wird, trotzdem ziemlich constante Siedetemperaturen beobachtet werden. Die Zersetzung besteht in Bildung von Gasen unter Abscheidung von Kohle in der Retorte; das Uebergehende ist indessen ganz rein.

Mit Hülfe des neuen Thermometers habe ich Versuche über die Schwefelphosphorverbindungen begonnen, über deren Zusammensetzung trotz zahlreicher Untersuchungen noch immer grosse Verwirrung herrscht. So ist namentlich die Frage der Existenz eines Dreifach Schwefelphosphors in den letzten Jahren ebenso oft bejaht wie verneint worden.

Ich schmolz rothen Phosphor und Schwefel in den Verhältnissen:

$$P_2 + S_5, \qquad P_2 + S_3, \qquad P + S_2,$$

zusammen und unterwarf die Schmelzen der Destillation im Fractionirkolben mit weitem Halse. Gegen die Mündung des Destillationsrohres wurde ein heftiger Kohlensäurestrom geleitet, um Entzündung zu vermeiden, und die Destillate wurden mittels einer durchlochten Scheibe aus Asbestpappe, durch deren Oeffnung die destillirenden Tropfen fielen, in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefässe aufgefangen.

Die genannten Schwefelphosphore gehen innerhalb weniger Grade über. Während der Destillation steigt das Quecksilber langsam aufwärts, bei $P_2 + S_5$ zum Beispiel um 5°. Das hat seinen Grund darin, dass einerseits der Siedepunkt nicht völlig constant ist (bei $P_2 + S_5$ z. B. : 522.5°—525°), andererseits bei Versuchen in so hoher Temperatur die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens nicht constant wird, sondern stetig zunimmt.

Im folgenden als Beispiel die Beobachtungen während der Destillation eines grösseren Quantums der Mischung $P_2 + S_5$

Beobachteter Siedepunkt	Länge d. herausragenden Fadens	Temperatur	Correctur	Corrigirter Siedepunkt	
501°	311°	55°	+ 21.5°	522.5°	
503	303	65	+ 20	523	Mittel
504	297	62	+ 19.5	523.5	523.6°
505	295	65	+ 19	524	
506	291	70	+ 19	525	

Bei den anderen Mischungen erhielt ich die folgenden Zahlen: Die einzelnen Beobachtungen sind hierbei Durchschnittswerthe von je einer Beobachtungsreihe ähnlich der oben angeführten von $P_2 + S_5$.

Bei der Mischung $P_2 + S_3$.

Beobachteter Siedepunkt	Länge des herausragenden Fadens	Temperatur	Correctur	Corrigirter Siedepunkt
521°	336°	52°	+ 25°	546°
524.5	337.5	120	+ 21	545
526	336	134	+ 20	546
527	322	140	+ 19.5	546.5

Bei der Mischung $P + S_2$.

490	480	143	+ 26	516
493	478	150	+ 25	518
496	476	183	+ 23	519
498	376	147	+ 20	518

Ob diese ziemlich constant siedenden Substanzen wirklich chemische Individuen sind, hoffe ich durch eine eingehende Untersuchung derselben entscheiden zu können, mit welcher ich gegenwärtig beschäftigt bin. Vorläufig hat sich ergeben, dass dieselben, trotz ihres regelmässigen Verhaltens beim Sieden, dennoch keineswegs rein sind; so z. B. wies das Gemenge $P + S_2$ bei der Analyse ein Deficit von 3 pCt. — wahrscheinlich Sauerstoff — auf. Um Oxydation völlig auszuschliessen, habe ich neue Versuche begonnen, bei denen in einem besonderen Apparate jede Möglichkeit des Eindringens von Luft ausgeschlossen ist.

Für rohen Fünffach-Schwefelphosphor stimmt mein Versuch recht gut mit dem Ergebniss der lufthermometrischen Bestimmung von H. Goldschmidt, welcher die Zahl 518° fand und sich ebenfalls von der Constanz des Siedepunkts überzeugte.

Ich hoffe über weitere Ergebnisse bald berichten zu können.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

---

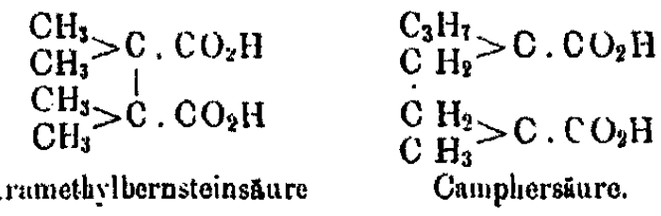
291. K. Auwers und H. Schnell: Zur Kenntniss der Camphersäure. I.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Einleitung.

Die Mittheilung der HHrn. Hans Rupe und Carl Maull »Ueber einige Derivate der Camphersäure« im 9. Hefte dieser »Berichte« (26, 1200) veranlasst uns, schon jetzt über eine noch nicht abgeschlossene Arbeit, mit der wir seit längerer Zeit beschäftigt sind, zu berichten, da sich unsere Versuche zum Theil in derselben Richtung bewegen wie die der genannten Herren.

Nachdem durch ziemlich umfangreiche Versuche im hiesigen Laboratorium festgestellt worden war, dass sich aliphatische Säuren nach dem 'Hell-Volhard-Zelinsky'schen Verfahren nur dann bromiren lassen, wenn sich mindestens ein Wasserstoffatom in α-Stellung zu einer Carboxylgruppe befindet, schien es von Interesse, dieses Verfahren auf die Camphersäure anzuwenden. Nach der V. Meyer-Ballò schen Formel, die neuerdings wieder in den Vordergrund getreten ist und von Bamberger[1]), Brühl[2]), Semmler[3]) u. A. vertheidigt wird, erscheint die Camphersäure als eine vollständig substituirte Bernsteinsäure, die etwa mit der Tetramethylbernsteinsäure in Parallele gesetzt werden kann:



Tetramethylbernsteinsäure

Camphersäure.

Da nun die Tetramethylbernsteinsäure von Brom und Phosphor nicht angegriffen wird[4]), so dürfte man von der Camphersäure nach der obigen Auffassung ein analoges Verhalten erwarten. Wir fanden jedoch, wie Rupe und Maull, dass dies nicht der Fall ist, diese Säure sich vielmehr nach dem genannten Verfahren mit Leichtigkeit bromiren lässt und dabei in das Wreden'sche[5]) Bromcamphersäureanhydrid übergeht.

Im Laufe unserer Arbeit bemerkten wir, dass diese Thatsache nicht neu ist, denn bereits vor uns hat R. Reyher[6]) im Laboratorium von J. Wislicenus eine ausführliche Untersuchung über die Bromirung der Camphersäure und ihres Anhydrids ausgeführt, bei der er zu dem gleichen Resultate gelangte.

Die Bromirung der Camphersäure verläuft indessen keineswegs sonderlich glatt, denn man erhält nach unseren Erfahrungen, die mit den Angaben Reyher's übereinstimmen. im Durchschnitt selbst bei gut verlaufenen Operationen nur etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute. Ein Theil der Camphersäure scheint eine tiefer gehende Zersetzung zu erfahren, wenigstens wurde von Reyher das Auftreten grösserer Mengen von Kohlensäure beobachtet.

Ein zweites Bromatom vermag die Camphersäure unter den angegebenen Bedingungen nicht aufzunehmen: selbst wenn man das bromirte Anhydrid andauernd mit einem starkem Ueberschuss von Brom

[1]) Diese Berichte 23, 218.
[2]) Diese Berichte 24, 3403, 3727; 25, 1788, 1796, 2087; 26, 284, 1097.
[3]) Diese Berichte 25, 3519.
[4]) Diese Berichte 23, 305. [5]) Ann. d. Chem. 163, 330.
[6]) Ueber die Bromirung des Camphersäureanhydrids und der Camphersäure und über die Oxydation der Camphersäure. Inaug.-Diss. Leipzig. 1891.

und rothem Phosphor auf dem Wasserbade erhitzt, erhält man es im Wesentlichen unverändert zurück.

Schon Wreden bemerkte, dass das Bromatom aus dem Bromcamphersäureanhydrid sehr leicht herausgenommen wird, mithin sehr reactionsfähig zu sein scheint. Auch Rupe und Maull geben an, dass das Bromatom eine bemerkenswerthe Beweglichkeit zeige und sich äusserst leicht, theilweise unter heftiger Reaction mit gewissen Basen umsetze.

Diese Reactionsfähigkeit des Bromatoms ist jedoch nur eine scheinbare; soweit unsere Beobachtungen bis jetzt reichen, verhält sich das Brom im Gegentheil den verschiedensten Agentien gegenüber sehr indifferent. Es ist vielmehr die Anhydridgruppe, welche das Bromcamphersäureanhydrid zu mannigfachen Reactionen befähigt, indem sie mit grosser Leichtigkeit die Elemente der verschiedensten Verbindungen addirt. Hierbei entstehen zunächst Derivate der Monobromcamphersäure, diese aber spalten sofort 1 Mol. Bromwasserstoff ab und gehen in Abkömmlinge der Camphansäure über, welche natürlich dieselbe Zusammensetzung besitzen wie die erwarteten Substitutionsproducte des Camphersäureanhydrids. Der Austritt des Bromatoms beruht also auf einer secundären Reaction.

Besonders deutlich tritt dies bei der von Rupe und Maull und ebenso von uns studirten Einwirkung basischer Körper auf das Bromanhydrid hervor. Wie die genannten Forscher in ihrer Notiz angeben, findet in den meisten Fällen eine mehr oder weniger heftige Reaction statt, und es scheint, als ob das Brom direct durch den basischen Rest ersetzt wird:

$$C_8H_{13}Br{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + 2NH_2R = C_8H_{13}(NHR){<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + NH_2R.HBr.$$

In Wirklichkeit verläuft indess die Reaction nach folgendem Schema:

$$C_8H_{13}Br{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + 2NH_2R = C_8H_{13}Br{<}\begin{matrix}CO.NHR\\COOH\end{matrix} + NH_2R.$$

$$C_8H_{13}Br{<}\begin{matrix}CONHR\\COOH\end{matrix} + NH_2R = C_8H_{13}O{<}\begin{matrix}CO.NHR\\CO\end{matrix} + NH_2R.HBr.$$

So ist der von Rupe und Maull aus Bromcamphersäureanhydrid und Anilin gewonnene Körper vom Schmelzpunkt 123°, den auch wir erhalten haben, nicht das Anilidocamphersäureanhydrid, $C_8H_{13}(NHC_6H_5){<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O$, sondern das Anilid der Camphansäure, $C_8H_{13}O{<}\begin{matrix}CO.NHC_6H_5\\CO\end{matrix}$, welches beim Kochen mit Natronlauge in das Monoanilid der Oxycamphersäure, $C_8H_{13}(OH){<}\begin{matrix}CONHC_6H_5\\COOH\end{matrix}$

übergeht, beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr dagegen Camphansäure liefert (Rupe und Maull):

$$C_8H_{13}O{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}.NHC_6H_5 + H_2O = C_8H_{13}O{<}\begin{matrix}COOH\\CO\end{matrix} + NH_2.C_6H_5.$$

Für die Richtigkeit der eben entwickelten Auffassung spricht erstens der Umstand, dass die vermeintlichen Amidoderivate der Camphersäure, welche bei der Behandlung der primären Reactionsproducte mit Natronlauge entstehen, nicht zweibasische, sondern einbasische Säuren sind, wie Titrirung und Salzbildung beweisen.

Weiter ergiebt sich die Natur der fraglichen Körper deutlich aus ihren verschiedenen Bildungsweisen. Durch Erhitzen von Bromcamphersäureanhydrid mit concentrirtem Ammoniak auf 150° erhielt Wreden [1]) eine bei 208° schmelzende Substanz, die er als Amidocamphersäureanhydrid betrachtet, während Beilstein [2]) sie in seinem Handbuch als Oxycamphersäureimid, $C_8H_{13}(OH){<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}NH$, aufführt. Dieser Körper bildet sich, wie wir gefunden haben, nicht nur mit grösster Leichtigkeit bei niederer Temperatur unter verschiedenen Bedingungen aus dem Bromanhydrid, sondern er entsteht auch quantitativ, wenn man Camphansäureäthylester mit concentrirtem wässrigem Ammoniak in der Kälte stehen lässt:

$$C_8H_{13}O{<}\begin{matrix}COOC_2H_5\\CO\end{matrix} + NH_3 = C_8H_{13}O{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}.NH_2 + C_2H_5OH,$$

die Verbindung ist also unzweifelhaft das Amid der Camphansäure.

Erhitzt man das Amid mit verdünntem Alkali, so erhält man Wreden's [3]) Amidocamphersäure, welche Beilstein [3]) richtig als Oxycampheraminsäure, $C_8H_{13}(OH){<}\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}$, aufgefasst hat.

Im Anschluss an diese Versuche wurde das Verhalten des Camphersäureanhydrids gegen Basen geprüft und völlig analog dem des gebromten Anhydrids gefunden. Auch diese Verbindung vereinigt sich, meist unter lebhafter Wärmeentwicklung, mit einem Molekül einer Base und geht in Campheraminsäure und deren Substitutionsproducte über:

$$C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + NH_2R = C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CONHR\\COOH\end{matrix}.$$

Dargestellt wurden auf diese Weise bis jetzt die Campheraminsäure selbst, sowie die einfach und die zweifach methylirte Campheraminsäure.

---

[1]) a. a. O. [2]) Handbuch, 2. Aufl. 1, 1105. [3]) a. a. O.

Wie die Einwirkung der basischen Körper auf das Bromcampher-säureanhydrid zunächst in einer Anlagerung besteht, so gilt dies auch für andere Substanzen, welche mit dem Bromanhydrid in Reaction zu treten vermögen. Kocht man z. B. die Verbindung mit Alkohol, so wird das Brom herausgenommen, es entsteht aber nicht durch directen Ersatz des Bromatoms Oxäthylcamphersäure, $C_8H_{13}(OC_2H_5)<^{CO_2H}_{CO_2H}$, sondern durch Addition von einem Molekül Alkohol und darauf folgende Abspaltung von Bromwasserstoff wird Camphansäureäthylester gebildet:

$$C_8H_{13}Br<^{CO}_{CO}>O + C_2H_5.OH = C_8H_{13}Br<^{COOC_2H_5}_{COOH}$$

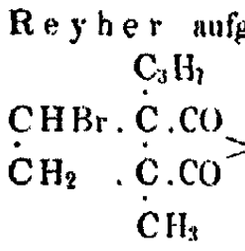
$$C_8H_{13}Br<^{COOC_2H_5}_{COOH} - HBr = C_8H_{13}O<^{COOC_2H_5}_{CO}$$

Auch die Umwandlung des Bromanhydrids in Camphansäure durch Kochen mit Wasser oder Alkalien erfolgt offenbar nach demselben Schema.

Kann keine Anlagerung an die Anhydridgruppe erfolgen, so kommt auch keine Reaction zu Stande, und das indifferente Verhalten des Bromatoms tritt zu Tage. So haben wir z. B. vergeblich versucht, das Bromatom durch die Cyangruppe zu ersetzen. Digerirt man das Bromanhydrid mit wässrigem Cyankalium, so wird Wasser addirt und Camphansäure gebildet, verwendet man alkoholisches Cyankalium, so entsteht der Camphansäureäthylester: in beiden Fällen findet die Addition des Lösungsmittels an die Anhydridgruppe leichter statt als die Einwirkung des Cyankaliums auf das Bromatom erfolgt. Schliesst man aber Lösungsmittel, die sich anlagern können, aus, erwärmt man z. B. eine Lösung von Bromcamphersäureanhydrid in Benzol mit fein gepulvertem Cyankalium oder Cyanquecksilber, so bleibt das Bromanhydrid unangegriffen. Selbst als wir schliesslich Aceton als Lösungsmittel anwandten, welches sowohl das Anhydrid wie das Quecksilbercyanid aufzulösen vermag, und die Flüssigkeit im Rohr erhitzten, trat die gewünschte Reaction nicht ein. Bei 160° wurde das Bromanhydrid gar nicht angegriffen, ebenso wenig bei 180°; bei 200° begann sich etwas Kohle abzuscheiden — Dauer des Erhitzens 4 Stunden — die Hauptmenge des Bromanhydrids wurde jedoch unverändert wiedergewonnen.

Aus den im Vorstehenden skizzirten Beobachtungen lassen sich zwar irgendwelche Beweise für oder gegen die Richtigkeit einer der zahlreichen bisher aufgestellten Camphersäureformeln nicht herleiten, doch spricht die Gesammtheit der Thatsachen unseres Erachtens nicht zu Gunsten der V. Meyer-Ballo'schen Formel. Die Thatsache, dass sich die Camphersäure nach dem Hell-Volhard-

Zelinsky'schen Verfahren bromiren lässt, widerspricht den bekannten Gesetzmässigkeiten. Freilich sind Tetramethylencarbonsäuren in dieser Beziehung, soviel uns bekannt, noch nicht untersucht worden, und man könnte annehmen, dass Wasserstoffatome im Tetramethylenring auch dann substituirbar sind, wenn sie sich nicht in α-Stellung zu einer Carboxylgruppe befinden. Man käme dann zu der von Reyher aufgestellten Formel des Bromcamphersäureanhydrids,



$>O$. Auffallend würde jedoch dann sein, dass das zweite Wasserstoffatom des Ringes sich nicht in gleicher Weise durch Brom ersetzen lässt. Gegen die Annahme eines Ersatzes des tertiären Wasserstoffatoms der Isopropylgruppe durch Brom spricht die Indifferenz des Bromatoms, denn das Halogen aliphatischer Säuren lässt sich im Allgemeinen bekanntlich sehr leicht durch die Cyangruppe und andere Reste ersetzen.

Die Discussion der übrigen Camphersäureformeln verschieben wir, bis eine Reihe weiterer Versuche zu Ende geführt ist.

Experimenteller Theil.

Campheraminsäure.

4 g fein gepulvertes Camphersäureanhydrid wurden mit überschüssigem starkem wässrigem Ammoniak übergossen. Unter mässiger Erwärmung und Gelbfärbung ging im Laufe weniger Minuten das Anhydrid in Lösung bis auf geringe Reste, welche abfiltrirt wurden. Nachdem durch freiwillige Verdunstung über Nacht der grösste Theil des Ammoniaks entfernt war, fiel auf Zusatz von Salzsäure die Campheraminsäure, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CONH_2\\CO_2H\end{matrix}$, als weisses, krystallinisches Pulver aus, welches unscharf bei etwa 156° — 157° schmolz. Zur Reinigung wurde die Säure in Soda gelöst, durch Salzsäure wieder ausgefällt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag alsdann bei 174° — 175° und änderte sich nicht, als die Säure aus einem heissen Gemisch von viel Chloroform und wenig Aceton umkrystallisirt wurde. Aus diesem Lösungsmittel erhält man die Säure in besonders hübschen, feinen, glänzenden Nadeln, die beim Trocknen auf dem Wasserbade ein porzellanartiges Aussehen annehmen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3$.

Procente: N 7.03.

Gef. » 7.36.

Titrirung: 0.1660 g Substanz verbrauchten 8.60 ccm $^1/_{10}$ n.-Kalilauge; statt ber. 8.34 ccm.

0.1435 g Substanz verbrauchten 7.30 ccm $^1/_{10}$ n.-Kalilauge; statt ber. 7.21 ccm.

In Benzol, Chloroform und Aether ist die Verbindung auch in der Hitze sehr wenig löslich, leicht dagegen in heissem Aceton, Alkohol und Wasser; aus letzterem Lösungsmittel scheidet sich die Säure leicht als ölige Emulsion aus, die jedoch rasch krystallinisch erstarrt.

Ausser Laurent[1]) haben kürzlich Claisen und Manasse[2]) die Campheraminsäure durch Erwärmen von Isonitrosocampher mit rauchender Salzsäure dargestellt. Ihre Angaben stimmen mit den unserigen überein, jedoch heben sie als auffallend hervor, dass die Säure gegen kochendes Alkali beständig sei. Ein derartiges Verhalten haben wir bei unserer Säure nicht beobachtet; ein völlig reines Präparat entwickelte vielmehr beim Kochen mit verdünnter Natronlauge sogleich Ammoniak und wurde langsam zersetzt.

Um einen Irrthum auszuschliessen, haben wir einige quantitative Versuche angestellt, indem wir gewogene Mengen der Säure mit Kalilauge kochten und das entwickelte Ammoniakgas in titrirter Salzsäure auffingen.

0.2740 g Säure entwickelten bei 2 stündigem Kochen mit 10 procentiger Kalilauge eine Quantität Ammoniak, welche 2.46 ccm $^1/_{10}$ n.-Salzsäure neutralisirte, statt ber. 13.77 ccm: es waren also 17.86 pCt. der Säure zersetzt worden.

0.1325 g Säure 2 Stunden mit 50 procentiger Kalilauge gekocht verbrauchten desgleichen 5.22 ccm $^1/_{10}$ n.-Salzsäure, statt ber. 6.66, entspr. einer Zersetzung von 78.41 pCt. der Säure. Nach einer weiteren Stunde Kochens waren im Ganzen 97.03 pCt. der Säure zersetzt, die Ammoniakentwicklung jedoch noch nicht beendet.

Camphermethylaminsäure.

Auf Zusatz von 6 g einer 33 procentigen Lösung von Methylamin zu 5 g Camphersäureanhydrid trat eine sehr starke Erwärmung ein, und das Anhydrid ging fast völlig in Lösung. Es wurde etwa das gleiche Volum Wasser zugesetzt, filtrirt und Salzsäure zugetropft. Das ausgeschiedene krystallinische Pulver löste sich bis auf einen kleinen Rückstand in Soda und wurde aus dem Filtrat abermals durch Salzsäure gefällt. Zur Reinigung wurde die Säure mit Aceton gekocht und allmählich soviel Wasser tropfenweise hinzugefügt, bis in der Hitze Alles klar gelöst war. Beim Erkalten schieden sich glasglänzende, allseitig gut ausgebildete, wasserhelle Prismen von rhombischem Habitus ab, die sogleich den constanten Schmelzpunkt 225° besassen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}NO_3$.

	Procente:	C 61.97,	H 8.92, N 6.57.
Gef.	»	» 62.00,	» 9.70, » 6.74.

[1]) Ann. d. Chem. 60, 326. [2]) Ann. d. Chem. 274, 78.

Titrirung: 0.0500 g Substanz verbrauchen 2.59 ccm, $^1/_{10}$ n.-Kalilauge, statt ber. 2.35 ccm.

Die Substanz ist mithin die einbasische Camphermethylaminsäure, $C_8H_{14}{<}^{CONHCH_3}_{CO_2H}$.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, löst sich ferner leicht in Alkohol, schwer in Essigester, fast gar nicht in Benzol, Ligroïn und wasserfreiem Aceton.

Gegen kochendes Wasser ist die Säure beständig, von heissem Alkali wird sie dagegen allmählich zerlegt.

Campherdimethylaminsäure.

4.4 g Camphersäureanhydrid wurden mit wenig Wasser angerührt und mit ca. 7 g einer 33procentigen Lösung von Dimethylamin vermischt. Unter mässiger Erwärmung löste sich das Anhydrid fast völlig auf. Die Säure wurde wie die vorher beschriebene ausgefällt, durch Lösen in Soda gereinigt und schliesslich aus siedendem Essigester umkrystallisirt. Lange, beiderseits zugespitzte, durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkt 186°—187°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{21}NO_3$.

Procente: C 63.45, H 9.25, N 6.18.
Gef. » » 63.16, » 9.56, » 6.57.

Titrirung: 0.1426 g Substanz verbrauchten 6.52 ccm, $^1/_{10}$ n.-Kalilauge, statt ber. 6.28 ccm.

Es liegt also die einbasische Dimethylcampheraminsäure, $C_8H_{13}{<}^{CON(CH_3)_2}_{CO_2H}$, vor.

Leicht löslich in kaltem Alkohol und heissem Essigester, sehr leicht in Chloroform, wenig in Benzol, fast unlöslich in Aether und Ligroïn.

In heissem Wasser löst sich die Substanz leicht auf, jedoch nicht ohne Zersetzung. Versucht man die Säure aus heissem Wasser umzukrystallisiren, so erhält man selbst bei kurzem Aufkochen ein über 200° schmelzendes Gemisch von Camphersäureanhydrid und Campherdimethylaminsäure. Nochmaliges Lösen in siedendem Wasser genügt, um dieses Gemisch in völlig reines Camphersäureanhydrid vom Schmelzpunkt 222° umzuwandeln. Es ist bezeichnend für die grosse Neigung der Camphersäure, Anhydrid zu bilden, dass bei der Zersetzung der Dimethylaminsäure in siedender wässriger Lösung das Anhydrid und nicht die freie Säure entsteht. Das Verlangen, in den Anhydridzustand überzugehen, ist bei der Camphersäure offenbar noch weit stärker entwickelt als bei der gleichfalls durch ein grosses Anhydrisirungsbestreben ausgezeichneten Tetramethylbernsteinsäure, denn deren Anhydrid wird durch kurzes Aufkochen mit Wasser völlig in die Säure verwandelt, während das Camphersäureanhydrid

mit auffallender Langsamkeit nur durch andauerndes Kochen mit Wasser hydratisirt wird.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich ferner ein sehr erheblicher Unterschied in der Beständigkeit der einzelnen Campheraminsäuren: während die Campheraminsäure selbst durch kochendes Wasser gar nicht angegriffen wird, ist die zweifach methylirte Säure so empfindlich, dass sie fast momentan beim Kochen zersetzt wird.

Bromcamphersäureanhydrid.

Den ausführlichen Angaben Reyher's über die Darstellung dieses Körpers haben wir kaum etwas hinzuzufügen. Auch wir beobachteten, dass völlig reines Bromcamphersäureanhydrid in Aether sehr wenig löslich ist, dass jedoch Beimengungen von Campher säureanhydrid die Löslichkeit sehr erhöhen. Man muss deshalb für möglichst vollständige Bromirung Sorge tragen, da man sonst bei der Reinigung des Reactionsproductes mit Aether grosse Verluste erleidet und schlechte Ausbeuten an bromirtem Anhydrid erhält.

Den Schmelzpunkt der aus Chloroform umkrystallisirten Verbindung fanden wir bei 215.5°—216°; Reyher giebt 214°, Wreden 215° an.

In kaltem Wasser ist das Bromanhydrid völlig unlöslich, und wird auch bei sehr langem Stehen mit Wasser von diesem nicht angegriffen, ebenso wenig von kalter Sodalösung. Lässt man Bromcamphersäureanhydrid 1—2 Tage mit verdünnter Natronlauge stehen, so wird es in Camphansäure übergeführt. Kochen mit Natronlauge bewirkt diese Umwandlung sofort, während siedendes Wasser nur allmählich das gebromte Anhydrid in Camphansäure verwandelt.

Die Camphansäure krystallisirt man nach unseren Erfahrungen am besten aus siedendem Benzol um; man erhält dann sofort völlig reine Krystalle, die bei 201° schmelzen. Wreden fand denselben Schmelzpunkt, Woringer[1]) giebt 200° an, Reyher 199°.

Uebergiesst man Camphansäure (0.5 g) mit rauchender Bromwasserstoffsäure (1 ccm), so erhält man eine klare Lösung, aus der sich auch nach längerem Stehen beim Verdunsten unveränderte Camphansäure abscheidet. Die Lactonbindung der Camphansäure wird also durch Bromwasserstoff nicht gesprengt.

Ebenso wenig vermag Ammoniak die Lactonbindung zu lösen, denn lässt man Camphansäure mit starkem wässerigen Ammoniak stehen, so erhält man nach vorsichtigem Ansäuern nicht Amidocamphersäure, sondern die Camphansäure zurück.

Camphansäureäthylester.

Den Ester der Camphansäure erhielt Wreden einerseits durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure,

[1]) Ann. d. Chem. 227, 4.

andrerseits durch Erhitzen von Bromcamphersäureanhydrid mit Alkohol im Rohr auf 150°.

Wendet man reinen Alkohol bei dieser letzteren Reaction an, so ist es allerdings vortheilhaft, bei der angegebenen hohen Temperatur zu arbeiten, denn durch blosses Kochen mit Alkohol auf dem Wasserbade wird das Bromcamphersäureanhydrid nur sehr langsam angegriffen; bei einem Versuch, der etwa 8 Stunden dauerte, wurden die angewandten 4 g Anhydrid fast quantitativ wiedergewonnen. Auch im Rohr bei 100° ist die Einwirkung des Alkohols eine träge, da nach 10stündigem Erhitzen gleichfalls ein grosser Theil des Bromanhydrids unverändert war.

Ganz anders verläuft dagegen der Versuch, wenn man zur alkoholischen Lösung des Bromcamphersäureanhydrids etwas Cyankalium und Wasser giebt. Zweistündige Digestion auf dem Wasserbade genügte in diesem Falle, um 17 g Bromkörper glatt in Camphanester zu verwandeln. Es dürfte dies wohl die bequemste Methode zur Darstellung des Esters sein. Zur Reinigung destillirt man den Alkohol ab, behandelt die rückständige weisse Krystallmasse mit Wasser, die den Camphansäureester ungelöst lässt, und destillirt diesen über. Der Ester ist dann völlig rein; eine Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O_4$.

Procente: C 63.72. H 7.97.

Gef. » » 63.28, » 8.12.

Besonders schön krystallisirt erhält man den Ester aus siedendem Ligroïn, aus dem er sich in dünnen, flachen, glänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 62° ausscheidet. Wreden giebt 63° als Schmelzpunkt an, v. Rudzinski-Rudno[1]) 58°; letzterer stellte den Ester aus Camphansäure, Alkohol und Schwefelsäure dar. Der Siedepunkt liegt nach unseren Beobachtungen bei 195°—196° unter gewöhnlichem Druck.

Durch alkoholisches Kali wird der Ester schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch verseift.

Camphansäureamid.

Durch Erhitzen von Bromcamphersäureanhydrid mit starker Ammoniakflüssigkeit im Rohr auf 150° erhielt Wreden in einer Ausbeute von 53 pCt. der Theorie das sogenannte Amidocamphersäureanhydrid vom Schmelzpunkt 208°.

Zweckmässiger arbeitet man bei niederer Temperatur. Uebergiesst man gepulvertes Bromcamphersäureanhydrid mit starkem Ammoniak, so erfolgt anscheinend keine Reaction, da sich keine Erwärmung be-

[1]) Untersuchungen über die Constitution der Camphansäure. Inaugural-Dissertation. Würzburg, 1879.

merkbar macht. Lässt man aber das Gemisch stehen, so verwandelt sich das Pulver allmählich in ein Haufwerk derber, glänzender Prismen, welche aus dem Amidokörper bestehen. Die Umwandlung nimmt je nach der verarbeiteten Menge und der Stärke des Ammoniaks einen oder mehrere Tage in Anspruch. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigt die Verbindung den richtigen Schmelzpunkt 208°. Ausbeute nahezu quantitativ.

Schneller und in gleich guter Ausbeute gewinnt man die Substanz, wenn man in eine Lösung des Bromcamphersäureanhydrids in siedendem Chloroform auf dem Wasserbade einen Strom von trockenem Ammoniakgas einleitet. Es beginnt sofort die Ausscheidung von Brommonium, die nach 1—2 Stunden beendigt ist. Man filtrirt, verjagt das Chloroform und krystallisirt den Rückstand einmal aus kochendem Wasser um. Schmelzpunkt 208°.

v. Rudzinski-Rudno[1]) hat vergeblich versucht, den Camphansäureäthylester in das Amid der Camphansäure zu verwandeln, indem er den Ester mit alkoholischem Ammoniak erst bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 100°, bezw. 130°, bezw. 150° behandelte. Er erhielt stets den unveränderten Ester wieder.

Sehr leicht und quantitativ erfolgt dagegen die Umwandlung, wenn man den Ester mit starkem wässrigen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Der pulverförmige Ester verwandelt sich ziemlich rasch in ein weisses Krystallpulver, das nur mit Wasser gewaschen bereits bei 208° schmilzt.

Ein Vergleich der auf diesen verschiedenen Wegen erhaltenen Producte ergab deren Identität, auch stimmen unsere Beobachtungen über die Eigenschaften des Körpers mit den Angaben Wreden's gut überein. Ueberdies wurde die Zusammensetzung unseres Körpers noch durch eine Stickstoffbestimmung controlirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}NO_3$.

Procente: N 7.11.

Gef. » » 7.37.

Aus der letzterwähnten Bildungsweise ergiebt sich, dass der Körper nicht das Anhydrid einer Amidocamphersäure, sondern das Amid der Camphansäure, $C_8H_{13}O{<}\begin{matrix}CONH_2\\CO\end{matrix}$, ist. Im Einklang mit dieser Auffassung stehen die Angaben von Wreden, dass die Verbindung durch Salpetrigsäureanhydrid, starke Alkalien und starke Säuren in Camphansäure verwandelt wird.

Aus heissem Wasser scheidet sich das Amid in langen, farnkrautähnlich verästelten, derben Nadeln ab. Die wässrige Lösung reagirt

[1]) a. a. O., S. 12.

neutral: selbst bei 150° soll nach Wreden Wasser ohne Einwirkung auf den Körper sein.

Leicht löslich in Alkohol, heissem Benzol und Chloroform, wenig löslich in siedendem Aether, unlöslich in Ligroïn.

Oxycampheraminsäure.

Durch kurzes Kochen mit 10procentiger Kalilauge wird das Amid in Wreden's Amidocamphersäure, d. h. in Oxycampheraminsäure übergeführt:

$$C_8H_{13}O{<}\begin{matrix}CONH_2\\CO\end{matrix} + H_2O = C_8H_{13}(OH){<}\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}.$$

Aus der alkalischen Flüssigkeit wird die Säure durch Salzsäure gefällt, durch Auflösen in Soda gereinigt, und dann aus heissem Wasser oder siedendem Essigester umkrystallisirt. Aus ersterem Lösungsmittel gewinnt man die Verbindung in Krystallen, die dem Amid sehr ähnlich, nur derber ausgebildet sind, aus letzterem in glänzenden, flächenreichen Prismen.

Als Schmelzpunkt giebt Wreden 160° an, unsere Präparate schmolzen auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei langsamem Erhitzen bei 155°—156°, der Schmelzpunkt war nie ganz scharf und ziemlich abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Es ist dies ganz erklärlich, da die Substanz schon vor ihrem Schmelzpunkt Wasser abgiebt und in ihr Lacton, das Camphansäureamid, übergeht. Auch beim Eindampfen einer wässrigen Lösung der Säure wird dieselbe vollständig in das Lacton zurückverwandelt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_4$.

Procente: N 6.52.

Gef. » » 6.67.

Titrirung: 0.0970 g Substanz verbrauchten 4.30 ccm $^1/_{10}$ n.-Kalilauge, statt ber. 4.51 ccm.

Die Titrirung beweist das Vorliegen einer einbasischen Säure. Dasselbe ergiebt sich aus Wreden's Analyse des Kalksalzes der Säure, welches nach der Formel $\left(C_{10}H_{13}(OH){<}\begin{matrix}CONH_2\\COO\end{matrix}\right)_2Ca + 2\,aq.$ zusammengesetzt ist.

Die Säure ist leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer in heissem Aether, Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton, unlöslich in Ligroïn.

Camphansäuremethylamid.

Fügt man zu fein gepulvertem Bromcamphersäureanhydrid (1 Mol.), das mit etwas Wasser angeschlemmt ist, eine 30procentige Lösung von Methylamin (2 Mol.), so findet im Gegensatz zu der trägen Einwirkung des Ammoniaks eine sehr lebhafte Reaction statt. Unter

starker Erwärmung tritt für einen Augenblick nahezu völlige Lösung ein, gleich darauf beginnt die Abscheidung weisser Krystallnadeln und in wenigen Augenblicken ist das Ganze zu einem festen Kuchen erstarrt und die Reaction beendigt. Nach dem Erkalten schüttelt man die fein zerriebene Krystallmasse mit kaltem Wasser. Dabei löst sich der neu gebildete Körper auf, während etwas unangegriffenes Bromanhydrid ungelöst zurückbleibt. Das wässrige Filtrat dampft man auf dem Wasserbade ein, bis sich feine Nadeln auszuscheiden beginnen. Lässt man dann erkalten, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit häufig centimeterlangen, glänzenden, sternförmig verwachsenen, dünnen Prismen. Falls dieselben noch bromhaltig sein sollten, werden sie noch einmal in der gleichen Weise behandelt. Auch aus siedendem Ligroïn lässt sich der Körper leicht umkrystallisiren. Schmelzpunkt: 133°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}NO_3$.

Procente: C 62.56, H 8.06, N 6.63.

Gef. » » 62.27, » 8.67, » 7.00.

Nach Analogie der Einwirkung des Ammoniaks auf Bromcampfersäureanhydrid darf die Verbindung als das Methylamid der Camphansäure, $C_8H_{15}O\begin{cases}\text{CONHCH}_3\\ \text{CO}\end{cases}$, betrachtet werden.

Obwohl der Körper erst bei 133° schmilzt, fliesst er doch, auch in ganz reinem Zustand, mit Wasser gekocht, zu einem Oel zusammen, ohne im Uebrigen angegriffen zu werden. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Schon in kaltem Wasser ist die Substanz ziemlich leicht löslich, sehr leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Ligroïns, welches sie auch in der Hitze nur mässig leicht aufnimmt. Im Dampf von Benzol oder Chloroform zerfliesst der Körper sofort.

Oxycamphermethylaminsäure.

Erhitzt man das Methylamid kurze Zeit — etwa 3 Minuten — mit 10procentiger Kalilauge zum Sieden, so wird es in die zugehörige Oxycamphermethylaminsäure, $C_8H_{13}(OH)\begin{cases}\text{CONHCH}_3\\ \text{COOH}\end{cases}$, verwandelt, die man analog wie die übrigen Säuren isolirt und reinigt.

Aus heissem Wasser erhält man sie in feinen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, die, wie die Oxycampheraminsäure, bei langsamem Erhitzen unscharf bei 156° schmelzen und dabei unter Wasserabspaltung in das Lacton vom Schmelzpunkt 133° übergehen. Das Lacton lässt sich auch durch Eindampfen der wässrigen Lösung der Säure gewinnen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}NO_4$.

Procente: C 57.65, H 8.30, N 6.11.

Gef. » » 58.22, » 8.93, » 6.19.

Titrirung: 0.1135 g Substanz verbrauchten 4.92 ccm $^1/_{10}$ n.-Kalilauge, statt ber. für einbasische Säure 4.95 ccm.

In heissem Wasser leicht löslich, mässig in heissem Essigester und in Aether. Aus einer heissen Lösung in Essigester wird die Säure durch Ligroïn in hübschen, derben Prismen gefällt, die gleichfalls bei 155° schmelzen.

Camphansäureanilid.

Versetzt man eine Lösung von 1 Mol. Bromcamphersäureanhydrid in siedendem Chloroform mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin, so beginnt alsbald die Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin.

Man digerirt auf dem Wasserbade, bis sich keine Krystalle mehr abscheiden, filtrirt, dampft zur Trockne, verreibt den etwas zähen Rückstand mit verdünnter Salzsäure, um das überschüssige Anilin zu entfernen und krystallisirt die zurückbleibende Krystallmasse aus heissem Alkohol um. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmelzen die perlmutterglänzenden Blättchen constant bei 126°; Rupe und Maull fanden 123°.

Der Körper ist das Anilid der Camphansäure,

$$C_8H_{13}O{<}\begin{matrix}CONHC_6H_5\\COOH\end{matrix}.$$

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}NO_3$.

Procente: N 5.13.

Gef. » » 5.27.

In Wasser ist das Anilid unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper farblos auf; Zusatz von etwas Natriumnitrit ruft beim Erwärmen eine gelbrothe Färbung hervor.

Von Essigsäureanhydrid wird die Substanz bei Wasserbadtemperatur nicht verändert.

Oxycampheranilsäure.

Zur Umwandlung des Anilids in die Oxysäure löst man es in Alkohol auf, versetzt mit überschüssiger Kalilauge (z. B. auf 9 g Anilid 30 ccm Alkohol und 18 g 30procentige wässrige Kalilauge) und erwärmt auf dem Wasserbade, bis eine Probe der Flüssigkeit nach dem Verjagen des Alkohols einen in Wasser löslichen Rückstand hinterlässt. Dampft man darauf den Alkohol ab, so scheidet sich schliesslich ein schweres Oel und wenig feste Substanz ab. Auf Zusatz von Wasser erfolgt klare Lösung, aus der durch Salzsäure die Säure anfangs etwas harzig, bald körnig-krystallinisch ausgefällt wird. Zur

Reinigung löst man die Säure in Soda und fällt nochmals aus. Die Säure schmilzt dann meist bei 150°, manchmal 1° höher und ist für weitere Verarbeitung rein genug. Zur Analyse wurde sie aus siedendem Benzol umkrystallisirt: derbe, rosettförmig verwachsene Prismen vom Schmp. 151°. Nach Rupe und Maull 154°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{21}NO_4$.

Procente: N 4.81.

Gef. » » 4.78.

Titrirung: 0.1808 g Substanz verbrauchten in der Kälte 6.29 ccm $^1/_{10}$ n.-KOH; statt ber. 6.21 ccm.

0.1639 g Substanz verbrauchten in der Kälte 5.51 ccm $^1/_{10}$ n.-KOH; statt ber. 5.63 ccm.

Die Substanz ist also nicht eine zweibasische Anilidocampher-säure, sondern eine einbasische Oxycampheranilsäure.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester und Aceton, schwer in heissem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Wie die anderen Derivate der Oxycamphersäure, spaltet auch die Anilsäure sehr leicht Wasser ab und liefert das Anilid der Camphansäure. Dies geschieht beim Schmelzen der Substanz, oder wenn man sie mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Auch beim Eindunsten einer benzolischen Lösung der Säure auf dem Wasserbade erhält man einen Rückstand, der zum grössten Theil aus Camphansäureanilid (125°) besteht.

Daneben erleidet die Säure jedoch noch eine andere Veränderung. Erwärmt man eine Benzollösung der Substanz etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, so scheiden sich beim Erkalten zunächst weisse Krystalle aus, die bei 234° schmelzen. Wir haben diesen Körper bis jetzt nur in sehr geringen Mengen erhalten und noch nicht näher untersuchen können. Die Substanz besitzt Säurecharakter, denn sie löst sich glatt in Soda auf.

Bei häufig wiederholtem Umkrystallisiren der Anilsäure aus Benzol bemerkt man ein steiges langsames Ansteigen des Schmelzpunktes, das wohl gleichfalls auf die Bildung kleiner Mengen der hochschmelzenden Substanz zurückzuführen ist.

Camphansäurephenylhydrazid.

Das Phenylhydrazid der Camphansäure gewinnt man aus dem Bromcamphersäureanhydrid genau in analoger Weise wie das Anilid. Es bildet weisse, seideglänzende Nadeln, die constant bei 193° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_2O_3$.

Procente: C 66.67, H 6.94, N 9.72.

Gef. » » 66.62, » 7.32, » 10.06.

Mässig löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform und Aceton, wenig in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Verreibt man eine Probe des Hydrazids mit Alkohol, so entsteht auf Zusatz von einigen Tropfen schwacher Natronlauge eine klare gelbe Lösung, aus der sich auf Zusatz von Wasser das Hydrazid unverändert wieder abscheidet; Essigsäure vervollständigt die Fällung.

Die zugehörige Säure haben wir noch nicht in völlig reinem Zustand erhalten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

292. C. Willgerodt: Ueber *o*-Chlorjodoso- und *o*-Chlorjodobenzol.

(Eingegangen am 12. Juni.)

I. *o-Chlorjodosobenzol und Derivate desselben.*

1. *o*-Chlorphenyljodidchlorid, $C_6H_4Cl\,(JCl_2)$.

Leitet man in eine geeignete, bei Sommertemperatur durch eine Kältemischung gekühlte Lösung des *o*-Chlorjodbenzols Chlorgas, so fällt aus derselben nach einiger Zeit das Jodidchlorid aus. Diese Verbindung repräsentirt ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das sich schon bei einer Temperatur von 95—98° unter heftiger Gasentwicklung zersetzt. Ist die Substanz Luft und Licht ausgesetzt, so verändert sie sich, was an der Wandlung ihrer Farbe und an dem Fallen des Zersetzungspunktes zu erkennen ist; dieselbe kann somit nicht als Präparat aufbewahrt werden. In Chloroform, Aether und Benzol ist das *o*-Chlorphenyljodidchlorid schon in der Kälte löslich, schwieriger löst es sich in Eisessig und Petroläther; durch kochenden Eisessig wird es vollständig in Chlorjodbenzol und Chlor umgesetzt; aus kochendem Petroläther dagegen scheidet es sich in Form kleiner, weissgelber Kryställchen aus.

Beim Titriren des durch vorstehendes Jodidchlorid aus Jodkalium ausgeschiedenen Jodes mit unterschwefligsaurem Natrium wurden 22.5 statt 22.99 pCt. Chlor gefunden.

2. *o*-Chlorjodosobenzol, $C_6H_4Cl(JO)$.

Fein gepulvertes *o*-Chlorphenyljodidchlorid setzt sich mit verdünnter Natronlauge binnen einer ½ Stunde vollständig um, wenn man das Reactionsgemisch von Zeit zu Zeit umschüttelt.

Aus der von der Jodosoverbindung abfiltrirten Mutterlauge wird durch Versetzen mit conc. Salzsäure ein starker Niederschlag von Chlorphenyljodidchlorid erhalten, das nicht nur aus dem entsprechenden Jodoso- sondern auch aus Jodobenzol regenerirt wird.

Dass die Jodosoverbindungen, wenn sie auf dem von mir bekannt gegebenen Wege dargestellt werden, fast immer geringe Mengen von den

zu ihnen gehörenden Jodokörpern enthalten, lässt sich in der Weise beweisen, dass man sie in der Kälte mit Eisessig behandelt, wobei die schwerer löslichen Jodoverbindungen weisslich gefärbt zurückbleiben. Das Entstehen der Jodoverbindungen neben den Jodosoverbindungen ist sehr wahrscheinlich durch das Vorhandensein des unterchlorigsauren Natrons zu erklären.

Vorstehende Ansicht wird durch folgenden Versuch gestützt: Behandelt man gewöhnliches Phenyljodidchlorid mit einer abgewogenen Menge Borax (1 Mol. auf 1 Mol.), so erhält man nicht pyroborsaures Jodosobenzol, sondern Jodosobenzol; lässt man dieses in Gegenwart seiner Mutterlauge ungefähr 2 Monate stehen, so geht es nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur in Jodobenzol über und es ist schliesslich keine Spur von Jodosobenzol mehr nachzuweisen.

Frisch bereitetes, noch feuchtes *o*-Chlorjodosobenzol löst sich bei gewöhnlicher Temperatur etwas in Wasser auf, so dass das vollständige Auswaschen desselben mit Wasser stets mit einem Verluste verknüpft ist. Die an der Luft getrocknete Verbindung stellt ein weissgelbes Pulver dar, das aus keinem Lösungsmittel umkrystallisirt und gereinigt werden kann.

In Chloroform, Aether, Petroläther und Benzol ist das Chlorjodosobenzol unlöslich oder doch äusserst schwierig löslich; aus kochendem Alkohol krystallisirt nach dem Lösen der Base Chlorjodobenzol aus. Eisessig löst das Chlorjodosobenzol mit der grössten Leichtigkeit in der Kälte auf, führt dasselbe aber in das Acetat über. Das *o*-Chlorjodosobenzol explodirt schon bei 83—85° ohne Knall. Bei dieser Explosion bildet sich ein Oel und ein fester, weissgelber Körper, den ich selbst zu untersuchen gedenke.

Bei der Titration des an der Luft getrockneten Chlorjodosobenzols wurden 5.84, bei der Titration desjenigen Productes, das überdies noch mit Chloroform gereinigt worden war, dagegen 6.64 statt 6.28 pCt. O gefunden.

3. *o*-Chlorphenyljodacetat, $C_6H_4Cl(.J:(O_2C_2H_3)_2)$.

Diese Verbindung entsteht durch Auflösen des *o*-Chlorjodosobenzols in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur; sie krystallisirt in farblosen durchsichtigen Säulen, mit wohlausgebildeten Endflächen oder in kleinen flächenreichen messbaren Krystallen. Bei 125° beginnen dieselben weich zu werden, sie schmelzen aber erst vollständig ohne die geringste Zersetzung bei 140°.

Bei der Titration vorstehenden Salzes wurden 4.63 statt 4.49 pCt. Sauerstoff gefunden.

4. *o*-Chlorphenyljodchromat, $C_6H_4Cl(.J:O_4Cr)$.

Das einfach chromsaure *o*-Chlorjodosobenzol in ein braunrothes Pulver, das bei 56—57° mit schwachem Knall explodirt; in heissem

Wasser löst es sich mit gelber Farbe, ähnlich wie die Chromsäure auf. Um diese Substanz darzustellen, löse man essigsaures Chlorjodosobenzol in Eisessig auf und versetze eine solche Lösung mit einer Eisessigchromsäurelösung. Der entstehende Niederschlag ist zu filtriren, mit Eisessig auszuwaschen und abzusaugen.

Bei der Titration des Chromates wurden 10.94 statt 11.28 pCt. Sauerstoff gefunden.

II. *o-Chlorjodobenzol*, $C_6H_4Cl(JO_2)$.

Kocht man *o*-Chlorjodosobenzol mit Wasser, so destillirt schon nach kurzer Zeit *o*-Chlorjodbenzol über, während das Chlorjodobenzol in Lösung geht; filtrirt man die kochend heisse Lösung desselben durch ein mit Wasser angenässtes Filter, so krystallisirt es in kleinen weissen Nadeln aus, die bei 203° mit starkem Knall explodiren.

Das *o*-Chlorjodobenzol kann aus Wasser, Alkohol und Eisessig umkrystallisirt werden. Chloroform, Aether, Petroläther und Benzol eignen sich nicht als Lösungsmittel für diese Substanz.

Beim Titriren des *o*-Chlorjodobenzols wurden 12.06 statt 11.83 Procent Sauerstoff gefunden.

Hochinteressant ist es, dass auch eine kalte Eisessiglösung von *o*-Chlorjodobenzol gerade so wie das gewöhnliche Jodobenzol, mit einer Eisessigchromsäurelösung versetzt, ein gelbes Chromat liefert. Da sich bei der Bildung der Chromate kein Sauerstoff zu entwickeln scheint, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sie durch doppelte Umsetzung der auf einander reagirenden Körper ohne Reduction der Jodoverbindungen entstehen. Leider ist es bei der jetzt herrschenden Sommertemperatur nicht möglich, die verschiedenartigen Chromate, die zu existiren scheinen, genauer zu untersuchen, da sie sich ziemlich rasch zersetzen; ein genaueres Studium derselben behalte ich mir auf später vor.

Freiburg i. B., den 11. Juni 1893.

293. Flawian Flawitzky: Die Principien der Theorie der chemischen Formen und einige Voraussagungen derselben.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kasan.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Der von mir abgeleitete Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente[1]) führt zu einem neuen Entwicklungsstadium der Lehre von der Werthigkeit der

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1892, N. F. B. 46, S. 57 — 85. Annales de Chim. et de Phys. 6 sér., t. 25, p. 5—57.

Elemente. Zum Unterschiede von den Theorien der constanten und veränderlichen Werthigkeit schlage ich vor, sie die neue Theorie der chemischen Formen zu nennen. Auf Grund dieser neuen Theorie wird die Zusammensetzung aller Verbindungen — die sogenannten molecularen mit eingeschlossen — abgeleitet aus den Formen der höchsten salzbildenden Oxyde, welche die Werthigkeit der Elemente durch Zahlen bestimmen, die zu gleicher Zeit die der Gruppenrechnung im periodischen System der Elemente sind. Von diesem Grundsatze ausgehend, erhalten wir für jede Gruppe der Elemente, deren Werthigkeit n ist, n + 1 Grundformen $R^n(OH)_n$, $R^nH(OH)_{n-1}$, $R^nH_2(OH)_{n-2}$, ... $R^nH_{n-1}(OH)$, R^nH_n.

Entsprechend der Ableitung aller dieser Formen von der ersten, welche ich die Orthoform nenne, bezeichne ich die übrigen

$R^nH(OH)_{n-1}$ . . . Monohydrorthoform,
$R^nH_2(OH)_{n-2}$ . . . Dihydrorthoform,
$R^nH_3(OH)_{n-3}$ . . . Trihydrorthoform,
$R^nH_4(OH)_{n-4}$ . . . Tetrahydrorthoform u. s. w.

Diese Formen erklären nicht nur die Zusammensetzung der niederen Sauerstoffverbindungen der Elemente, sondern auch die Wasserstoffverbindungen der Metalloïde, welche alle als Derivate der Tetrahydrorthoform erscheinen.

In der That:

IV. Gruppe $C(OH)_4 - CH_4$
V. » $N(OH)_5 - NH_4(OH) - H_2O = NH_3$
VI. » $S(OH)_6 - SH_4(OH)_2 - 2H_2O = SH_2$
VII. » $Cl(OH)_7 - ClH_4(OH)_3 - 3H_2O = ClH$.

In Bezug auf die Elemente der IV. und V. Gruppe bedarf diese Ableitung keiner Beweise. Anders verhält es sich bei der VI. und VII. Gruppe, wo die Wasserstoffverbindungen, im Gegensatz zur herrschenden Vorstellung, als ungesättigte Verbindungen hingestellt werden müssen, namentlich in der VI. Gruppe z. B. Wasser und Schwefelwasserstoff als vierwerthige und in der VII. die Haloïdwasserstoffe als sechswerthige.

Obgleich es keinem Zweifel unterliegt, dass die Derivate des Schwefelwasserstoffs ungesättigte Verbindungen sind, liegen jedoch zur Ableitung der Vierwerthigkeit derselben noch keine genügenden Gründe vor. Dagegen wird die Sechswerthigkeit der Halogenwasserstoffe durch so zahlreiche Daten festgestellt, dass in Bezug auf die Haloïdgruppe die Theorie der chemischen Formen die strengste Bestätigung und Controlle findet.

Die Sättigungscapacität (die Werthigkeit) der Haloïdwasserstoffe, wie sie durch die Ableitung aus der Grundform bestimmt wird

$$RH_4(OH)_3 = RH + 3H_2O$$

verlangt die Möglichkeit der Existenz drei Moleküle Wasser enthaltender Hydrate. So klein die Stabilität der Grundformen überhaupt ist, wird dennoch die Tetrahydrorthoform durch eine genügende Anzahl bekannter einfacher Salze vom Typus der Trihydrate gerechtfertigt.

$LiJ \cdot 3 H_2O$	$CrCl_2 \cdot 6 H_2O$
$CaCl_2 \cdot 6 H_2O$	$FeBr_2 \cdot 6 H_2O$
$SrCl_2 \cdot 6 H_2O$	$CoCl_2 \cdot 6 H_2O$
$SrBr_2 \cdot 6 H_2O$	$CoJ_2 \cdot 6 H_2O$
$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$
$MgBr_2 \cdot 6 H_2O$	$CrF_3 \cdot 9 H_2O$.

Die Existenz dieser Hydrate war einer der Hauptgründe zur Feststellung der Siebenwerthigkeit der Halogene, da die entsprechenden Hydrate der Halogenwasserstoffe nicht bekannt waren. Indessen wurde ich, unter Berücksichtigung der Existenz der nach der Theorie der chemischen Formen gleichfalls nothwendigen niederen Hydrate

$HCl \cdot 2 H_2O$ (Pierre et Puchot),
$HBr \cdot 2 H_2O$ (Berthelot),
$HBr \cdot H_2O$ (Roozeboom),

im Zusammenhange mit den oben angeführten Hydratsalzen vom Typus der Trihydrate, zum Schlusse geleitet, dass die Trihydrate der Halogenwasserstoffe nothwendiger Weise existiren müssen, was ich denn auch kategorisch folgendermaassen aussagte [1]): »Als Hinweis auf die Existenz derselben kann die Angabe Berthelot's dienen, nach welcher die höchste Concentration der Lösung von Jodwasserstoff in Wasser der Zusammensetzung $HJ \cdot 3 H_2O$ entspricht. Wenn hiermit im Zusammenhange in Betracht gezogen wird, dass der Zusammensetzung $HCl \cdot 3 H_2O$ die Lösung mit einem Gehalt von 40 pCt. Chlorwasserstoff vom spec. Gew. 1.2, d. h. die gewöhnliche starke Salzsäure entspricht, so muss man schliessen, dass auch die Grundform, d. h. $RH \cdot 3 H_2O$ in irgend einer Eigenthümlichkeit der Lösung zum Vorschein kommen muss, wie dies beim Hydrat $H_2SO_4 + 2 H_2O$ der Fall ist.« Diese Voraussagung ist nun gerechtfertigt worden durch die Untersuchung von Hrn. Pickering, welcher sagt [2]): »Die Reihe der Gefrierpunktsbestimmungen . . . . zeigen, dass dieses Trihydrat ($HCl \cdot 3 H_2O$) nicht nur existirt, sondern sich auch in krystallisirter Form erhalten lässt«.

Ein zweites Beispiel einer rechtfertigenden Voraussagung der von mir entwickelten Theorie finden wir in der Reihe der Hydrate der Doppelsalze.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 46, 75. [2]) Diese Berichte 26, 277.

Auf Grund der Siebenwerthigkeit der Halogene ergiebt sich für die Halogenverbindungen die folgende allgemeine Formel

$$M^mR_m + nRM' + (m - n)k\,H_2O + nl\,H_2O, \ldots\ldots I$$

wo m die höchste Werthigkeit des mit dem Halogen R verbundenen Atoms bedeutet; k = 3, 2, 1 oder 0; l = 0, 1, 2, 3, 4 oder 5. Diese Formel giebt bei n = 0 den Ausdruck für die einfachen Haloïdsalze

$$M^mR_m + mk\,H_2O \ldots\ldots II.$$

Bei l = o, d. h. wenn die freien Affinitäten der Halogenatome gegenseitig gesättigt sind, erhalten wir die allgemeine Formel der Hydrate der ersten Art

$$M^mR_m + nRM' + (m - n)k\,H_2O \ldots\ldots\ldots III$$

z. B.



Bei m = n oder k = o gestaltet sich die Formel I folgendermaassen

$$\left.\begin{aligned} M^mR_m + mRM' + ml\,H_2O \\ M^mR_m + nRM' + nl\,H_2O \end{aligned}\right\} \ldots\ldots IV.$$

Beide Formeln entsprechen den Hydraten der zweiten Art der vollständigen und nicht vollständigen Doppelsalze.

Die allgemeine Formel I endlich dient als Ausdruck sowohl für die Hydrate der ersten, als auch der zweiten Art, weshalb dieselben gemischte Hydrate genannt werden können. Als Repräsentanten derselben können die natürliche Salze

$$MgCl_2 . KCl + 6\,H_2O \ldots \text{Carnallit},$$
$$2\,MgCl_2 . CaCl_2 + 12\,H_2O \ldots \text{Tachyhydrit}$$

dienen. Jedoch entsprechen diese Hydrate nicht dem höchsten Wassergehalte, welcher nach der Formel I existiren muss

$$M''R_2 + RM' + 3\,H_2O + 5\,H_2O$$
$$M^{IV}R_4 + 2RM' + 6\,H_2O + 10\,H_2O.$$

Bei der Aufstellung der Theorie der chemischen Formen (im Januar 1891) war mir [1]) kein einziges Salz bekannt, welches dem höchsten Hydrate der Haloïddoppelsalze entspräche. Seitdem sind von R. Otto und D. Drews [2]) die zwei folgenden Salze beschrieben worden:

$$2\,MgBr_2 . PbBr_2 + 16\,H_2O$$
$$2\,MgJ_2 . PbJ_2 + 16\,H_2O.$$

---

[1]) Journ. d. russ.-chem. Gesellsch. 1891, 23, 101—126.

[2]) Diese Berichte 24, Ref. 623; 25, Ref. 190.

Die Structur dieser Salze muss die folgende sein

$$Mg\begin{matrix}R + 3H_2O\\ R\ 5H_2O\ R\end{matrix}$$
$$Mg\begin{matrix}R\ 5H_2O\ R\\ R + 3H_2O\end{matrix}>Pb.$$

Somit wird die Theorie der chemischen Formen schon in ihren Voraussagungen gerechtfertigt, sowohl in der Reihe der Hydrate einfacher Halogenverbindungen als auch solcher der Doppelverbindungen.

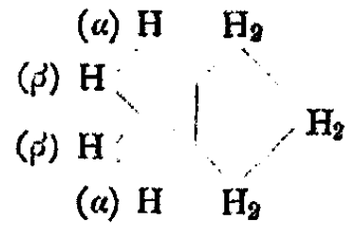
Kasan, 5. Juni 1893.

---

294. A. Spilker: Zur Kenntniss des Indens und Hydrindens.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der Mittheilung von G. Kraemer und A. Spilker (diese Berichte 23, 3280) ist schon das durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung aus dem Inden erhaltene Reductionsproduct, das Hydrinden, beschrieben worden und zugleich erwähnt, dass dieses letztere sich gegen Schwefelsäure wie ein methylirtes Benzol verhält, d. h. durch dieselbe leicht und ohne Verharzung in eine Sulfosäure übergeführt wird. Bei der weiteren Untersuchung, die ich übernommen hatte, ergab sich, dass hierbei zwei isomere Säuren entstehen, deren Salze und Sulfamide sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt unterscheiden. Ein Blick auf das nebenstehende Formelbild zeigt, dass zwei, aber



auch nur zwei Monosulfosäuren entstehen können, die ich einstweilen als α und β bezeichnen will.

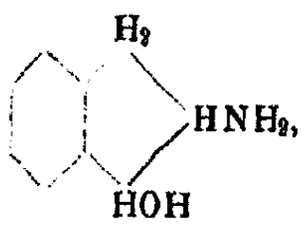
Einen bestimmten Beweis für die Stellung der Sulfosäuregruppe in den beiden Sulfosäuren gelang es mir bis jetzt nicht, mit Sicherheit zu erbringen, doch glaube ich Grund zu der Annahme zu haben, dass die Sulfogruppe in der Säure, deren Sulfamid bei 134° schmilzt, die in dem Formelbild mit β bezeichnete Stelle einnimmt.

In der oben angeführten Mittheilung war auch ein Körper beschrieben, der aus dem als Hydrindendibromid zu bezeichnenden Additionsproduct von Inden und Brom durch Kochen mit Wasser er-

halten war, damals Indenoxybromid genannt, das wohl richtiger als Hydrindenoxybromid bezeichnet würde[1]).

Die seiner Zeit für denselben erhaltenen Analysenzahlen waren nicht eben befriedigend, es wurden daher grössere Mengen des Präparates hergestellt, völlig gereinigt und analysirt. Die jetzt erhaltenen Zahlen stimmen scharf auf die angegebene Formel C_9H_9BrO, so dass kein Zweifel an der Richtigkeit derselben mehr vorliegt.

Auch die entsprechenden beiden Chlorkörper wurden in analoger Weise dargestellt. In dem Oxybromid und Chlorid ist das Halogenatom sehr reactionsfähig. Aetznatron, ja schon Soda bewirken seinen Austritt selbst in der Kälte, doch entstehen hierbei wesentlich harzige Producte. Durch Natriumalkoholat wird Halogen ziemlich glatt gegen OC_2H_5 ausgetauscht, mit Ammoniak entstehen leicht und glatt zwei Basen und zwar eine Aminbase der Formel



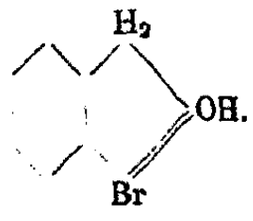
das Hydrindenoxyamin, die stärker basische Eigenschaften besitzt als Ammoniak, und eine Imidbase, Dihydrindendioxyamin, $(C_9H_9O)_2NH$, die schwächer als Ammoniak ist und sich dadurch leicht abtrennen lässt. Die Imidbase giebt ein prächtig krystallisirendes Acetyl- und ein amorphes Nitrosoderivat.

Experimenteller Theil.

β-Hydrindensulfosäure.

50 g Hydrinden, dargestellt aus Inden durch Reduction mit Natrium[2]), werden mit 100 g reiner concentrirter Schwefelsäure nach und nach gemischt und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung geschüttelt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Durch vorsichtiges Eintragen der

[1]) Es erscheint zweckmässig, alle die Abkömmlinge des Indens, bei denen die doppelte Bindung im Fünferring gelöst ist, als Hydrindenderivate zu bezeichnen. Danach würde das Additionsproduct von Inden und Brom »Hydrindendibromid« der daraus entstehende oben bezeichnete Oxykörper »Hydrindenoxybromid«, zu nennen sein, während einem »Indenoxybromid« etwa folgende Formel zukäme:



[2]) Diese Berichte 23, 3281 u. f.

Lösung in 25 ccm gekühltes Wasser entstehen zwei Schichten, eine untere Schwefelsäureschicht, die nach einiger Ruhe entfernt wird, und eine obere Schicht, bestehend aus Sulfosäure, die nach dem Verdünnen mit 15 pCt. ihres Gewichtes Wasser zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch scharfes Absaugen, Umkrystallisiren aus 20 procentiger Schwefelsäure und Abpressen auf Thonplatten lässt sich die Sulfosäure reinigen. Sie enthält Krystallwasser und schmilzt bei etwa 92°. Ihr Natronsalz, das auch aus der rohen Sulfosäure durch Entfernen der anhaftenden Schwefelsäure mit Barytwasser und Sättigen mit Soda rein erhalten werden kann, krystallisirt aus der eingedampften Lösung in festen, prächtig ausgebildeten Säulen. Es erfordert 7 Th. Wasser von 15° zur Lösung und enthält 4 Mol. Krystallwasser, von denen schon 3 beim Liegen an trockener Luft, das vierte bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° schnell entweicht. 0.2340 g gaben 0.1780 g bei 100° trocknes Salz, entsprechend 24.0 pCt. Wasser. Die Formel $C_9H_9SO_3Ca + 4H_2O$ erfordert 24.65 pCt. Wasser.

Eine Natriumbestimmung in dem wasserfreien Salz ergab 10.10 pCt. Natrium während der Formel $C_9H_9SO_3Na$ 10.45 pCt. Natrium entsprechen.

Die Baryt- und Kalksalze lösen sich leicht in Wasser und krystallisiren ziemlich gut. Das Barytsalz erfordert 20 Th. Wasser von — 15° zur Lösung.

Aus dem Natriumsalz entsteht durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid, das aus Aether in derben, farblosen, glasglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 45° erhalten werden kann. Mit wässrigem Ammoniak setzt sich dasselbe leicht und glatt in ein Sulfamid um. Letzteres ist in absolutem Alkohol leicht löslich, schwerer in verdünntem Alkohol je nach dem Wassergehalt desselben und ziemlich schwer in heissem Wasser, aus dem es sich am besten umkrystallisiren lässt. Nach zweimaliger Krystallisation, wobei geringe harzige und ölige Verunreinigungen durch Filtration zu entfernen sind, ist es in der Regel analysenrein und schmilzt dann bei 134 — 134.5° uncorr. (= 135.5 — 136° corr.) Es bildet lange, schmale, atlasglänzende Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_9H_9SO_2NH_2$.

Procente:	C 54.82,	H 5.59,	N 7.11.
Gef. »	» 55.00, 55.00,	» 5.56, 5.72,	» 7.46.

Versuche, durch Oxydation dieses Sulfamides zu einem Sulfamid der Phtalsäure zu gelangen, um so die Stellung der Sulfosäuregruppe zu bestimmen, führten bis jetzt nicht zum Ziele.

α-Hydrindensulfosäure.

Ausser der soeben beschriebenen β-Sulfosäure bildet sich beim Lösen des Hydrindens in Schwefelsäure noch eine zweite Sulfosäure, die wir mit α bezeichnen wollen und deren Menge mit der Tempe-

ratur, bei der die Sulfonirung ausgeführt wird, schwankt. Sie selbst, wie auch ihre Salze und ihr Sulfamid sind in Wasser bedeutend leichter löslich als die entsprechenden Verbindungen der β-Säure und lassen sich deshalb von ihr kaum trennen. Am leichtesten gelingt dieses noch mit dem Sulfamid auf folgendem Wege: Die Mutterlauge, welche bei der vorstehend beschriebenen Darstellung der β-Sulfosäure erhalten ist, wird in Wasser gelöst, durch Baryt von Schwefelsäure befreit, dann mit Soda genau gesättigt und bis zur Salzhaut eingedampft. Nach dem Erkalten scheiden sich noch erhebliche Mengen β-hydrindensulfosaures Natron aus, die entfernt werden. Die verbleibende Mutterlauge wird zur staubigen Trockne gebracht, mit überschüssigem Phosphorpentachlorid behandelt, durch Auswaschen mit Wasser das entstandene Sulfochlorid von den Phosphorverbindungen befreit und dieses vorsichtig in überschüssiges concentrirtes wässriges Ammoniak eingetragen. Ist Umsetzung erfolgt, so wird soviel Wasser hinzugefügt, dass beim Aufkochen nur noch wenig ungelöst bleibt. Aus der erkalteten und dann filtrirten Flüssigkeit lässt sich durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether das α-Hydrindensulfamid ausziehen. Es hinterbleibt beim Abdestilliren des Aethers als weisse Masse und bildet nach dem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser weisse, warzenförmige Krystallaggregate, die bei 91—92° uncorr. (= 91.5 — 92.5° corr.) schmelzen.

Analyse: Ber. Proc.: C 54.82, H 5.59, S 16.24, N 7.11.
Gef. » » 54.67, 55.06, » 5.78, 5.63, » 16.71, » 7.27.

Hydrindenoxybromid.

Nach der schon früher gegebenen Vorschrift wurden einige hundert Gramm Hydrindenoxybromid dargestellt, nach einmaliger Krystallisation aus Wasser noch einmal aus Benzol umkrystallisirt und endlich in Benzol gelöst und mit Ligroïn ausgefällt. Sein Schmelzpunkt hatte sich durch die letzte Operation nicht mehr verändert.

Analyse: Ber. Procente: C 50.70, H 4.22.
Gef. » » 50.45, » 4.51.

Hydrindendichlorid und Hydrindenoxychlorid.

Ebenso leicht wie Brom nimmt das Inden 2 Atome Chlor auf. Das entstehende Dichlorid ist flüssig und konnte selbst bei Anwendung starker Kältemischungen nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Es wird erhalten durch Einleiten der berechneten Menge trockenen Chlors in eine unter 0° abgekühlte Mischung von Inden mit seinem doppelten Gewicht trocknen Aethers. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein farbloses Oel, das beim Erhitzen sowohl als auch beim Zusammentreffen mit Wasser Chlorwasserstoff abspaltet. In letzterem Falle entsteht die dem Hydrindenoxybromid

entsprechende Chlorverbindung, die wie die erstere in bester Ausbeute erhalten wird, wenn man das Dichlorid mit seiner 100-fachen Menge 20procentigen Alkohols anhaltend kocht. Beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das Oxychlorid in weissen, seideglänzenden Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus Benzol, in dem es sich leicht löst, wird es analysenrein erhalten. Es schmilzt alsdann bei 128—129° (corr.).

Analyse: Ber. für C_9H_9ClO.

Procente:	C 64.10,	H 5.34,	Cl 21.07.
Gef. »	» 64.00, 63.45,	» 5.68, 5.38,	» 21.06.

Hydrindenoxyamin und Dihydrindendioxyamin.

Der Austausch des Bromatoms im Oxybromid gegen den Ammoniakrest erfolgt leicht und quantitativ schon in der Kälte.

Zur Darstellung der Basen werden 50 g Hydrindenoxybromid der Einwirkung eines Gemisches von 100 g Ammoniakwasser mit 15 pCt. Ammoniak und 100 g Alkohol unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur überlassen. Nach etwa zwei Tagen ist die Reaction beendet. Der Alkohol und das überschüssige Ammoniak werden alsdann durch vorsichtiges Abdunsten bis fast zur Trockne entfernt und der Rückstand mit kaltem Wasser sorgfältig verrieben und ausgezogen. In Lösung geht das Bromhydrat der entstandenen Aminbase, das nach dem Eindampfen der Lösung in gelblich-weissen, zu grossen Warzen vereinigten Krystallen schon sogleich fast rein erhalten wird, ungelöst bleibt die freie Imidbase mit etwas Harz und unverändertes Ausgangsmaterial, von dem sie durch Ausziehen mit verdünnter Säure und Fällen mit Soda getrennt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol werden breite, büschelig vereinte weisse Nadeln oder lange, schmale Blättchen erhalten, die bei 186° uncorr. (188.5 corr.) schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether, sehr schwer in Wasser. Durch Ammoniak wird die Base aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, mit Kohlensäure giebt sie unter gewöhnlichen Verhältnissen kein Salz. Ihr Chlorhydrat, Bromhydrat, Nitrat und Sulfat sind leicht löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $(C_9H_9O)_2NH$.

Procente:	C 76.87,	H 6.76,	N 4.89.
Gef. »	» 76.51,	» 7.09,	» 5.21.

Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt giebt das Dihydrindendioxyamin ein Acetylderivat, das beim Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure in wasserhellen, harten, kubischen Krystallen erhalten wird und bei 220° schmilzt. In Wasser ist es fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich.

In wässriger salzsaurer Lösung vereinigt sich das Diamin mit der berechneten Menge salpetriger Säure zu einem Nitrosoderivat,

das sich als gelbliche, feste, indifferente Masse ausscheidet und auf keine Weise in krystallinischen Zustand überzuführen war. Zur Reinigung wurde es in Aether aufgenommen, die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand bei 100° getrocknet. Eine Stickstoffbestimmung ergab alsdann 9.34 pCt., während die Formel $(C_9H_9O)_2N.NO$ 9.03 pCt. Stickstoff erfordert. Das Nitrosoderivat ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, aus der letzteren Lösung fällt es auf Zusatz von Petrolbenzin amorph aus.

Aus dem Bromhydrat des Hydrindenoxyamins, das wie oben beschrieben erhalten wird, fällen ätzende Alkalien in concentrirter Lösung und grossem Ueberschuss die freie Base in Form eines krystallinischen Niederschlages. Zu ihrer Gewinnung im reinen Zustande wird sie dieser Flüssigkeit durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether entzogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit festem Kali krystallisirt sie beim Verdunsten des Aethers unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Kohlensäure in Form weisser Blättchen, die bei 132—133° uncorr. schmelzen. Ihre Verbrennung ergab:

Analyse: Ber. für $C_9H_8(OH)NH_2$.

Procente: C 72.48, H 7.38.
Gef. » » 72.04, » 7.81.

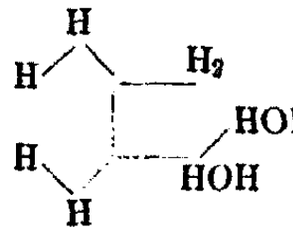
Die Base wird aus ihren Salzen durch Ammoniak nicht in Freiheit gesetzt und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an. Sie ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich, schwerer in Benzol und Aether. Aus ihrer wässrigen Lösung wird sie durch Zusatz von concentrirter Natron- oder Kalilauge gefällt. Ihre Salze sind ziemlich leicht löslich und krystallisiren gut. Das Chlorhydrat fällt aus der ätherischen Lösung der Base durch gasförmige Salzsäure in Form atlasglänzender Blättchen. In gleicher Weise fällt es aus der concentrirten wässrigen Lösung der Base auf Zusatz von concentrirter Salzsäure. Nach dem Trocknen über Aetzkali ergab die Analyse:

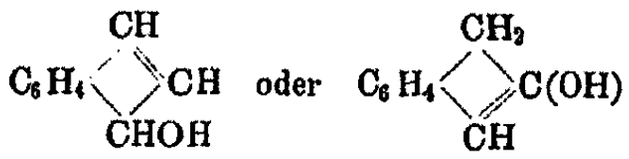
Ber. Procente: C 58.22, H 6.47, N 7.54, Cl 19.14.
Gef. » » 57.91, » 6.53, » 7.95, » 18.64, 19.03.

Aus der Aminbase wird durch salpetrige Säure der Ammoniakrest leicht und in glatter Reaction entfernt und durch Hydroxyl ersetzt.

8 g des rohen Bromhydrates der Base wurden in abgekühlter dünner wässriger Lösung mit einer Lösung von 2.5 g Natriumnitrit gemischt und Salzsäure im Ueberschuss hinzugefügt. Schon in der Kälte begann die Stickstoffentwicklung; durch gelindes Erwärmen

wurde sie zu Ende geführt, wobei sich nur geringe Mengen öligharziger Nebenproducte ausschieden. Der erkalteten und filtrirten Flüssigkeit wurde der entstandene Körper — das Hydrindenglycoll,

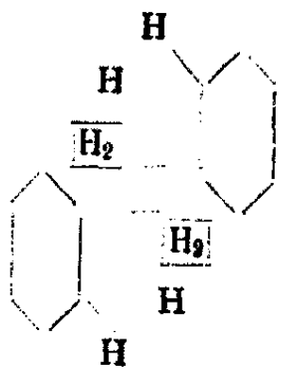
dem die Formel  zukommen wird, durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether entzogen, nach dessen Abdestilliren ein farbloser Syrup erhalten wurde, der über Schwefelsäure zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrte. In Wasser, Alkohol und Aether ist dieselbe sehr leicht löslich, aus Benzol, in dem sie schwer löslich ist, lässt sie sich leicht umkrystallisiren und schmilzt dann bei etwa 120°. In Natronlauge ist das Glycoll schwerer löslich als in Wasser, wird sogar aus wässriger Lösung durch concentrirte Natronlauge ausgeschieden, einer alkalischen Lösung wird es durch Aether entzogen, zeigt demnach keine Phenoleigenschaften. Der Ring ohne doppelte Bindungen verhält sich also auch hier, wie in allen ähnlichen Fällen, wie eine offene Seitenkette. Interressant würde es sein, in dieser Hinsicht dieses Glycoll mit einem Körper zu vergleichen, der daraus durch Wasserabspaltung entstehen würde und dem die Formel



zukäme. Derselbe wird voraussichtlich aus dem Glycoll oder aus dem Hydrindenoxybromid nicht schwer zu erhalten sein. Zu einer eingehenden Untersuchung ist es bis jetzt noch nicht gekommen.

Zum Schluss sei noch eine Umwandlung erwähnt, die das Inden beim Erhitzen auf Rothgluth erleidet. Zwei Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass Indendämpfe in langsamem Strome durch ein zum Glühen erhitztes Eisenrohr von etwa 2 m Länge geleitet wurden. In den vorgelegten Condensationsapparaten schied sich ausser unverändertem Inden ein Körper ab, der nach dem Abdestilliren des ersteren aus siedendem Xylol umkrystallisirt und dann sublimirt wurde.

Durch seinen Schmelzpunkt, durch seine Schwerlöslichkeit und die Ueberführung in das charakteristische Chinon wurde er als Chrysen erkannt, während das bei der Ueberhitzung gebildete Gas, wie eine Verbrennung desselben zeigte, fast nur aus Wasserstoff bestand. Durch das nebenstehende Formelbild ist die Bildung aus zwei Molekülen Inden leicht zu übersehen.



Da aus 100 g Inden 75 g unverändert zurückgewonnen und 15 g Chrysen erhalten wurden, ist die Reaction, unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste in dem verhältnissmässig grossen Apparat, als eine ziemlich glatte zu bezeichnen. Jedenfalls giebt sie noch bessere Ausbeuten als die Synthese des Chrysens aus Camaron und Naphtalin, von der in einer früheren Abhandlung[1]) die Rede war.

Erkner, Theerproductenfabrik, Juni 1893.

---

295. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber Amidoxylsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

Die Synthese von Amidosäuren bietet bekanntlich keine besonderen Schwierigkeiten, da man oft gleichzeitig mehrere zum Ziele führende Wege einschlagen kann. In erster Linie hat sich die Strecker'sche Alaninreaction zur Darstellung von α-Amidosäuren einer ausgedehnten Anwendung fähig gezeigt, sofern alle Aldehydammoniakderivate der aliphatischen wie aromatischen Reihe durch Einwirkung von Blausäure sich in die entsprechenden Amido- bezw. Imidonitrile verwandeln lassen, deren Cyangruppen durch Hydrolyse nach bekannten Methoden in Carboxyl übergeführt werden. Eine glückliche Modification der Strecker'schen Reaction durch Tiemann[2]) hat diese Methode nicht blos, was Ausbeute anlangt, sondern auch hinsichtlich der ungeahnten Verallgemeinerung zu einer der fruchtbarsten auf synthetischem Gebiete gestaltet, denn mit Hülfe derselben lassen sich sowohl die gewöhnlichen Glycine aus den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen als auch alkylsubstituirte Amidosäuren gewinnen.

In letzterer Beziehung verdient aber auch wohl das jüngst von uns angegebene Verfahren Beachtung[3]), sofern hierbei unter Umgehung

[1]) Diese Berichte 23, 84. [2]) Diese Berichte 13, 381.
[3]) Diese Berichte 25, 2023.

von Zwischenstadien in einer Operation aus primären Aminen und Blausäure mit Ketonen und Aldehyden eine wesentliche Vereinfachung und eine vorzügliche Ausbeute an substituirten Amidonitrilen erzielt wird.

Endlich bilden auch die Isonitrososäuren von V. Meyer ein ergiebiges Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Amidosäuren.

Ein flüchtiger Blick auf die Formel einer Amidosäure und einer Isonitrososäure lehrt aber, dass zwischen beiden noch ein wasserstoffreicheres Glied liegen muss — wir meinen eine um zwei Wasserstoffatome reichere Hydroxylaminsäure.

$$CH_3 . \underset{COOH}{CH} . NH_2 \qquad CH_3 . \underset{COOH}{C} : NOH$$

$$CH_3 . \underset{COOH}{CH} . NHOH$$

Es sind nun allerdings die Isonitrososäuren schon wiederholt mit den verschiedensten Reductionsmitteln behandelt worden, aber ohne dass es jemals gelungen wäre, eines dieser Zwischenglieder habhaft zu werden, immer hat man die entsprechenden Amidosäuren erhalten[1]). Ein alkylirtes Hydroxylamin haben zwar neuerdings E. Hoffmann und V. Meyer[2]) durch zweckmässig geleitete Reduction von Nitromethan erhalten; aber es ist nicht ausgeschlossen, dass bei der Reduction der Isonitrosoverbindungen Hydroxyl eliminirt wird, ehe die Doppelbindung durch Addition gelöst wird. Nachdem es auch uns trotz ausgedehnter Reductionsversuche nicht geglückt ist, von den Isonitrososäuren aus zu Hydroxylaminsäuren zu gelangen, kam uns unsere eingangs erwähnte Methode »durch Anlagerung von Blausäure an Anhydroverbindungen oder durch Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf die in Blausäure gelösten Amine direct Nitrile darzustellen« vorzüglich zu Statten und führte endlich zum gewünschten Ziele.

Wir haben im vorigen Jahre gefunden[3]), dass, ähnlich wie die Anilverbindungen, auch die Oxime und Hydrazone (der Fettreihe, welche nach unseren dortigen Auseinandersetzungen[4]) symmetrisch configurirt sind) Blausäure anzulagern vermögen; aus den Oximen entstehen so (mitunter sehr schön krystallisirende) Hydroxylaminnitrile, welche man vielleicht noch besser als Amidoxylnitrile bezeichnen kann, die durch Verseifung dann in die Amidoxylsäuren übergehen. Bezüglich des anzuwendenden Verseifungsmittels muss be-

---

[1]) Baeyer, Ann. d. Chem. 131, 295. Müller, diese Berichte 16, 1619.
[2]) Diese Berichte 24, 3528; vergl. auch Kirpal, ebenda 25, 1714.
[3]) Diese Berichte 25, 2023. [4]) Diese Berichte 25, 2026.

merkt werden, dass man sich lediglich der conc. Salzsäure bedienen kann, denn conc. Schwefelsäure, welche zur Zersetzung vieler Amidonitrile angewendet werden muss, ist in diesem Falle nicht zulässig, da sie auf Amidoxylnitrile sowohl hydrolytisch als auch oxydirend wirkt, so dass mit diesem Agens nicht die Amidoxylverbindungen, sondern immer die entsprechenden Isonitrosoderivate erhalten werden. Aber auch bei Anwendung von conc. Salzsäure konnten wir nur ein einziges Mal die Reaction bei der Bildung des Säureamids festhalten, in allen übrigen Fällen führte die Verseifung direct zur Säure. In conc. Salzsäure lösen sich die Amidoxylnitrile sehr leicht und meist unter Erwärmung auf. Dampft man die salzsaure Lösung nach mehrstündigem Stehen auf dem Wasserbade ab, so hinterbleibt ein dicker Syrup, in welchem Salmiak in Menge eingebettet ist; durch vorsichtiges Neutralisiren des Filtrats mit Ammoniak wird die Amidoxylsäure sofort krystallinisch abgeschieden.

In Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse der Amidoxylsäuren in Wasser, Alkohol und Aether gleichen sie vollkommen den Amidosäuren; wie diese sind sie nämlich in Alkohol und Aether sehr schwer löslich. Die niederen Glieder der Reihe sind selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich, während die höheren aus heissem Wasser bequem umkrystallisirt werden können. Die wässrige Lösung der Amidoxylsäuren reagirt zum Unterschied von der der α-Amidosäuren deutlich sauer. — In Mineralsäuren lösen sie sich gleichfalls sehr leicht auf ohne dass es bislang gelungen wäre, ein krystallisirtes Salz zu erhalten. Die mineralsauren Lösungen der meisten Amidoxylsäuren erleiden auch bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad keine merkliche Veränderung. Anders verhalten sich die Lösungen dieser Säuren in verdünnten Alkalien; schon bei gelindem Erwärmen findet Ammoniakabspaltung statt, so dass es nicht möglich ist, Alkalisalze durch Eindampfen herzustellen. Ebensowenig gelingt es, Salze mit schweren Metallen zu erhalten. Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalze, sowie Platinchlorid werden sofort — theilweise schon in der Kälte — reducirt. Beim trocknen Erhitzen zersetzen sich sämmtliche Amidoxylsäuren unter lebhafter Gasentwicklung, und es entstehen hierbei Kohlensäure, Ammoniak und Pyridinbasen, manchmal tritt auch deutlicher Aldehydgeruch auf. Eine ähnliche Zersetzung erleiden sie, wie es scheint, durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck.

Wie schon aus der Formel ersichtlich, enthalten diese Säuren noch den ungemein reactionsfähigen Hydroxylaminrest (.NHOH), was vor allem ihre grosse Empfindlichkeit selbst gegen die schwächsten Oxydationsmittel zur Folge hat; diese Gruppe ist es auch, welche sie befähigt, mit Aldehyden Condensationsproducte zu bilden, über die wir in einiger Zeit berichten werden.

Experimentelles.

α-Amidoxyl-(n)-buttersäure.

Anlagerung von Blausäure an Propylaldoxim.

Propylaldoxim, nach Petraczek[1]) dargestellt, wurde in Portionen von 10—12 g mit je der Hälfte des Volumens an Blausäure versetzt, gut durchgeschüttelt und zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ist nach dieser Zeit der Inhalt der einzelnen Fläschchen nicht fest, so giesst man ihn in eine Schale und lässt die überschüssige Blausäure verdunsten, worauf eine anfänglich wachsartig aussehende Masse, die beim Trocknen filzig wird, zurückbleibt. Zur Reinigung löst man sie am besten in Aether und setzt bis zu eintretender Trübung Petroläther zu; es erfolgt so eine Ausscheidung von langen, gewebeartig in einander gehenden Fäden, die nach dem Trocknen papierartig aussehen und bei 86—87° schmelzen. Die Analyse wies auf die Formel $C_5H_8N_2O$ hin.

Analyse: Ber. Procente: N 28,0, C 48.0, H 8.0.
Gef. » » 28.11, » 47.85, » 8.16.

Es liegt demnach das Nitril von der Formel

$$CH_3 . CH_2 . CH(NHOH)CN$$

vor. In Wasser, Aether und Alkohol ist dasselbe schon in der Kälte leicht löslich und zeigt starke Reductionsfähigkeit. Es bewirkt in neutraler wie ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte Spiegelbildung und reducirt auch Fehling'sche Lösung mit Leichtigkeit.

Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Nitril.

Das Nitril wird in die dreifache Gewichtsmenge kalter, rauchender Salzsäure eingetragen, wobei rasch Lösung erfolgt und nach einigen Minuten auch merkliche Erwärmung eintritt. Die salzsaure Lösung bleibt dreissig Stunden sich selbst überlassen und wird dann auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis eine ansehnliche Salmiakausscheidung erfolgt ist; man lässt sodann erkalten, saugt die syrupöse Lösung von dem Chlorammonium ab, und versetzt sie langsam und unter Kühlung mit Ammoniak, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Ueberschuss von Ammoniak löst ihn wieder. Diese Ausscheidung kann man durch vorsichtiges Waschen mit kaltem Wasser von dem grössten Theil des Chlorammoniums befreien und dann aus heissem Wasser umkrystallisiren. Hierbei fallen schöne rhomboëdrische Krystalle aus, die bei 166—167° unter stürmischer Gasentwicklung sich zersetzen. Die Waschwasser dieser Verbindung werden mit Salzsäure abermals abgedampft, vom abgeschiedenen

[1]) Diese Berichte 15, 2784.

Salmiak filtrirt und durch unvollständiges Neutralisiren mit Ammoniak wird eine neue Menge der Verbindung erhalten, die ihrer Analyse und ihrem Verhalten nach nichts anderes, als die gesuchte Amidoxylbuttersäure sein kann. Von 100 g Nitril erhält man so 70 g reiner Säure.

Die Säure hat die Zusammensetzung $CH_3.CH_2.CH(NHOH)COOH$.

Analyse: Ber. für $C_4H_9NO_3$.

	Procente:	N 11.77,	C 40.35,	H 7.57.
Gef.	»	» 11.90,	» 40.33, 40.36,	» 7.86, 7.71.

Die Säure ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in Aether und Benzol, und fast unlöslich in kaltem wie in heissem Alkohol. Leichter löst sie sich in heissem Wasser und die wässrige Lösung reagirt sauer. In verdünnten Mineralsäuren löst sie sich sehr leicht, etwas schwieriger in Essigsäure.

Entsprechend dem noch vorhandenen Hydroxylaminrest hat die Säure ein ausserordentliches Reductionsvermögen und es ist daher nicht möglich, Salze der Schwermetalle herzustellen. Aus neutraler und ammoniakalischer Silberlösung wird in kürzester Zeit und zwar in der Kälte ein prachtvoller Silberspiegel hervorgerufen, und Fehling'sche Lösung wird augenblicklich reducirt. Aus einer Goldchloridlösung erhält man nach Zusatz der Säure einen schönen Goldspiegel. Erwärmt man die Säure mit Platinchlorid oder Quecksilberchlorid, so tritt deutlich der Geruch nach Propylaldehyd auf, während gleichzeitig die Metalllösungen reducirt werden. Aber auch Salze der Alkalien kann man durch Abdampfen nicht herstellen; die Säure löst sich zwar in ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht auf, versucht man aber die Lösungen zu concentriren, so zersetzen sie sich unter Ammoniakentwicklung. Concentrirte Lösungen mit Mineralsäuren stellen syrupöse Massen dar.

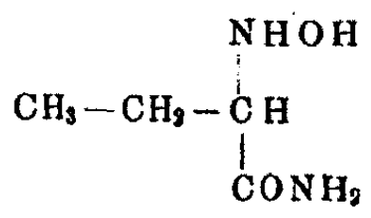
Die freie Säure, die verhältnissmässig beständig ist, zersetzt sich wie erwähnt bei 166—167° äusserst lebhaft. Es bildet sich hierbei Wasser und kohlensaures Ammoniak und in geringen Quantitäten destillirt ein Oel, das nach Pyridinbasen riecht. Es konnte daraus ein Platinsalz gewonnen werden, das bei 188° schmolz und auch sonst dem Platinat des Parvolins von Waage[1]) sehr ähnlich ist. Die gleiche Pyridinbase konnten wir auch gewinnen durch Erhitzen von Hydroxylaminchlorhydrat mit Propylaldehyd auf 120°. Beim Zusammenbringen der beiden Agentien tritt starke Erwärmung ein, die man im geschlossenen Rohr auf 120° steigert, wobei ein nach Pyridin riechendes Oel resultirt, das ebenfalls ein bei 188° schmelzendes Platinat liefert.

[1]) Wiener Monatshefte 4, 719.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Säure gegen Aldehyde. Im Gegensatz zu ihrer sonstigen Schwerlöslichkeit löst sie sich leicht in Acetaldehyd oder Propylaldehyd, und beim Erwärmen auf 110° auch ziemlich leicht in Benzaldehyd. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleiben neue Körper, die leicht zersetzlich sind und ihrer genauen Untersuchung noch harren.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Nitril und die Isonitrosobuttersäure.

Wenn man das eingangs beschriebene Nitril nicht in concentrirte Salzsäure, sondern in concentrirte Schwefelsäure einträgt, so wird es auch hierbei rasch gelöst, man bemerkt aber gleichzeitig das Auftreten von schwefliger Säure, so dass sich hier offenbar eine Oxydation vollzieht. Das Nitril wurde in die fünffache Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure gebracht und 3—4 Tage stehen gelassen, dann in Wasser gegossen, die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt gefällt, vom Niederschlag filtrirt und das Filtrat eingedampft. Bei zunehmender Concentration schieden sich Krystalle aus, die aus Aether und Petroläther umkrystallisirt einen Schmelzpunkt von 133—135° zeigten. Diese Krystalle zeigen den Charakter eines Säureamids mit einem geringeren Wasserstoffgehalt, als er dem Säureamid der Amidoxylbuttersäure zukommen würde. Da das Amid auch keine Reductionsfähigkeit (in der Kälte) mehr besitzt, so war anzunehmen, dass der Imidwasserstoff des Hydroxylaminrestes mit dem Wasserstoff des benachbarten Kohlenstoffatoms im Nitril wegoxydirt worden ist, so dass nun das Amid der α-Isonitrosobuttersäure vorlag.



Damit stimmte auch die Analyse:

Ber. für $C_4H_8N_2O_2$.

Procente: C 41.38, H 6.89, N 24.12.

Gef. » » 41.76, » 7.09, » 24.45.

Das Amid der Amidoxylbuttersäure, das bisher nicht erhalten werden konnte, würde 8.47 pCt. Wasserstoff verlangen.

Das Isonitrosoamid liess sich durch Kochen mit 10procentiger Natronlauge leicht zur zugehörigen Isonitrosobuttersäure verseifen. Das Silbersalz der Säure erwies sich mit dem von Wleügel[1]) dargestellten identisch. Die Silberbestimmung ergab:

[1]) Diese Berichte 15, 1057.

Analyse: Ber. für $C_4H_9O_3NAg$.

Procente: Ag 48.21.

Gef. » » 48.30.

Die Beständigkeit dieses Silbersalzes steht im starken Contrast zu dem zersetzlichen Silbersalz der um zwei Wasserstoffe reicheren Amidoxylsäure.

Vergeblich suchten wir vom Nitril des Acetaldoxims ausgehend zur Amidoxylpropionsäure zu gelangen. Die Reaction findet zweifellos im gewünschten Sinne statt, aber es ist uns bisher nicht gelungen, die Säure, die offenbar sehr leicht löslich in Wasser ist, zu fassen.

Dagegen konnten wir auch hier vom Nitril ausgehend zu den beständigen Isonitrosoverbindungen gelangen. Das Nitril des Acetaldoxims wurde in conc. Schwefelsäure eingetragen, über Nacht stehen gelassen, die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt wegenommen und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, der eine bei 174° schmelzende Substanz aufnimmt. Die mit Aether behandelte wässrige Lösung wurde bei 60° auf ein Viertel ihres Volumens eingedampft und über Schwefelsäure gestellt. Es krystallisirte nach einiger Zeit in grossen, anscheinend monoklinen Tafeln ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 178.5° unter Zersetzung schmilzt; er ist löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, unlöslich in Aether und Benzol. In der Kälte reduzirt er Metallsalze nicht.

Die Analyse des Körpers und die aus diesem entstehende Säure zeigte, dass das Amid der Isonitrosopropionsäure vorlag.

Analyse: Ber. für $C_3H_6N_2O_2$.

Procente: C 35.29, H 5.88, N 27.45.

Gef. » » 35.29, » 6.33, » 27.42.

Ber. für $C_3H_8N_2O_2$.

Procente: C 34.61, H 7.69, N 26.92.

Lässt man dieses Amid mit Natronlauge einige Stunden stehen und erwärmt dann etwas, so spaltet es Ammoniak ab und aus der Lösung fällt nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure Silbernitrat ein pulveriges Silbersalz von der Art, wie es Gutknecht[1]) für die von V. Meyer und Zublin zuerst dargestellte α-Nitrosopropionsäure beschreibt. Durch Zersetzen mit Schwefelsäure giebt das Silbersalz die freie Isonitrosopropionsäure V. Meyer's, welche sich bei 178° ohne zu schmelzen stürmisch zersetzt. Eine Stickstoffbestimmung der Säure ergab:

Analyse: Ber. für $C_3H_5NO_3$.

Procente: N 13.60.

Gef. » » 13.73.

Wir erfreuten uns bei diesen Untersuchungen der freundlichen Unterstützung der Herren Sender und Rampini.

[1]) Diese Berichte 13, 1117.

Gustav Münch. Säureamid der Amidoxylisobuttersäure. Anlagerung von Blausäure an Acetoxim.

Acetoxim nach den Angaben von V. Meyer dargestellt (Schmp. 59°), wurde mit überschüssiger, conc. Blausäure versetzt und mehrere Tage stehen gelassen; es bildeten sich mächtige bis zu 3 cm lange Krystalle des monoklinen Systems, vorwiegend grosse, gut ausgebildete Tafeln. Aus der überstehenden Lösung schied sich nach dem Verdunsten der Blausäure eine braune feste Masse ab, aus der neben unverändertem Acetoxim noch etwas Nitril gewonnen werden konnte.

Das Nitril ist unlöslich in Petroleumäther, während das Acetoxim damit ausgezogen werden kann. Das Nitril wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt und zeigt dann den Schmp. 98.5°. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_2O$.

	Procente:	C 48.00,	H 8.00,	N 28.00.
Gef.	»	» 48.09,	» 8.27,	» 28.40.

Einwirkung von conc. Salzsäure auf das Nitril.

Beim Stehenlassen des Nitrils mit conc. Salzsäure im verschlossenen Gefäss findet nach drei Wochen die Abscheidung von grossen Krystallen statt, in denen das salzsaure Salz des Amidoxylisobuttersäureamids vorliegt. Die wässrige Lösung des Körpers giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber und reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

Die Substanz zeigt lufttrocken einen Schmp. von 210° unter stürmischer Zersetzung. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_4H_{11}N_2O_2Cl$.

	Procente:	Cl 22.83, N 18.12,	C 31.07,	H 7.11.
Gef.	»	» 22.61, » 18.03,	» 31.07, 31.21,	» 7.69, 7.52.

Die Formel ist $(CH_3)_2 C (NHOH) CONH_2, HCl$.

Die freie Basis zu fassen ist vorläufig noch nicht gelungen, ebensowenig die Verseifung derselben zur zugehörigen Amidoxylsäure.

Nur in vorliegendem Falle ist es geglückt, ein Amidoxylsäureamid wenigstens als Salz zu fassen, während bei allen übrigen Versuchen die Verseifung des Nitrils direct zur Säure führte.

Franz Osthelder. Amidoxyl-*n*-valeriansäure.

30 g salzsaures Hydroxylamin wurden in Wasser gelöst, mit Soda neutralisirt und hierzu die berechnete Menge Normalbutyraldehyd in kleinen Portionen zugegeben, das Gemenge wurde unter öfterem Umschütteln 2 Tage stehen gelassen und hierauf das gebildete Normalbutyraldoxim mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess auf dem Wasserbade das Oxim als eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Es ist leichter als Wasser und

in diesem ziemlich schwer löslich. Das Oxim destillirt unzersetzt und zeigt den Siedepunkt 152° bei 715 mm Barometerstand.

Analyse: Ber. für C_4H_9NO.

Procente: C 55.17, H 10.34, N 16.09.
Gef. » » 54.96, » 10.61, » 16.42.

Anlagerung von Blausäure an Normalbutyroxim.

30 g Oxim wurden mit einem Ueberschuss von annähernd wasserfreier Blausäure versetzt. Eine Temperatursteigerung war beim Zusammenbringen nicht zu bemerken. Die Lösung blieb dann unter öfterem Umschütteln 2 Tage stehen. Hierauf goss ich sie in eine Krystallisirschale, in der sich nach dem Abrauchen der Blausäure ein fester Körper in schwammigen Massen ausschied, der noch ziemlich lange Blausäure zurückhielt. Als wesentlich zur Erzielung guter Ausbeuten erwies es sich vortheilhaft, nicht mehr als 15 g Oxim zur Blausäureanlagerung zu verwenden. Die Ausbeute war so eine nahezu quantitative. Zur Reinigung wurde das Nitril in Aether gelöst und mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es scheidet sich zunächst verunreinigtes Nitril, dann reines Nitril in langen weissen Fäden aus, die sich zu einer lockeren schwammigen Masse vereinigen. Durch wiederholtes Lösen in Aether und Ausfällen mit Petroläther wurde der Körper analysenrein erhalten.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N_2O$.

Procente: C 52.63, H 8.77, N 24.56.
Gef. » » 52.51, » 8.90, » 24.71.

Es liegt demnach das Nitril der Amidoxylnormalvaleriansäure vor. Das reine Nitril ist ein weisser seidenglänzender Körper, der bei 102° schmilzt. In kaltem Wasser löst es sich ziemlich schwer, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. In Petroläther ist es unlöslich. Es besitzt eine ungemeine Reductionsfähigkeit. Salpetersaure Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden leicht in der Kälte reducirt.

Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Nitril.

20 g Nitril in 80 g concentrirte Salzsäure eingetragen, lösen sich unter Wärmeentwicklung alsbald zu einer klaren Flüssigkeit, aus der nach 3tägigem Stehen eine Probe entnommen, mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisirt wurde, wobei die Lösung vollständig klar blieb und auch an Aether keinen Körper in nennenswerther Menge abgab. Die salzsaure Lösung wurde nun in einer Schale auf dem Wasserbade soweit eingeengt, bis sich Krystalle von Salmiak auszuscheiden begannen. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Salmiak wurde mit soviel Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirte. Alsbald schied sich ein weisser pulveriger Niederschlag aus, der durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren

aus heissem Wasser rein erhalten wurde. Die Analyse bestätigte das Vorliegen der vermutheten α-Amidoxylnormalvaleriansäure von der Formel: $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH(NH\,OH)\,COOH$.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}NO_3$.

Procente: C 45.11, H 8.27, N 10.52.

Gef. » » 44.87, » 8.59, » 10.43.

Die Säure krystallisirt in gut ausgebildeten rhombischen Blättchen. Sie beginnt bei 150° zu sintern und schmilzt bei 156° unter Zersetzung. In heissem Wasser löst sie sich leicht, schwieriger in kaltem Wasser und in Alkohol; die wässrige Lösung reagirt sauer; nahezu unlöslich ist sie in Aether, Benzol und Petroläther. Ferner löst sie sich in Mineralsäuren, Aetzalkalien und kohlensauren Alkalien. Die Säure ist wie ihr Nitril sehr reductionsfähig; Fehling'sche Lösung und salpetersaure Silberlösung werden in der Kälte reducirt. Beim Erhitzen der Säure für sich in einer Retorte beginnt bei 156° die Zersetzung; es destillirt Wasser und kohlensaures Ammonium neben sehr geringen Mengen einer Pyridinbase. Auf die nähere Untersuchung der entstehenden Pyridinbase musste wegen der sehr geringen Ausbeute verzichtet werden. Salze der Säure in fester Form zu erhalten, war bis jetzt nicht möglich. Beim Versuche, Salze der Schwermetalle zu erhalten, wurden diese reducirt; dampft man die Lösungen der Alkalisalze auf dem Wasserbade ein, so tritt Zersetzung ein; es entweicht zunächst Ammoniak, dann tritt Pyridingeruch auf. Mit Aldehyden und Ketonen scheint sich die Säure leicht zu condensiren. In Acetaldehyd, Propionaldehyd und Aceton löst sie sich auf. Erwärmt man äquimoleculare Mengen Säure und Benzaldehyd auf 100°, so löst sich die Säure auf und beim Abkühlen erstarrt die ganze Flüssigkeit. Der so erhaltene Körper ist in Aether unlöslich und zeigt, aus warmem Benzol umkrystallisirt, den Schmp. 136°.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Nitril der Amidoxyl-*n*-valeriansäure.

α-Nitrosonormalvaleriansäure.

Bringt man das Nitril in concentrirte Schwefelsäure, so rotirt es auf der Oberfläche und löst sich unter Entwicklung von Gasblasen von schwefliger Säure auf. Die dabei auftretende bedeutende Erwärmung erfordert gute Kühlung. Nach dreitägigem Stehen wurde die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, mit geschlemmtem kohlensaurem Baryum neutralisirt und das Filtrat hiervon eingedampft. Es krystallisirte dabei ein gelblich gefärbter Körper aus, der durch Umkrystallisiren aus Aether und Petroläther gereinigt wurde. Mit Kalilauge mässig erwärmt, fand Ammoniakabspaltung statt. Es lag also ein Säureamid vor und zwar war es das Amid der Isonitroso-*n*-valeriansäure. Hierfür sprach die Analyse und das ganze Verhalten.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}O_2N_2$.

Procente: C 46.15, H 7.69, N 21.54.

Gef. » » 45.97, » 8.15, » 21.81.

Das Amid schmilzt bei 131°. In reinem Zustand reducirt es salpetersaures Silber und Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht. Es krystallisirt in feinen Nädelchen, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen, in Petroläther dagegen unlöslich sind. Kocht man das Amid mit 10procentiger Natronlauge in einer Porzellanschale, so findet lebhaft Ammoniakabspaltung statt und säuert man nun die von etwas Harz abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure an, schüttelt mit Aether aus und lässt diesen in flachen Schalen abdunsten, so scheidet sich die α-Nitrosonormalvaleriansäure in langen vierseitigen Prismen aus von gleichem Schmelzpunkt, wie ihn A. Fürt[1]), der die Säure auf anderem Wege dargestellt hat, angiebt. Versetzt man die neutralisirte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich das Silbersalz der Säure ab, das ziemlich beständig ist.

Al. Slepjan: »Ueber Amidoxylisobutylessigsäure«.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Isovaleraldoxim wurde nach Petraczek[2]) hergestellt und bildet ein farbloses auf Wasser schwimmendes Oel, welches constant bei 160—162° C. siedet.

Anlagerung von Blausäure an Isovaleraldoxim.

Das frisch bereitete Oxim wurde in Portionen zu je 10—15 g (was sich als wesentlich zur Erzielung einer guten Ausbeute an Amidoxylnitril erwies) mit einem Ueberschuss höchst concentrirter Blausäure übergossen und zwei Tage unter häufigem Schütteln in einem gut verschlossenen Stöpselglas stehen gelassen. Eine tiefgelbe Färbung zeigt an, dass die Blausäureaddition stattgefunden hat. Längeres Stehenlassen ist nicht rathsam, da meist Dunkelfärbung und völlige Verschmierung eintritt. Nach dem Abdunsten der Blausäure bleibt ein dickes Oel zurück, das beim Abkühlen rasch fest wird und von noch anhaftendem nicht näher untersuchtem Oel leicht getrennt werden kann. In möglichst wenig Aether gelöst scheidet sich auf Zusatz von Petroläther bis zur beginnenden Trübung das gesuchte Nitril nach einiger Zeit in weissen, zarten, verflochtenen Fäden ab, die bei 103—104° schmelzen.

Die Analyse der Substanz ergab folgende Zahlenwerthe:

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2O$.

Procente: C 56.25, H 9.38, N 21.87.

Gef. » » 56.01, » 9.65, » 22.0.

Es lag also das Amidoxylnitril von der Zusammensetzung vor:

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NHOH)CN$.

[1]) Diese Berichte 16, 2180. [2]) Diese Berichte 16, 829.

Die so erhaltene Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Aceton und Eisessig leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich. Das Vorhandensein einer Hydroxylamingruppe im Nitril zeigt sich durch das grosse Reductionsvermögen gegenüber Fehling-Lösung und ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte.

Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Nitril.

Das Nitril wurde allmählich in die 10fache Gewichtsmenge rauchender Salzsäure eingetragen, wobei es sich unter lebhafter Reaction und Wärmeentwicklung auflöst. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur dampft man auf dem Wasserbad ein, bis sich eine beträchtliche Menge Salmiak ausgeschieden hat. Hiervon wird die Lösung abgesaugt und vorsichtig mit Ammoniak bis zur noch schwach sauren Reaction versetzt.

Die α-Amidoxylisocapronsäure fällt in Flocken aus, die aus heissem Wasser in glasglänzenden Säulen auskrystallisiren. In Aether, Petroläther, Benzol ist die Säure unlöslich, in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 151° C. unter starker Gasentwicklung. Fehling-Lösung, Silbersalze, Gold und Platinchloridlösungen reducirt sie schon in der Kälte.

Nach dem analytischen Befund hat sie die Zusammensetzung:

$$(CH_3)_2\,CH\,.\,CH_2\,.\,CH\,(NHOH)\,COOH.$$

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}O_3N$.

Procente: C 48.98, H 8.84, N 9.52.

Gef. » » 48.75, » 9.04, » 9.68, 9.73.

Erhitzt man die Amidoxylisocapronsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so findet unter Kohlensäureentwicklung eine tiefer gehende Zersetzung statt, das Gleiche tritt auch beim Erhitzen der Säure mit Salzsäure im geschlossenen Rohr ein, dabei macht sich auch deutlich der Geruch nach Isovaleraldehyd bemerkbar. Bei der trocknen Destillation liefert sie, ähnlich wie ihre niedrigeren Homologen, neben Wasser und kohlensaurem Ammoniak geringe Mengen eines stark nach Pyridinbasen riechenden Oels.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Nitril.

α-Isonitrosoisobutylessigsäure.

Versucht man das Nitril nach der Methode von Tiemann[1]) mit concentrirter Schwefelsäure zu verseifen, so kommt man zu einem anderen wasserstoffärmeren Product. Man trägt 1 Th. Nitril in die 10fache Menge concentrirter Schwefelsäure unter guter Kühlung ein. Die Verseifung ist beendet, wenn eine Probe mit Wasser versetzt keine Trübung mehr giebt. Man verdünnt nun mit viel Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryum. Das eingeengte Filtrat scheidet

[1]) Diese Berichte 15, 2030.

schön ausgebildete tafelförmige Krystalle ab, die aus Aether umkrystallisirt werden können. Der Körper schmilzt bei 146 — 147° und erwies sich durch Verhalten und Analyse als das Amid der α-Isonitrosoisobutylessigsäure.

Die gefundenen Werthe sind die folgenden:

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}O_2N_2$.

Procente: C 50.00, H 8.33, N 19.44.
Gef. » » 48.03, » 8.54, » 19.7, 19.63.

Das Amid ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig, schwer löslich in Benzol, Toluol, unlöslich in Petroläther. Fehling-Lösung und Silberlösung werden von dieser Verbindung in der Kälte nicht reducirt.

Zur Ueberführung des Amids in die entsprechende Säure habe ich dasselbe mit einer 10procentigen Natronlösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs erhitzt. Der hierauf mit Salzsäure angesäuerten Lösung entzog Aether einen in weissen langen Nadeln krystallisirenden Körper, der weder Fehling- noch Silberlösung in der Kälte reducirte, stark saure Eigenschaften besass und bei 159—160° schmolz. Die Analyse des Silbersalzes ergab einen Silbergehalt, der auf den für das isonitrosoisobutylessigsaure Salz erforderlichen stimmte.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_3NAg$.

Procente: Ag 42.46.
Gef. » » 42.38.

Aug. Schneefuss: »Ueber α-Amidoxylcaprylsäure.«

Einwirkung von Blausäure auf Oenanthaldoxim.

Das zu meinen Versuchen verwandte Oenanthaldoxim wurde in der von Goldschmidt angegebenen Weise[1]) dargestellt. Lässt man dieses Oxim in kleinen Portionen mit viel überschüssiger Blausäure unter häufigem Umschütteln stehen, so löst sich nach einigen Tagen dasselbe vollständig auf. Sobald starke Braunfärbung der Lösung eintritt, bringt man die überschüssige Blausäure zum Verdunsten. Es bleibt eine gelblich bis braungefärbte, schwammige Masse zurück, die sich nach einiger Zeit mit einer sammetartigen Haut überzieht. Dieser Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Zur Reinigung wurde derselbe in Aether gelöst und durch Petroläther fractionsweise ausgefällt, wobei zuerst noch unverändertes Oxim, dann aber das Nitril gefällt wurde. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser theilweisen Fällung erhielt ich, wenn auch in ziemlich geringer Menge, eine weisse, papieränliche Masse vom Schmelzpunkt 92—93° C. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}N_2O$.

Procente: C 61.54, H 10.26, N 17.94.
Gef. » » 61.32, » 10.51, » 17.87.

[1]) Diese Berichte 25, 2593.

Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Nitril.

Trägt man das Nitril in die 4—5fache Menge concentrirter Salzsäure ein, so löst sich dasselbe allmählich auf. Nach 48stündigem Stehen wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Allmählich schied sich Salmiak aus, von dem abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction neutralisirt, worauf eine dicke, flockige Masse ausfiel, die — in Wasser sehr wenig löslich — von anhaftendem Salmiak leicht zu befreien war und aus heissem Alkohol umkrystallisirt in weissen Rhomboëdern ausfiel, die den Schmelzpunkt 168° C zeigten. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}O_3N$.

Procente: C 54.86, H 9.71. N 8.0.

Gef. » 54.37, 10.01. » 8.21.

Wie erwartet, lag die α-Amidoxylcaprylsäure von der Formel $CH_3 . (CH_2)_5 . CH(NHOH)COOH$ vor.

Dieser Körper zeigt durchaus Säurecharakter; er röthet blaues Lackmuspapier und macht aus Sodalösung beim Erwärmen Kohlensäure frei. Er ist löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Aether. In der Wärme löst er sich in Aldehyden und Ketonen. Fehling'sche Lösung und Silbersalze werden bereits in der Kälte reducirt.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Nitril der Amidoxylcaprylsäure.

α-Isonitrosocaprylsäure.

Trägt man das Nitril in die 4—5fache Menge concentrirter Schwefelsäure allmählich ein, so löst sich dasselbe unter starker Erwärmung auf, wobei der Geruch nach schwefeliger Säure deutlich hervortritt. Giesst man nach 1—2 Tagen die Lösung in Wasser und neutralisirt unter Erwärmen mit Baryumcarbonat, so scheidet sich aus der filtrirten und eingedampften Lösung beim Erkalten ein weisser Körper aus, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in glänzenden Nadeln erhalten wird und den Schmelzpunkt 138—139° C. zeigt. In Alkohol, Aether, Benzol ist derselbe leicht löslich, unlöslich dagegen in Petroläther. Beim Erhitzen mit Natronlauge tritt Ammoniakentwicklung auf, es liegt demnach ein Säureamid vor und zwar das Amid der Isonitrosocaprylsäure, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 55.81, H 9.30, N 16.28.

Gef. » » 55.42, » 9.73, » 16.54.

Fehling'sche Lösung und Silbersalze werden durch diesen Körper in der Kälte nicht reducirt.

Die Verseifung des Amids zur Säure steht noch aus.

296. S. Ruhemann: Zur Kenntniss der Dihydroxypyridine.

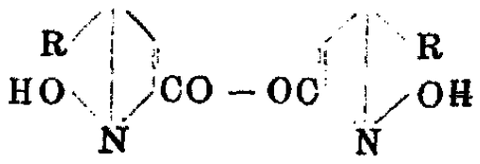
(Eingegangen am 15. Juni.)

In dem »Journal of the Chemical Society« [1]) habe ich einige Homologe des $\alpha\alpha'$-Dihydroxypyridins beschrieben, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die Substitutionsproducte des Glutaconsäureäthylesters in analoger Weise entstehen, wie das Amid der Dioxyisonicotinsäure (Citrazinamid) aus dem Aconitsäureester. Die Dihydroxypyridine enthalten die Hydroxylgruppen in derselben Stellung in dem Pyridinkern, wie das Resorcin in dem Benzolring. In der That ist das Verhalten jener Verbindungen demjenigen des Resorcins überraschend ähnlich.

Wie das letztere durch Phtalsäureanhydrid in das Fluoresceïn übergeführt wird, so entstehen unter dem Einflusse desselben Reagens aus den Dihydroxypyridinen die analogen Phtaleïne, deren alkalische Lösungen eine rothe Farbe und blaugrüne Fluorescenz zeigen.

Auf Zusatz von Eisenchlorid zu den wässrigen oder salzsauren Lösungen der Pyridinverbindungen bilden sich in Wasser unlösliche gelbe Farbstoffe, welche aus Eisessig in zu Gruppen vereinigten Nadeln krystallisiren.

Aus der Analyse und dem Verhalten des aus dem Aethylhydroxypyridin sich bildenden Körpers wurde geschlossen, dass jene Verbindungen als Hydroxychinone von der Formel



anzusprechen sind.

Das Resorcin giebt zwar in wässriger Lösung eine dunkel-violette Färbung, allein gelöst in Salzsäure tritt eine solche Reaction nicht ein. Ob das Metallchlorid in ähnlicher Weise oxydirend auf das Benzolderivat, wie auf das des Pyridins einwirkt, werden Versuche lehren, welche im Gange sind.

Metadihydroxybenzol und seine Homologen werden in ammoniakalischen Lösungen leicht oxydirt. Resorcin geht, wie Malin [2]) angiebt, mit Ammoniak eine Verbindung $C_6H_6O_2,NH_3$ ein, welche an der Luft zerfliesst und sich grün, alsdann indigoblau färbt. Wurster [3]) erhielt denselben Farbstoff beim Kochen einer ammoniakalischen Lösung des Resorcins mit Wasserstoffsuperoxyd und betrachtet denselben als identisch mit dem von Benedikt und Julius [4]) und gleichzeitig von Traub und Hock [5]) erhaltenen und von den letzteren Lakmoïd ge-

[1]) Journ. Chem. Soc. 63, 259, 874.
[2]) Ann. d. Chem. 138, 80. [3]) Diese Berichte 20, 2938.
[4]) Monatsh. f. Chem. 5, 534. [5]) Diese Berichte 17, 2615.

nannten Körper. Die Dihydroxypyridine zeigen dasselbe Verhalten. Unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft scheiden sich aus ihren ammoniakalischen Lösungen allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei gleichzeitigem Erhitzen auf dem Wasserbade, blaue Farbstoffe ab; dieselben entstehen gleichfalls beim schwachen Erwärmen der Lösungen mit wenig Wasserstoffsuperoxyd. Diese Farbstoffe sind cantharidenglänzende Substanzen, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol mit blauer Farbe lösen; von Eisessig werden sie mit rothvioletter Farbe aufgenommen und durch Ammoniak wieder gefällt. Diese Körper sind aller Wahrscheinlichkeit nach analog zusammengesetzt, wie das Lakmoïd und das Orceïn. Ich beabsichtige, dieselben näher zu untersuchen.

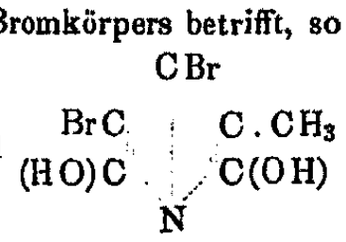
Brom wirkt wie auf Resorcin und seine Homologen, so auch auf die Dihydroxypyridine leicht substituirend ein. Es wurde nur das Methyldihydroxypyridin nach dieser Richtung hin näher studirt.

Dibrommethyldihydroxypyridin. Fügt man zu einer Lösung des Methyldihydroxypyridins in concentrirter Salzsäure Bromwasser, so entsteht ein Niederschlag, welcher auf weiteren Zusatz des Halogens in Lösung geht. Aus der klaren Flüsigkeit scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Nadeln ab, welche bei 145° unter Zersetzung schmelzen. Die im Vacuum getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse Werthe, welche der Formel $C_6H_5Br_2NO_2$ entsprechen.

Analyse: Ber. Procente: C 25.44, H 1.77, N 4.95, Br 56.53.
Gef. » » 25.79, » 1.97, » 5.02, » 56.33.

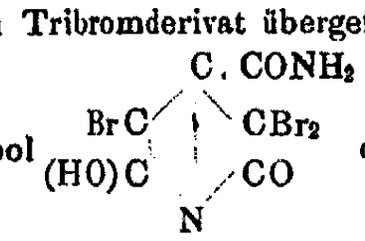
Das Dibrommethyldihydroxypyridin löst sich in warmem Wasser und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus; ebenso wird dasselbe leicht von verdünnter Kalilauge aufgenommen und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkali tritt jedoch Zersetzung ein.

Was die Constitution des Bromkörpers betrifft, so wird man nicht



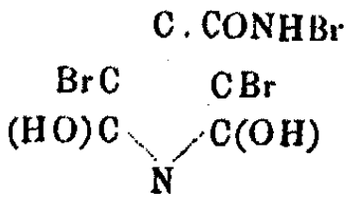
anstehen, sie durch die Formel auszudrücken.

Es mag hier erwähnt werden, dass das Citrazinamid durch Einwirkung von Brom in ein Tribromderivat übergeführt wird, dessen



Constitution durch das Symbol dargestellt wurde[1]).

[1]) Ruhemann, diese Berichte 20, 3369; 21, 1247.

Allein demselben könnte auch die Formel  zukommen.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, gedenke ich die Citrazinsäure zu bromiren. Ist die erstere Formel für das Citrazinamid die richtige, so wird man auch hier ein Tribromderivat, im anderen Falle ein Dibromsubstitutionsproduct erwarten.

Gonville & Caius College, Cambridge.

297. Alfred Werner. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure.

[2. Abhandlung.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

In einer im vorigen Jahre in diesen Berichten veröffentlichten Abhandlung über dasselbe Thema habe ich versucht, durch Einführung einer einheitlichen Nomenclatur, die in den Formeln der Benzhydroxamsäurederivate zum Ausdruck gelangenden Beziehungen, auch in der Bennenung der Verbindungen möglichst genau wiederzugeben. Ich bezeichnete die Verbindungen, in denen unzweifelhaft eine Oximgruppe angenommen werden muss als Benzhydroximsäuren, zum Unterschied von denjenigen, deren Formel vor der Hand nicht eindeutig erscheint, da deren Eigenschaften sowohl mit der Formel $R.C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}N<\overset{H}{OR}$ als auch mit der Formel $R-C\overset{OH}{\diagdown\!\!\!=\!\!\diagup}N.OR$ vereinbar sind.

Für die Benzhydroximsäuren wurde der Beweis erbracht, dass die von Lossen in jener Gruppe beobachteten sogenannten physikalischen Modificationen, auf geometrische Stickstoffisomerie zurückzuführen sind, dass jene Verbindungen geometrisch isomere Oxime darstellen.

Dieser Beitrag zur Chemie der Benzhydroxamsäurederivate wurde von Lossen kurz nachher besprochen[1]); seine Kritik zwingt mich, den in ihr vielleicht zum Ausdruck gelangenden Vorwurf, ich hätte mich unberechtigter Weise in das Arbeitsgebiet hineingedrängt, zurückzuweisen.

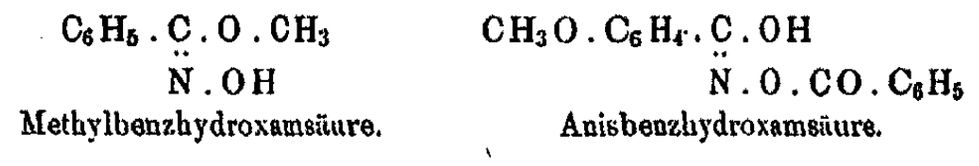
Die Arbeit wurde ausgeführt um die von Hantzsch und mir über die Natur der Isomeren Lossen's ausgesprochene Ansicht[2]) zu

[1]) Diese Berichte 25, 433. [2]) Diese Berichte 22, 21.

begründen; diese Verbindungen erschienen als geometrisch isomere Oxime und ihre Untersuchung war damals für unsere Theorie von actueller Wichtigkeit; ausserdem hatte W. Lossen auf eine Anfrage von Prof. Hantzsch brieflich mitgetheilt, dass uns das Arbeiten auf dem Gebiete freistehe, da wir von neuen Gesichtspunkten ausgehend, zur Untersuchung dieser Verbindungen veranlasst wurden.

W. Lossen hat gegen meinen Nomenclaturvorschlag verschiedene Einwände erhoben, welche kurz besprochen werden mögen.

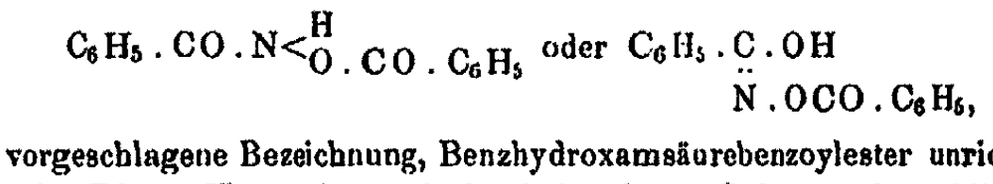
Indem W. Lossen zugiebt, dass meine Nomenclatur streng systematisch ist, wird nach meiner Ansicht die Berechtigung derselben auch von ihm anerkannt, obwohl er es vorzieht, an der historischen Nomenclatur festzuhalten. Zur Charakteristick dieser historischen Nomenclatur sei nur noch einmal darauf hingewiesen, dass sie für ganz verschieden constituirte Verbindungen, zu ganz gleich gebildeten Namen führt, wie z. B.



Methylbenzhydroxamsäure. Anisbenzhydroxamsäure.

Wenn jeder, der einen Einblick in die wechselseitigen Beziehungen zwischen den Derivaten der Benzhydroxamsäure zu haben wünscht, zunächst sämmtliche Arbeiten nachlesen muss, um die historischen Namen zu verstehen, so muss ich es noch einmal als dringend nöthig erachten, an Stelle dieser Namen solche zu setzen, welche ihre Constitution zum Ausdruck bringen.

Lossen findet, dass die von mir für die sogenannte Dibenzhydroxamsäure,



vorgeschlagene Bezeichnung, Benzhydroxamsäurebenzoylester unrichtig sei. Dieser Namen ist nach der bei anderen Oximen gebräuchlichen Regel gebildet; die Benzoylderivate von Oximen werden Benzoylester genannt, und da die Benzhydroxamsäure als Oxim betrachtet werden kann, so ist auch diese Namenbildung berechtigt. Wenn man nur die Namen, aber nicht die Natur der Verbindungen in Betracht zieht, könnte man allerdings die Verbindung Benzhydroxamsäure-Benzoësäureanhydrid nennen, niemand wird aber wohl zugeben wollen, dass ein Säureanhydrid nach der Schotten'schen Benzoylirungsmethode entstehen kann; nach dieser Methode entstehen Benzoylester von Alkoholen, Oximen u. s. w., aber keine Säureanhydride; der vorgeschlagenene Namen ist somit auch mit der Bildung in Uebereinstimmung.

Lossen hebt hervor, dass das Verhältniss von Aethylbenzhydroximsäure zu benzhydroxamsaurem Aethyl demjenigen von Aethylmilchsäure zu milchsaurem Aethyl entspricht. Es ist klar, dass an dieser Beziehung nichts geändert wird, wenn wir statt Aethyl ein saures Radikal z. B. Benzoyl einführen, mag dadurch auch die übrigbleibende Hydroxylgruppe ihre Function leicht ändern, dem benzhydroxamsauren Aethyl entspricht das benzhydroxamsaure Benzoyl; beide entsprechen dem milchsauren Aethyl. Wenn wir den Wasserstoff in der Hydroxylgruppe des milchsauren Aethyls durch Kalium ersetzen, so kommen wir zum Kaliummilchsäureäther, genau so vom Benzhydroxamsäurebenzoylester zum Kaliumbenzhydroxamsäurebenzoylester. $C_6H_5 . C\begin{cases} OK \\ N . O . CO . C_6H_5 \end{cases}$. Der Name ist somit vollständig richtig gebildet. Wenn man, was Lossen tadelt, aus demselben nicht heraushört, dass wir es mit dem Salz einer Säure zu thun haben, so hat dies seinen Grund darin, dass wir gar keine eigentliche Säuregruppe vor uns haben, sondern nur ein schwach saures Wasserstoffatom. Die Substitution analoger Wasserstoffatome in anderen Verbindungen führt zu Namen, denen man ganz das Gleiche vorwerfen könnte z. B. Kaliumnitromethan, Kaliumacetessigester, Kaliumsalicylaldehyd u. s. w.

Die übrigen Einwände Lossen's gegen meinen Nomenclaturvorschlag sind nicht sachlicher Natur und können deshalb übergangen werden.

Auch die experimentellen Thatsachen und die aus denselben gezogenen Schlüsse hat Lossen in seiner Kritik in Frage gestellt, es sei nun auf diesen Theil näher eingetreten.

In der angeführten Abhandlung habe ich den Beweis für die Auffassung der physikalischen Modificationen der Aethylbenzhydroximsäuren als geometrische Isomere in vier verschiedene Theile zerlegt.

1. Nachweis der chemischen Individualität der verschiedenen Modificationen durch Darstellung verschiedener Acetyl- und Paranitrobenzylderivate. Diese chemische Individualität war, wie Lossen nach Erscheinen meiner Abhandlung mitgetheilt hat, schon früher für die verschiedenen Modificationen der Aethylanishydroximsäure und Aethylparatolylhydroximsäure nachgewiesen worden; die betreffenden Beobachtungen waren jedoch nur in Inauguraldissertationen veröffentlicht, und somit bis zur letzten Abhandlung Lossen's wohl den meisten Chemikern unbekannt. Die chemische Individualität der verschiedenen Modificationen steht somit über jedem Zweifel; ich habe den Nachweis inzwischen noch dadurch vervollständigt, dass es mir gelungen ist, aus der (α-) d. h. Aethylsynbenzhydroximsäure den Synbenzoylester darzustellen, während unter den bis jetzt eingehaltenen Bedingungen stets nur der Antiester erhalten worden war. Auch

über den zweiten Theil, der den Beweis erbringt, dass die Verbindungen gleiche Moleculargrösse besitzen, herrscht nach den beiderseitigen Bestimmungen kein Zweifel mehr. Der dritte Theil bestand im Nachweis, dass den verschiedenen Modificationen die gleiche Structurformel zukommt; derselbe war durch die Arbeiten von Lossen im Allgemeinen gegeben und wurde durch quantitative Bestimmung der Spaltungsproducte, Hydroxylamine und Bensoësäure über jeden Zweifel erhoben.

Die heftigste Kritik Lossen's wendet sich aber gegen den vierten Theil der Beweisführung, die Bestimmung der Raumformeln der geometrisch isomeren Aethylbenzhydroximsäuren.

Lossen bezweifelt die Richtigkeit mehrerer meiner Beobachtungen, ohne jedoch diese Zweifel zu begründen. Wie ich im Folgenden zeigen werde, sind die früheren Beobachtungen bis auf einen Punkt vollständig den Thatsachen entsprechend, und dieser Punkt ist für die Beweisführung unwesentlich; er betrifft den Wassergehalt des Phosphorsäureäthers, der aus Aethylantibenzhydroximsäure erhalten wird.

Aus dem früher erhaltenen, zu niedrigen Kohlenstoffgehalt berechnete ich die Formel $\left(\begin{matrix}C_6H_5\,.\,\dot{\underset{\ddot{}}{C}}\,.\,OC_2H_5\\ N\,.\,O\end{matrix}\right)_3 PO + H_2O$, während neue Analysen zur Formel $\left(\begin{matrix}C_6H_5\,.\,\dot{\underset{\ddot{}}{C}}\,.\,OC_2H_5\\ N\,.\,O\end{matrix}\right)_3 PO$ geführt haben.

Experimenteller Theil.

I. Darstellung von Aethylsynbenzhydroximsäurebenzoylester aus Aethylsynbenzhydroximsäure,

$$C_6H_5\,.\,\dot{\underset{\ddot{}}{C}}\,.\,OC_2H_5$$
$$C_6H_5\,.\,CO\,.\,O\,.\,N.$$

Nach den bis jetzt vorliegenden zahlreichen Versuchen über Benzoylirung von *α*-, d. h. Aethylsynbenzhydroximsäure war man berechtigt, anzunehmen, dass bei dieser Reaction stets eine Umlagerung in die Antisäure, resp. in den Antiester vor sich geht; stets war Aethylantibenzhydroximsäurebenzoylester erhalten worden; es war dies wohl einer der Hauptgründe, welche Lossen veranlasst hatten, die verschiedenen Aethylbenzhydroximsäuren als physikalische Modificationen zu betrachten. Verwendet man aber zur Benzoylirung statt verdünnte Natronlauge, wie es gewöhnlich geschieht, concentrirte Kalilauge, so erhält man quantitativ ohne Umlagerung den Synester.

1 g Synsäure wurde in concentrirter Kalilauge gelöst und unter Schütteln mit 0.8 g Benzoylchlorid versetzt; es wurden 1.5 g Ester

erhalten, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 58° besass und durch Erhitzen mit concentrirtem Kali die ursprüngliche Synsäure mit dem Schmelzpunkt 53—54° zurückbildete.

II. Beckmann's Umlagerung in ihrer Anwendung auf die beiden Aethylbenzhydroximsäuren.

a) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethylsynbenzhydroximsäure,

$$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . OC_2H_5$$
$$HO . N$$

Die Arbeitsweise entsprach vollständig der früher [1]) angegebenen, war also im Allgemeinen die zur Bestimmung der Raumformeln von Oximen von Hantzsch vorgeschlagene. Die loc. cit. gemachte Angabe, dass sich das zuerst ausgeschiedene salzsaure Salz wieder löst, bedeutet, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Veränderung und dabei Lösung erfolgt.

Nach vollständigem Verschwinden des salzsauren Salzes wird auf Eis gegossen, mit alkoholfreiem Aether aufgenommen und mit Soda gewaschen. Das nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel enthielt 18.2 pCt. Chlor, während die Formel $H_5C_2O\overset{Cl}{>}C = N . C_6H_5$ 19.3 pCt. verlangt, trotzdem reagirte dasselbe nicht sauer. Lässt man das Oel nicht ganz trocken mit etwas Alkali stehen, so ist es nach einigen Tagen erstarrt, ein grosser Theil der Substanz ist Phenylurethan, ein kleiner Diphenylharnstoff; lässt man das Oel stark feucht stehen, so bildet sich nur wenig Phenylurethan, etwas mehr Diphenylharnstoff, die Hauptmenge der Zersetzungsproducte ist jedoch salzsaures Anilin.

Ein anderes Product konnte trotz mehrfachen Wiederholens der Reaction nicht nachgewiesen werden, speciell war unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen kein Phosphorsäureäther entstanden.

Erhitzt man das trockene Oel für sich, so nimmt der scharfe Geruch desselben bedeutend zu, gleichzeitig tritt eine theilweise Zersetzung ein. Das entstehende Product enthält Phenylcyanat.

Die wiederholten Versuche bestätigen somit vollständig die frühere Auffassung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethylsynbenzhydroximsäure. Die Eigenschaften des ersten öligen Umlagerungsproductes führen zum Schluss, dass dasselbe zum grössten Theil aus Anilidochlorkohlensäureäther besteht.

Ein Versuch, den Anilidochlorkohlensäureäther synthetisch aus Phenylurethan durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid darzu-

---

[1]) Diese Berichte 25, 38.

stellen, schlug fehl; bei der Reactionstemperatur entsteht als Hauptproduct Phenylcyanat.

b) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethylantibenzhydroximsäure,

$$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . OC_2H_5$$
$$\underset{\cdot\cdot}{N} . OH$$

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie die früher angegebene[1]).

Unter den dort eingehaltenen Bedingungen konnte der Phosphorsäureäther in einer Ausbeute von 70 pCt. erhalten werden; ein kleiner Theil der Säure scheint sich der Umlagerung zu entziehen, denn beim nachherigen Waschen mit Wasser tritt der Geruch nach Benzoëäther auf; dieser Benzoëäther verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung der wässrigen Salzsäure auf unveränderte Säure. Trotz der speciell darauf verwendeten Mühe konnte keines der bei der Synsäure beobachteten Producte sicher nachgewiesen werden.

Die Analyse des Phosphorsäureäthers ergab:

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{30}O_7N_3P$.

Procente:	C 60.1,	H 5.5,	N 7.7,	P 5.7.
Gef. »	» 59.8, 60.0,	» 5.9, 5.7,	» 8.0,	» 5.5.

Der früher zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt hatte mich veranlasst, die Formel $\left(\begin{matrix}C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . OC_2H_5\\ \underset{\cdot\cdot}{N} . O\end{matrix}\right)_3 PO + H_2O$ aufzustellen, welche hiermit berichtigt wird zu $\left(\begin{matrix}C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . OC_2H_5\\ \underset{\cdot\cdot}{N} . O\end{matrix}\right)_3 PO$.

Die chemische Natur der Verbindung als Phosphorsäureäther der Aethylantibenzhydroximsäure konnte in unzweideutiger Weise durch rückläufige Spaltung in die Componenten bewiesen werden. Kocht man die Verbindung mit alkoholischem Kali, bis sich der Alkohol verflüchtigt hat, so lässt die erhaltene Lösung beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr ausfallen, ein Zeichen, dass der Körper verändert wurde. Leitet man Kohlensäure ein, so entsteht eine milchige Trübung, die bald erstarrt. Aus Aether umkrystallisirt, zeigt der Körper den Schmelzpunkt 67°; durch verdünnte Salzsäure wird er gespalten in Benzoëäther und Hydroxylamin, eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 8.8.
Gef. » » 8.9.

Es ist somit Aethylantibenzhydroximsäure zurückgewonnen worden. Die wässrige Lösung, welche durch Ausäthern von Hydroximsäure befreit war, gab mit Salpetersäure angesäuert und mit Ammonmolyb-

---

[1]) Diese Berichte 25, 40.

dat versetzt, den für Phosphorsäure charakteristischen Niederschlag in reichlicher Menge.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, waren die früher in Bezug auf die Configuration der geometrisch isomeren Aethylbenzhydroximsäuren gezogenen Schlüsse den Thatsachen entsprechend; die sogenannte α-Modification hat die Configuration mit Nachbarstellung von C_6H_5 und OH; die β-Modification die Configuration mit Nachbarstellung von $.O.C_2H_5$ und OH.

Die Annahme Lossen's, das primäre Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Aethylsynbenzhydroximsäure sei Phenylcyanat, entspricht den Thatsachen nicht. Die weitere Annahme, dass sowohl bei der Syn- als auch bei der Antisäure bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zwei Reactionen nebeneinander verlaufen, wovon die eine Beckmann'sche Umlagerung, die andere Bildung von Phosphorsäureäther bedingt, ist unhaltbar. Aus Synsäure entsteht in sehr guter Ausbeute Anilidochlorkohlensäureäther, ein Phosphorsäureäther konnte nicht beobachtet werden; aus der Antisäure entsteht Phosphorsäureäther, andere Umsetzungsproducte entstehen nicht oder wenigstens nur in minimalen Mengen.

Damit glaube ich dargethan zu haben, wie wenig die von Lossen an meiner Arbeit geübte Kritik sich auf objective Beurtheilung der thatsächlichen Verhältnisse gründete.

Zürich, Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

298. Alfred Werner: Ueber Hydroxylaminessigsäure und Derivate derselben.

(Eingegangen am 10. Juni.)

In diesen Berichten (25, 27), habe ich die Beobachtung mitgetheilt, dass die Benzenylchloroximessigsäure [1]) $\begin{matrix} C_6H_5 . C . Cl \\ \vdots \\ N . O . CH_2 . COOH \end{matrix}$. in 2 Modificationen besteht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Modificationen geometrische Isomere darstellen, und ich habe deshalb versucht, die Raumformeln derselben zu bestimmen; die Versuche haben das Angestrebte bis jetzt nicht erreicht, dabei ist jedoch ein interessanter Körper, nämlich die Hydroxylaminessigsäure, $\begin{matrix} CH_2 . O . NH_2 \\ COOH \end{matrix}$,

[1]) Diese Verbindung habe ich früher Benzenylchloroximglycolsäure genannt; die Bezeichnung Benzenylchloroximessigsäure ist richtiger und erinnert sofort an Hydroxylaminessigsäure, als deren Derivat sie erscheint.

erhalten worden, über deren Darstellung ich hier vorläufig berichten möchte.

Den Configurationsbeweis gedachte ich in der Weise zu erbringen, dass ich durch Ersatz des Chlors in den Benzenylchloroximessigsäuren durch Aethoxyl dieselben in Aethylbenzhydroximsäuren verwandelte, um die entstehenden Verbindungen mit den geometrischen Isomeren zu vergleichen, welche durch Einführung von $.CH_2.COOH$ in die Aethylbenzhydroximsäuren entstehen. Diese Reactionen lassen sich in der That leicht durchführen, die entstehenden Säuren $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.OC_2H_5$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}.O.CH_2.COOH$ sowohl, als ihre Salze sind jedoch nicht in krystallisirtem Zustand zu erhalten und konnten somit nicht identificirt werden.

Im Gegensatz zu den Benzenylchloroximessigsäuren, welche gegen Säuren sehr beständig sind, sind die daraus entstehenden Aethylbenzhydroximsäurederivate sehr empfindlich. Schon beim Uebergiessen mit Salzsäure tritt der Geruch nach Benzoëäther auf, und beim kurzen Erwärmen mit derselben sind die Verbindungen vollständig gespalten. Die Spaltungsproducte sind Benzoëäther und salzsaure Hydroxylaminessigsäure.

$$\begin{matrix} CH_2.O.NH_2H \\ \dot{C}OOH \qquad Cl. \end{matrix}$$

Um zu erforschen, ob analog der Benzenylchloroximessigsäure auch andere Verbindungen in 2 Formen auftreten, wurden folgende Verbindungen dargestellt.

$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.Fl$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}.O.CH_2.COOH$' Benzenylfluoroximessigsäure.

$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.Br$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}.O.CH_2.COOH$' Benzenylbromoximessigsäure.

$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.O.NO$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}.O.CH_2.COOH$' Benzenylnitritooximessigsäure.

Bei keiner dieser Verbindungen konnte jedoch bis jetzt eine analoge Umwandlung beobachtet werden.

Aus der Benzenylnitritooximessigsäure erhielt ich endlich noch die Benzoylhydroxylaminessigsäure

$$C_6H_5.CONH.O.CH_2.COOH.$$

Ueber Hydroxylaminessigsäure.

Den Ausgangspunkt der nachfolgend beschriebenen Versuche bildet die zuerst von Koch[1]) dargestellte Benzenylamidoximessigsäure $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.NH_2$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}.O.CH_2.COOH$. Ich habe eine bedeutend einfachere Dar-

[1]) Diese Berichte 22, 3161.

stellungsmethode dieser Verbindung aufgefunden; sie beruht darauf, dass das Kaliumsalz der Säure viel schwerer löslich ist als das Natriumsalz.

Man arbeitet am besten nach folgender Vorschrift: 1 Mol. Chloressigäther und 1 Mol. Benzenylamidoxim werden mit gewöhnlichem Alkohol bis zur klaren Lösung vermischt; zu derselben giebt man 2 Mol. Kalilauge in wenig Wasser gelöst und setzt noch so viel Alkohol zu, bis alles klar gelöst ist.

Dieses Gemisch wird auf dem Wasserbad am Rückflusskühler 4 Stunden erhitzt und dann der Alkohol abgedampft; beim Erkalten der zurückbleibenden wässrigen Lösung erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei des Kaliumsalzes der Benzenylamidoximessigsäure. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser ist es rein und stellt scharf zugespitzte grosse Blätter dar.

Die Benzenylchloroximessigsäure wurde nach der früher angegebenen Methode dargestellt.

Aethylbenzhydroximessigsäure, $C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . OC_2H_5$ / $\underset{\cdot\cdot}{N} . O . CH_2 . COOH$.

Diese Verbindung wurde sowohl aus der α- als auch aus der β-Modification der Benzenylchloroximessigsäure gewonnen. Zu 1 Mol. in absolutem Alkohol gelöster Benzenylchloroximessigsäure giebt man eine Lösung von 2 Mol. Natrium in absolutem Alkohol, erhitzt während 3 Stunden auf dem Wasserbad und verdampft zum Schluss den Alkohol. Man erhält einen syrupförmigen Rückstand, der in Wasser aufgenommen wird; durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure fällt man die Aethylbenzhydroximessigsäure aus und extrahirt dieselbe mit Aether. Sie stellt ein dickflüssiges Oel dar, welches nicht krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO_4$.

Procente: C 59.19, H 5.8, N 6.2.

Gef. » » 58.8, » 6.2, » 6.5.

Als man genau in derselben Weise mit der β-Benzenylchloroximessigsäure verfuhr, erhielt man ein ähnliches Oel, dessen Analyse Folgendes ergab.

Analyse: Ber. Procente: C 59.19, H 5.8, N 6.2.

Gef. » » 59.01, » 6.0, » 6.35.

Die Salze beider Säuren sind ölig oder harzig, krystallisirte Derivate konnten bis jetzt nicht erhalten werden, und das Gleiche ist der Fall mit den Säuren, welche durch Einwirkung von Chloressigäther auf Aethylbenzhydroximsäure erhalten werden, wodurch eine Unterscheidung der eventuell isomeren Säuren bis jetzt verhindert wurde.

Gegen wässrige Mineralsäuren sind die Aethylbenzhydroximessigsäuren sehr empfindlich, durch kurzes Erwärmen mit Salzsäure werden

dieselben zersetzt, wobei reichlich Benzoëäther entsteht. Man entfernt denselben durch Ausschütteln mit Aether, dampft die wässrige Lösung ein, wäscht noch einmal mit Aether und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Man erhält weisse, derbe Nadeln, welche das salzsaure Salz der Hydroxylaminessigsäure sind:

Analyse: Ber. Procente: N 10.9, Cl 27.6.
Gef. » » 10.86, » 27.6.

Dasselbe schmilzt bei 147—148° unter Gasentwickelung.

Die freie Hydroxylaminessigsäure scheint flüssig zu sein, ihre eingehende Untersuchung ist gleichzeitig mit dem Versuch, die isomere Säure $COOH . CH_2 . NH . OH$ darzustellen, in Angriff genommen.

Benzenylbromoximessigsäure, $C_6H_5 . \underset{\ddot{N}}{C} . Br$ / $N . O . CH_2 . COOH$.

Die Benzenylbromoximessigsäure wurde genau in derselben Weise dargestellt wie die entsprechende Chlorverbindung.

In Aether und Alkohol ist sie sehr leicht löslich, man kann sie auch aus heissem Wasser umkrystallisiren, Schmelzpunkt 135—136°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.4.
Gef. » » 5.33.

Benzenylfluoroximessigsäure, $C_6H_5 . \underset{\ddot{N}}{C} . Fl$ / $N . O . CH_2 . COOH$.

Das Kaliumsalz der Benzenylamidoximessigsäure wird in gesättigter wässriger Lösung in einer Platinschale mit Fluorwasserstoffsäure versetzt und dazu Natriumnitrit in kleinen Portionen unter stetigem Umrühren zugegeben. Es scheiden sich nach kurzer Zeit perlmutterglänzende Blättchen ab, die aus Alkohol umkrystallisirt werden; auch aus heissem Wasser kann man sie umkrystallisiren. Leicht löslich in Aether. Schmelzpunkt 135°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.1.
Gef. » » 7.3.

Interessant ist zu bemerken, dass die Fluor-, Chlor- und Bromoximessigsäure denselben Schmelzpunkt haben.

Benzenylnitritooximessigsäure, $C_6H_5 . \underset{\ddot{N}}{C} . ONO$ / $N . O . CH_2 . COOH$.

Man verfährt wie bei den früheren Darstellungen, nur verwendet man Schwefelsäure[1]).

Weisse glänzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol, Aether; wird durch heisses Wasser zersetzt, unter Abspaltung von Benzoësäure. Schmelzpunkt 95—96°.

Analyse: Ber. Procente: N 12.5.
Gef. » » 12.7.

[1]) Tiemann, diese Berichte 1891. 3453.

Benzoylhydroxylaminessigsäure (Benzhydroxamessigsäure),

$C_6H_5.CO.NH.O.CH_2.COOH$ $\overset{C_6H_5}{HO}>C:N.O.CH_2.COOH$.

Wird erhalten aus der Benzenylnitritooximessigsäure durch Lösen in mässig concentrirter Kalilauge und Erwärmen; längeres Erwärmen ist zu vermeiden, weil sich Benzoësäure bildet.

Man fällt durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Säure und krystallisirt aus Aether um. Schmelzpunkt 135—138°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.1.
Gef. » » 7.4.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, die hier erwähnten Verbindungen in isomere Modificationen überzuführen, die Versuche werden fortgesetzt.

Zürich, Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

299. C. Liebermann: Ueber eine neue Synthese der Allozimmtsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wenn auch die Isomerie der Zimmt- und Allozimmtsäure sich in keiner anderen Weise als durch die van't Hoff-Wislicenus'sche Theorie erklären lässt, und die aus letzterer abgeleiteten Raumformeln:

$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.H$ und $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.H$
$H.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO_2H$ $CO_2H.\overset{\cdot\cdot}{C}.H$
Zimmtsäure Allozimmtsäure

die Erscheinungen im Ganzen recht gut erklären, so fehlt doch auch hier, wie in den meisten Fällen der Stereoisomerie, der positive, auf directe Construction gegründete Beweis für dieses Formelverhältniss.

In dem Suchen nach einem solchen directeren Beweise habe ich mich mit der Benzalmalonsäure befasst, welche nach ihren Entdeckern Claisen und Crismer[1]) und Fittig und Stuart[2]) sehr leicht darstellbar ist, und zweifellos die Constitution $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$, d. i. die Raumformel:

$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.H$
$CO_2H.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO_2H$

besitzt.

Entsprechend dieser Formel zerfällt die Benzalmalonsäure beim Erhitzen gegen 195° nach Claisen und Crismer quantitativ in Zimmtsäure und Kohlensäure.

---

[1]) Ann. d. Chem. 218, 129. [2]) Diese Berichte 16, 1436.

Ein Blick auf die sterische Formel der Benzalmalonsäure zeigt, dass wenn der Zimmtsäure die Raumformel

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . H$$
$$H . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H$$

zukommt, die abgespaltene Kohlensäure der dem C_6H_5 räumlich nächsten CO_2H-Gruppe entstammt.

Liesse sich statt der eben erwähnten die andere Carboxylgruppe in gleicher Weise abspalten, so müsste, falls das Formelverhältniss zwischen Allozimmtsäure und Zimmtsäure das obige wäre, Allozimmtsäure entstehen.

Obwohl bei der hohen Zersetzungstemperatur der Benzalmalonsäure von vornherein die Bildung der Allozimmtsäure als sehr wenig begünstigt, und die der Zimmtsäure als die bei weitem begünstigtere erscheint, wie dies auch der experimentelle Befund von Claisen und Crismer zeigt, so fragte ich mich doch, ob nicht auch unter diesen oder doch vielleicht unter günstiger gestalteten Bedingungen wenigstens ein Theil der Benzalmalonsäure zu Allozimmtsäure und Kohlensäure zum Zerfall zu bringen sein möchte.

Ein Vorversuch über die Beständigkeit der Allozimmtsäure bei der zur Zersetzung der Benzalmalonsäure nöthigen Temperatur ergab insofern ein beruhigendes Resultat, als er zeigte, dass Allozimmtsäure bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 195° durchaus nicht ganz zersetzt wird, sondern noch zu etwa $^7/_{10}$ ihres Gewichtes zurückgewonnen werden kann.

In Folge dieser Erfahrung habe ich Benzalmalonsäure — in Portionen von 20—25 g — im Oelbade auf 195° erhitzt, bis die Entwicklung der Kohlensäure der Hauptsache nach beendet war, was meist in 6—9 Minuten erreicht war. Die Schmelze habe ich quantitativ auf Allozimmtsäure untersucht, welche Operation sich dadurch sehr einfach gestaltet, dass etwa unveränderte Benzalmalonsäure wie gebildete Zimmtsäure in warmem Petroläther nur äusserst wenig, in kaltem fast gar nicht, Allozimmtsäure aber selbst noch in letzterem leicht löslich ist.

Beim Auskochen der Benzalmalonsäureschmelze mit Ligroïn blieb die Hauptmenge ungelöst zurück, und erwies sich als Zimmtsäure. Ein Theil der letzteren schied sich noch beim Auskühlen der Ligroïnfiltrate ab; etwa 6 pCt. vom Gewicht der Schmelze blieben aber in dem kalten Ligroïn gelöst und wurden durch Verdampfen desselben gewonnen. Da letztere Substanz sich schon als, wenn auch noch nicht reine Allozimmtsäure zu erkennen gab, wurde sie in folgender Weise weiter gereinigt:

Die Substanz wurde mit kalter Sodalösung aufgenommen, wobei eine trübe Lösung entstand, welche durch mehrmaliges Ausschütteln

mit Aether geklärt wurde. Dann wurde die Säure frei gemacht, ausgeäthert, der Aether verdunstet und die so erhaltene Säure in ihr schön krystallisirendes saures Anilinsalz[1]) übergeführt. Dieses zeigte den richtigen Schmelzpunkt des allozimmtsauren Anilins. Aus ihm wurde endlich die Säure freigemacht und mehrmals aus wenig lauem Ligroïn umkrystallisirt. So wurde die Säure in den sehr schönen charakteristischen Blättern der Allozimmtsäure erhalten, die richtig bei 67—68° schmolzen, Permanganat unter Bildung von Bittermandelöl reducirten und durch Kochen mit Jod und Schwefelkohlenstoff sich quantitativ in Zimmtsäure umlagern liessen[2]).

Die Analyse ergab scharfe Zahlen für Allozimmtsäure.

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_2$.

Procente: C 72.97, H 5.41.
Gef. » » 72.64, » 5.45.

Die Angabe von Claisen und Crismer, dass Benzalmalonsäure beim Erhitzen nur Zimmtsäure liefere, bedarf also der Einschränkung, dass sich gleichzeitig auch etwas Allozimmtsäure bildet. Die Letztere, welche zur Zeit von Claisen und Crismer's Versuchen noch unbekannt war, konnten diese Chemiker um so eher übersehen, als sie bei dem Umkrystallisiren ihrer Zimmtsäure in den Mutterlaugen bleiben musste.

An reinster Allozimmtsäure (aus dem Anilinsalz) wurden noch ca. 4 pCt. der angewandten Benzalmalonsäure gewonnen; unter Berücksichtigung der beim Reinigen erlittenen Verluste müssen 5—6 pCt. der Benzalmalonsäure zu Allozimmtsäure zerfallen sein.

Da sich Benzalmalonsäure in beliebigen Mengen darstellen lässt, ergiebt sich hiermit ein Weg, kleinere Mengen Allozimmtsäure jederzeit schnell zu beschaffen.

Das oben berührte Formelverhältniss der Zimmt- zur Allozimmtsäure erscheint hiermit nun um so sicherer festgestellt, als Zimmtsäure niemals in Allozimmtsäure übergeht, und daher von einer Entstehung der Allosäure aus der Zimmtsäure hier keine Rede sein kann. Zu lösen bleibt jetzt aber noch die weitere Aufgabe, Bedingungen zu finden, unter denen die Spaltung der Benzalmalonsäure zu Allozimmtsäure die begünstigtere und Hauptreaction wird. Solche Bedingungen sind vielleicht bei Anwendung der sauren Salze oder sauren Aether der Benzalmalonsäure an Stelle der Säure selbst auffindbar, wenn auch meine vorläufigen Versuche in dieser Richtung bisher ohne Erfolg blieben. Ich bin hiermit wie mit der Untersuchung des Zerfalls substituirter Benzalmalonsäuren beschäftigt, von denen man ja zahlreiche, durch Erweite-

---

[1]) Diese Berichte 23, 2515 und 24, 1102.
[2]) Diese Berichte 23, 512.

rung der Claisen'schen Reaction auf andere Aldehyde kennt und herstellen kann, um zu sehen, ob neben den substituirten Zimmtsäuren, die bisher dabei beobachtet sind, nicht auch die zugehörigen substituirten Allozimmtsäuren entstehen, und so zu einer planmässigen Darstellung von Allosäuren zu gelangen.

Org. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

300. C. Liebermann: Zur Theorie der Beizfärbungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Gelegentlich einer kürzlich von Bistrzycki und mir [1]) mitgetheilten Untersuchung hatten wir darauf hingewiesen, dass nicht nur zahlreiche Abkömmlinge der Opiansäure gelb gefärbt sind, sondern auch einige der letzteren, speciell das Tetramethoxyldiphtalyl und das Bisdimethoxylmetaindolon, durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure zu gelben, beizenfärbenden Farbstoffen werden. Die gleichzeitig ausgesprochene Vermuthung, dass die Wirkung der Schwefelsäure auf der Abspaltung der Methyle beruhe, bin ich jetzt dadurch zu beweisen in der Lage, dass die nämlichen beizfärbenden Substanzen auch durch Kochen der gleichen Ausgangsmaterialien mit Jodwasserstoff entstehen, wobei reichlich Jodmethyl abdestillirt.

Das aus dem Bisdimethoxylmetaindolon entstehende Product — zweifellos Bisdioxymetaindolon — habe ich bei der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials vorläufig nicht weiter untersucht [2]).

Dagegen ist das aus Tetramethoxyldiphtalyl und Jodwasserstoff entstehende beizenfärbende Product bereits in ganz ähnlicher Weise von Goldschmiedt und Egger [3]) erhalten und von ihnen als Tetraoxydiphtalyl sicher festgestellt worden. Doch haben diese Autoren die Substanz auf ihre beizenfärbenden Eigenschaften zu prüfen wohl versäumt, oder wenigstens eine diesbezügliche Angabe, die ich hiermit nachtrage, unterlassen.

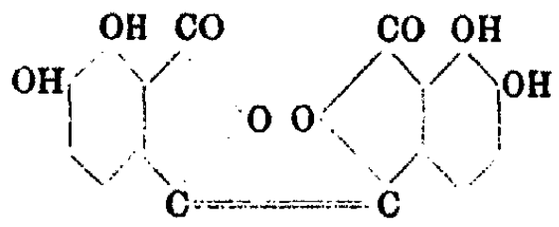
---

[1]) Diese Berichte 26, 539.

[2]) Es entstehen übrigens, je nach der Dauer des Erhitzens mit Jodwasserstoffsäure aus dem Bismethoxylmetaindolon mehrere Producte; das obige, in Wasser und Säuren sehr schwerlösliche und ein in der kalten, verdünnten Jodwasserstoffsäure lösliches, welches aus dieser durch Ammoniak bei Luftzutritt in schönen blauen Flocken ausfällt, die beim Trocknen prächtig rothen Metallglanz annehmen. Die Thonerdebeizen färbt namentlich das erstere Product, und zwar mehr chamoisfarben als gelb, an.

[3]) Wiener Monatshefte 12, 61.

Interessant erscheint die beizfärbende Eigenschaft des Tetraoxydiphtalyls:



weil sie zeigt, dass die Atomgruppirung des Diphtalyls unter Umständen eine farbbildende Gruppe ist, und lehrt, dass auch hier wieder die farbige Substanz beizfärbend wird wegen ihrer je zwei Hydroxyle, welche die »Alizarin«- oder Orthostellung einnehmen.

Auch diese Verbindung bestätigt demnach die Regel, welche ich gemeinsam mit v. Kostanecki[1]) zuerst für die Oxyanthrachinonfarbstoffe aufgestellt habe. Damals zeigten wir, dass zur Verleihung beizenfärbender Eigenschaften an diese Verbindungen eine Hydroxylgruppe nicht genügt, vielmehr unbeschadet der übrigen Theile des Moleküls zwei Hydroxyle erfordert werden, welche aber zugleich in der sog. »Alizarinstellung« (bekanntlich einer Orthostellung) stehen müssen. Kostanecki[2]) hat dann selbständig diese Ansichten auch auf andere Farbstoffgruppen und Orthoverbindungen ausgedehnt, und wenn auch in den complicirteren Fällen[3]) noch manche Erfahrungen gewonnen werden müssen, so bewährt sich die Regel doch in den einfacheren, wo es sich nur um Hydroxyle (oder Hydroxyle und Carboxyle) handelt, recht gut[4]). Gegenwärtig werden nach diesem Grundsatz beizenfärbende Farbstoffe schon vielfach bewusst aufgebaut, und von eben diesem Standpunkt entlehnt die neuerdings in so lebhaften Schwung gekommene Auffindung hochhydroxylirter Anthrachinonfarbstoffe ihre Bedeutung, insofern die Theorie für fünf und mehrhydroxylirte Anthrachinone nur noch beizenfärbende Farbstoffe zulässt.

Diese Sachlage zwingt nun zu der Annahme, dass zwischen der Stellung der Hydroxyle der phenol- und säureartigen Farbstoffe und dem Product ihrer Verbindung mit der Beize gewisse Beziehungen obwalten müssen, in die einen Einblick zu gewinnen für die Theorie der Beizfärberei von Wichtigkeit ist.

Zum näheren Verständniss der folgenden Erörterungen sei zunächst hervorgehoben, dass sämmtliche hier in Betracht zu ziehenden Beizen lediglich Metallhydroxyde resp. -Oxyde[5]), und deren Producte mit

---

[1]) Ann. d. Chem. **240**, 245.

[2]) Diese Berichte **20**, 3146 und **22**, 1347.

[3]) z. B. bei den Chinonoximen, deren Besprechung deshalb hier unterbleibt.

[4]) Eine näherer Aufklärung bedürftige Ausnahme bildet das Hystazarin.

[5]) Ob die Beizoxyde (Thonerde, Eisenoxyd etc.) auf dem gebeizten Stoff in der Form von Hydroxyden, und welcher, oder Oxyden sich befinden, ist noch gänzlich unerwiesen. Wahrscheinlich sind sie und zwar als ganz be-

den säureartigen Farbstoffen demnach — nach dem Färben auf dem Zeuge befindliche — Salze eben dieser Metalloxyde mit den Farbstoffsäuren sind. Ferner gehören alle als Beizen benutzbaren Hydroxyde mehrwerthigen Elementen an, von denen übrigens in der Praxis so gut wie ausschliesslich nur die Oxyde von Al, Fe, Cr und Sn in Betracht kommen.

Sehen wir nun auch hier, zur Vereinfachung der Frage, noch von allen den Färbereien ab, in denen, wie bei den thierischen Fasern, die Gewebsfaser eine andere als nur mechanische Wirkung ausübt, und halten uns zu dem Zweck lediglich an die Färberei der Baumwolle, bei der wenigstens in den nachstehend besprochenen Färbereien von einer chemischen Mitbetheiligung der Faser keine Rede sein kann, so folgt doch aus der Mehrwerthigkeit der Beizoxyde, wie aus der Polybasicität der Farbstoffsäuren, dass auch für dieselbe Beize gegen denselben Farbstoff eine Vielheit von Salzen denkbar und möglich ist. Ueber die Constitution der durch das Färben auf dem Zeuge befindlichen Verbindungen wird sich daher in jedem Einzelfalle auch erst dann ein selbst nur theilweise zutreffendes Urtheil gewinnen lassen, wenn zum Mindesten für jeden Fall das quantitative Verhältniss zwischen dem Farbstoff und dem Oxyd feststeht. Diese Kenntniss fehlt nun eigentlich noch so gut wie vollständig; selbst für das so oft und so eingehend bearbeitete Krapproth und Türkischroth ist fast nichts in dieser Hinsicht Brauchbares in der Literatur vorhanden. Ich bin eben mit den Vorarbeiten beschäftigt, um, zunächst für die beiden genannten, dann aber auch für andere Färbungen, durch grössere Versuchsreihen zu ermitteln, erstens, ob, wie vorauszusehen, das Verhältniss von Farbstoff zu Oxyd ein constantes und dann durch welche Rohformel es ausdrückbar ist.

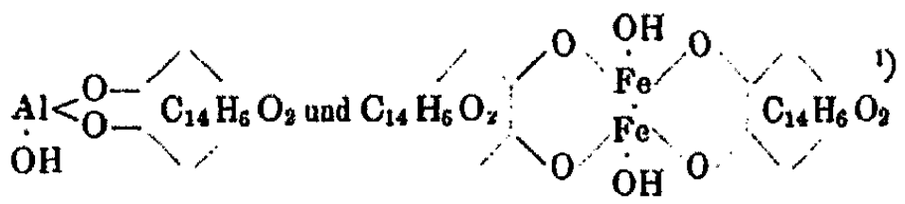
Unter solchen Verhältnissen könnte eine Constitutionsbetrachtung über diese Verbindungen leicht als verfrüht erscheinen. Dennoch liegt in der Erkenntniss, dass nicht ein einzelnes Hydroxyl des Farbstoffes, sondern erst deren zwei benachbarte den Farbeffect — das geforderte Salz — hervorbringen, der Zwang anzunehmen, dass sie bei der Salzbildung, d. h. indem sie ihren Wasserstoff gegen die äquivalente Metallmenge ersetzen, gemeinschaftlich einen Effect ausüben, der anders gestellten Hydroxylen auszuüben verwehrt ist. Und hier leuchtet sogleich die Analogie des Verhaltens dieser Orthohydroxylverbindungen mit dem so bekannten der aromatischen Orthoverbindungen bei zahllosen Ringschliessungen ein, zu denen die entsprechenden Meta- und Paraverbindungen gleichfalls unfähig sind.

---

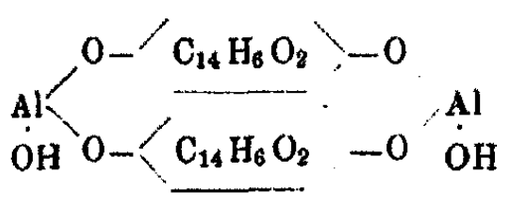
stimmte Hydroxyde vorhanden. Soviel steht wenigstens fest, dass z. B. Thonerde, je nach der Art, in der sie auf dem Stoff niedergeschlagen ist, als Beize brauchbar sein kann oder nicht.

Ueberträgt man diese Anschauung auf die Salzbildung zwischen Farbstoffsäure und Beizoxyd in der hier erörterten Art der Färberei, so kommt man zu dem Schluss, dass die Bedingung der Orthostellung der Hydroxyle für das Zustandekommen der Färberei wohl darauf hinausläuft, dass in diesem Fall die Wasserstoffe beider Farbstofforthohydroxyle gegen Affinitäten desselben Metallatoms (z. B. Al), oder gegen die Affinitäten zweier direct verbundener desselben Doppelatoms z. B. $\rightarrow$Fe—Fe$\leftarrow$, austauschbar sein möchten, während nichtorthohydroxylirte einen derartigen Austausch nicht mehr zuliessen, sondern die Hydroxylwasserstoffe desselben Farbstoffmoleküls gegen Affinitäten verschiedener Metallatome zu sättigen gezwungen wären. So würden seitens der Orthoverbindungen anders constituirte, wenn auch empirisch gleich zusammengesetzte, Salze zu Stande kommen, welche ich hier im Formelbild für ein specielles Beispiel wiedergeben will, das dann ganz allgemein auf alle hydroxylirten Beizfarbstoffe und deren nicht färbende Isomere und auf alle oxydische Beizen übertragbar ist.

Alizarinthonerde und Alizarineisen (Alizarinroth und Alizarinviolet) könnten demnach sein:



während die Thonerdeverbindung des Chinizarins z. B. wäre:



[1]) Mit dieser Formel soll keineswegs das darin angenommene Verhältniss 1 Al : 1 Alizarin (resp. 1 Fe : 1 Alizarin) als das richtige hingestellt werden. Es ist sogar höchst wahrscheinlich unrichtig, und mit dem Al (resp. Fe_2), entsprechend den an ihnen noch vorhandenen freien Hydroxylen, mehr Alizarin verbunden. Für das Verständniss des Gedankenganges erscheint aber diese Vervollständigung der Formel zunächst irrelevant. Aus demselben Grunde ist auch von der Einfügung des Kalks, der einen Bestandtheil des Krapproths sowie der modificirten Oelsäure, die einen solchen des Türkischroths bildet, in obiger Formel absichtlich abgesehen. Diese Verhältnisse lassen sich übrigens sehr leicht mittels der oben freigebliebenen Al- und Fe_2-Hydroxyle verstehen, und werde ich auf dieselben gelegentlich der oben in Aussicht gestellten Untersuchungen zurückzukommen haben.

Danach würde sich nun diese Ansicht dahin resümiren, dass bei der in Rede stehenden Beizfärberei eigenthümlich constituirte Salze entstehen, welche besondere 5- und resp. 6gliedrige Atomringsysteme enthielten, in denen das Metallatom die Rolle eines, beim Doppelatom (z. B. Fe_2) die Rolle zweier Glieder des Ringes spielt.

Durch diese Annahme würden sich auch einige bisher räthselhafte Eigenschaften einiger Beizfärbungen und, zum Beweise der Unabhängigkeit dieser Eigenschaften von der Faser, analoge Eigenschaften gewisser Farblacke erklären; nämlich ihre oft grosse Beständigkeit, welche die anderer Verbindungen derselben Verbindungegruppe oft weit übertrifft. Ferner die Eigenschaft, dass das Metall in ihnen oft vielen seiner sonstigen Reagentien nicht mehr folgt und gegen dieselben maskirt erscheint. Dasselbe ist bei anderen Ringverbindungen lange bekannt und für dieselben oft geradezu charakteristisch.

Hier will ich diesbezüglich nur auf die Beständigkeit des Türkischroths (und selbst des gutgefärbten Alizarinroths) hinweisen, welches sich lange Zeit gegen selbst starke, kalte Salzsäure unzersetzt erhält. Aehnliche Beständigkeit zeigen unter gewissen Verhältnissen auch die nicht auf dem Zeuge erzeugten Lacke, z. B. der Cochenillekarmin[2]), der Krapplack, der Gelbholzzinnlack u. a.

Was die Maskirung anbetrifft, so habe ich bereits früher beim Cochenillecarmin[1]) gezeigt, dass eine solche sowohl für Thonerde wie für Kalk vorhanden ist.

Wahrscheinlich ist es gerade die hier ihre Erklärung findende Beständigkeit der Salze der beizfärbenden Farbstoffe gegenüber der geringeren ihrer Isomeren, welche überhaupt die Färberei seitens der einen zu Stande kommen lässt, und seitens der anderen verhindert. Denn unter den Bedingungen der Färberei, die meist in siedenden, äusserst verdünnten Farbstofflösungen erfolgt, wird die Dissociationsfähigkeit der weniger beständigen Salze die Bildung gefärbter Salze und damit die Färberei überhaupt nicht zulassen.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Diese Berichte 18, 1974.

301. W. Karsten: Zur Condensation der Zimmtsäure mit Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 15. Juni).

Im Anschluss an die Arbeiten von Liebermann und Hartmann über die Condensationen der Zimmtsäuren [1]) habe ich die Zimmtsäure mit 2 Homologen des Benzols, dem Toluol und *m*-Xylol, condensirt. Die Reaction verläuft bei diesen Kohlenwasserstoffen ganz in dem von Liebermann und Hartmann beim Benzol festgestellten Sinne, so dass an Stelle der Diphenylpropionsäure hier die sehr ähnliche Phenyltolyl- und Phenylxylylpropionsäure entsteht. Dagegen konnten die der Phenylendiphenyldipropionsäure entsprechenden Säuren, bei denen 2 Mol. Zimmtsäure mit 1 Mol. Kohlenwasserstoff in Combination treten, bei den Homologen nicht aufgefunden werden. Ebensowenig gelang es, dem Phenylhydrindon analoge indifferente Producte aufzufinden.

Dagegen habe ich durch Oxydation der Phenyltolylpropionsäure den Ort nachgewiesen, an dem die Zimmtsäure in das Toluol eintritt.

Phenyltolylpropionsäure, $(p)CH_3 . C_6H_4 > \overset{C_6H_5}{CH} . CH_2 . CO_2H$.

Zur Darstellung derselben wurden je 5 g Zimmtsäure in 100 g Toluol gelöst und unter Umschütteln 5 g reine Schwefelsäure dazu gegeben. Darauf wurde 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, der das Condensationsproduct enthaltende Kohlenwasserstoff von den unten angesammelten Sulfosäuren abgegossen und etwa $^2/_3$ des Toluols abdestillirt. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der in verdünnter Sodalösung gelöst wurde. Diese wurde mit Aether so lange geschüttelt, als sich letzterer noch gelb färbte. In den Aether gehen nur sehr geringe Mengen von Verunreinigungen über. Alsdann wurde die Sodalösung mit Salzsäure zersetzt und der nach einigem Stehen krystallinisch gewordene Niederschlag abgesaugt, in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt. Die Säure wurde darauf, um sie von noch beigemengter Zimmtsäure zu trennen, durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser in ihr in der Kälte leicht lösliches Kalksalz übergeführt. Die Reinigung der aus dem Kalksalz erhaltenen Säure wurde noch einmal in gleicher Weise wiederholt. Nach noch zweimaligem Fällen mit Wasser aus alkoholischer Lösung war die Säure rein und entfärbte alkoholische Permanganatlösung nicht mehr sofort. Sie ist ein leichtes, weisses krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 145—146°.

[1]) Diese Berichte 24, 2582; 25, 957, 2124.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$.

Procente: C 80.00, H 6.67.

Gef. » » 79.77, 79.58, » 6.88, 6.84.

Die Säure ist, wie Ester und Salze zeigen, einbasisch.

Phenyltolylpropionsäuremethylester, $C_{16}H_{15}O_2 . CH_3$, ist ein auch in der Kälte nicht erstarrendes Oel.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}O_2$.

Procente: C 80.31, H 7.09.

Gef. « » 80.27, » 7.45.

Phenyltolylpropionsaures Silber, $C_{16}H_{15}O_2Ag$, fällt als flockiger, wenig lichtempfindlicher weisser Niederschlag durch Silbernitrat aus der Lösung des Kalksalzes.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}O_2Ag$.

Procente: Ag 31.12.

Gef. » » 31.20.

Phenyltolylpropionsaurer Kalk, $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ca$, wurde durch Eindampfen seiner Lösung zur Krystallhaut erhalten und bildet mikroskopische weisse Blättchen.

Analyse: Ber. für $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ca$.

Procente: Ca 7.72.

Gef. » » 8.21.

Dass die vorliegende Säure β-Phenyl-β-p-tolylpropionsäure, $(p)CH_3 . C_6H_4 > \overset{C_6H_5}{CH} . CH_2CO_2H$, ist, wurde durch die Oxydation bewiesen.

Phenyl-p-tolylketon, $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CH_3(p)$.

Beim Zusatz von Permanganat zu der am absteigenden Kühler unter Einleiten von Wasserdampf erhitzten Lösung der Phenyltolylpropionsäure in verdünnter Sodalösung destillirte ein benzophenonartig riechender Körper über, der dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether entzogen wurde. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein Oel, das, mit Ligroïn aufgenommen, aus diesem sich strahlig-krystallinisch abschied. Der Schmp. 56—57° stimmt, wie die Zusammensetzung, mit dem des Phenyl-p-tolylketons überein [1]).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O$.

Procente: C 85.71, H 6.12.

Gef. » » 85.39, » 6.31.

p-Benzoylbenzoësäure, $C_6H_5CO . C_6H_4 . CO_2H(p)$.

Aus der im Kolben gebliebenen alkalischen Lösung wurde nach Zerstörung des überschüssigen Permanganats und Abfiltriren des Braunsteins durch Salzsäure eine Säure ausgefällt, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus viel Wasser bei 194° schmolz, löslich

[1]) Kollarits und Herz, diese Berichte 6, 540.

in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich war und in Blättchen sublimirte. Diese Eigenschaften, wie auch die Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$.

Procente: C 74.34, H 4.42.
Gef. » » 73.99, » 4.57.

stimmen auf *p*-Benzoylbenzoësäure. Dies wurde auch noch durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9O_3Ag$.

Procente: Ag 32.43.
Gef. » » 32.16.

Diese beiden Oxydationsproducte sind nur mit der obigen Constitution der Phenyltolylpropionsäure in Einklang zu bringen.

Phenylxylylpropionsäure, $(CH_3)_2C_6H_3>\overset{C_6H_5}{CH} . CH_2 . CO_2K$.

Diese Säure hat bereits Fühner, aber in noch unreinem Zustande, in Händen gehabt, da er sie als ein erst nach längerer Zeit zu einer colophoniumartigen Masse eintrocknendes Harz beschreibt. Der Körper wurde nach erlangter grösserer Uebung folgendermaassen leicht rein und krystallisirt erhalten.

Die Rohsäure, welche man genau nach der bei der Phenyltolylpropionsäure gegebenen Vorschrift beim Abdestilliren des Xylols mit Dampf erhält, wurde in verdünnter Sodalösung gelöst und von Spuren beigemengter Verunreinigungen durch Ausschütteln mit Aether befreit. Darauf wurde die Lösung, zur Entfernung von Zimmtsäure, in der Kälte bis zur Rothfärbung mit Permanganat versetzt. Der Ueberschuss desselben wurde zerstört, vom Braunstein abfiltrirt und mit Salzsäure angesäuert.

Der Niederschlag wurde nach einiger Zeit krystallinisch.

Nach mehrmaligem Umfällen mit Wasser, aus methylalkoholischer Lösung, schmolz der Körper bei 111—112°. Er ist löslich in den üblichen Lösungsmitteln ausser Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}O_2$.

Procente: C 80.31, H 7.09.
Gef. » » 79.77, 80.17, » 7.40, 7.25.

Phenylxylylpropionsäure ist eine einbasische Säure, wie das Silbersalz

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{17}O_2Ag$.

Procente: Ag 29.92.
Gef. » » 29.82.

und das Kalksalz

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{17}O_2)_2Ca$.

Procente: Ca 7.33.
Gef. » » 7.25.

zeigen, die durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat resp. Calciumchlorid erhalten wurden und in Wasser unlöslich sind.

Ein dem vorigen entsprechender Stellungsbeweis konnte nicht erbracht werden, da die Oxydation ganz anders verlief.

Bei der Oxydation mit Permanganat entstand kein Keton, dagegen je nach der Menge des zugesetzten Oxydationsmittels zwei verschiedene Säuren.

Phenylcarboxytolylpropionsäure,

$$HO_2C(CH_3)C_6H_3\begin{matrix}C_6H_5\\ \\ \end{matrix}>CH\,.\,CH_2\,.\,CO_2H.$$

Setzt man zur Lösung der Phenylxylylpropionsäure in Sodalösung nur solange unter Erwärmen Permanganat hinzu, bis die Entfärbung eben eine langsame wird, so erhält man eine Säure, die aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure ausfällt. Sie wurde zur Entfernung etwa noch beigemengter unoxydirter Säure mit Benzol ausgekocht und durch Umfällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser als krystallinisches weisses Pulver erhalten. Sie ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in heissem, nicht in kaltem Benzol und Wasser. Schmp. 252°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}O_4$.

Procente: C 71.83, H 5.63.

Gef. » » 71.32, 71.95, » 5.75, 5.93.

Wie es die für die Säure angenommene Constitutionsformel verlangt, ist sie zweibasisch, wie das Silber- und das Kalksalz zeigen.

Phenylcarboxytolylpropionsaures Silber, $C_{17}H_{14}O_4Ag_2$, wurde durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat als weisser flockiger ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_4Ag_2$.

Procente: Ag 43.37.

Gef. » » 43.60.

Phenylcarboxytolylpropionsaurer Kalk, $C_{17}H_{14}O_4Ca$, wurde durch Kochen der Säure mit überschüssigem Calciumcarbonat und Wasser, Abfiltriren vom Ueberschuss und Eindampfen zur Krystallisation erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_4Ca$.

Procente: Ca 12.42.

Gef. » » 12.10.

Die Säure ist demnach durch Oxydation der einen Methylgruppe des Xylylrestes entstanden.

Phenyldicarboxyphenylpropionsäure,

$$(CO_2H)_2\,.\,C_6H_3\begin{matrix}C_6H_5\\ \\ \end{matrix}>CH\,.\,CH_2\,.\,CO_2H.$$

Um diese Säure zu erhalten, setzt man die Oxydation der Phenylxylylpropionsäure bis zur Rothfärbung fort oder kocht das erste

Oxydationsproduct in Sodalösung mit Permanganat. Nach Zerstörung des Permanganatüberschusses und Abfiltriren des Braunsteins wurde angesäuert und der klaren Lösung die Säure durch Ausäthern entzogen. Der Aether hinterliess beim Abdampfen einen festen Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser bei 218° unter Zersetzung schmolz. Die Säure ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, weniger in kaltem Wasser löslich.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_6$.

Procente: C 64.97, H 4.46.

Gef. » » 64.15, 64.66, 64.28, » 4.77, 5.19, 4.60.

Die Säure ist, wie es der angenommenen Formel entspricht, dreibasisch, wie das Kalk- und Barytsalz zeigen, die beide durch Kochen mit überschüssigem Calcium- resp. Baryumcarbonat und Wasser erhalten wurden.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{11}O_6)_2Ca_3$.

Procente: Ca 16.17.

Gef. » » 15.47, 16.21.

Ber. für $(C_{17}H_{11}O_6)_2Ba_3$.

Procente: Ba 39.79.

Gef. » » 39.80.

Das Silbersalz wurde wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht dargestellt.

Die Säure ist demnach durch Oxydation auch der zweiten Methylgruppe des Xylylrestes entstanden.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

302. Eug. Bamberger und L. Seeberger: Ueber die Constitution des Dicyandiamids.

[Mitgeth. von E. Bamberger aus dem chem. Laborat. der Königl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Seitdem ich gegenüber dem Baumann'schen Schema

$$NH:C<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C:NH$$

die Formel eines Cyanguanidins

$$NH:C<\begin{matrix}NH_2\\NH(CN)\end{matrix}$$

für das Dicyandiamid in Vorschlag gebracht habe [1]), war ich wiederholt bemüht [2]), derselben durch Herbeischaffung experimenteller und

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Berlin 1880.

[2]) Diese Berichte 16, 1074 und 1462; 23, 1856; 24, 899.

theoretischer Gründe zur Annahme zu verhelfen. Allein die bisher vorgebrachten Argumente waren — so wahrscheinlich sie jene Formel auch machten — doch nicht von zwingender Beweiskraft. Solche liegen nun — wie mir scheint — in den nachfolgend mitgetheilten Beobachtungen vor [1]).

Ist Dicyandiamid ein cyansubstituirtes Guanidin, so sollte es sich in letzteres und einen Cyanabkömmling zerlegen lassen; diese Zerlegung ist thatsächlich erreichbar, wenn man eine wässrige Dicyandiamidlösung längere Zeit bei Zimmertemperatur der Einwirkung von Zink und verdünnter Salzsäure überlässt. Es zerfällt unter diesen Umständen in Guanidin und Methylamin:

$$NH:C\begin{matrix}<^{NH_2}\\<^{NH}\end{matrix}.(CN) + 6H = NH:C\begin{matrix}<^{NH_2}\\<^{NH_2}\end{matrix} + CH_3 . NH_2.$$

Das Methylamin ist voraussichtlich kein primäres Product der Reaction, sondern durch weitere Wasserstoffaddition aus zunächst abgespaltener Blausäure hervorgegangen; es war daher wünschenswerth, letztere auch als solche unter den Spaltungsproducten des Dicyandiamids nachzuweisen. Dies ist — nach manchem vergeblichen Versuch — mit Hülfe des Hydroxylamins gelungen: kocht man wässrige Lösungen äquimolecularer Mengen von Dicyandiamid und salzsaurem Hydroxylamin, so findet lebhafte Gasentwicklung statt (es entweicht Kohlensäure und Stickoxydul) und aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Reactionsflüssigkeit, welche hauptsächlich Guanylharnstoff und daneben geringe Mengen von Ammelin enthält, destilliren beim Erwärmen reichliche Mengen von Cyanwasserstoff ab.

Die Cyanguanidinformel des Dicyandiamids schmiegt sich nicht nur sämmtlichen Umsetzungen dieser Substanz auf eleganteste Weise an, sondern sie enthält auch — worauf ich schon bei früherer Gelegenheit hinwies [2]) — den einfachsten Ausdruck ihrer Bildung aus Cyanamid: die »Polymerisation« des letzteren entspricht durchaus dem Uebergang des Acetaldehyds in Aldol:

$$CH_3 . CHO + CH_3 . CHO = CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CHO$$
$$NH_2 . CN + NH_2 . CN = NH_2 . C(NH) . NH . CN$$

oder — um ein noch näher liegendes Gebiet zu berühren — der Polymerisation des Cyanmethyls:

$$CH_3 . CN + CH_3 . CN = CH_3 . C(NH) . CH_2 . CN.$$

---

[1]) Zur Constitution des Dicyandiamids, Inaug.-Dissert. v. L. Seeberger, München 1893.

[2]) Diese Berichte 23, 1867; vgl. auch E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chem. 38, 340; ebendort 39, 238.

Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Dicyandiamid.

1.5 g Dicyandiamid wurden in 45 g Wasser gelöst, und dazu 9 g Zinkgranalien und 15 g (38procentige) Salzsäure gegeben; letztere portionenweise, so dass neue erst nachfolgte, wenn die Wasserstoffentwicklung schwächer wurde; das Ganze befand sich in einem Gefäss mit kaltem Wasser. Nach fünf Tagen goss man die Flüssigkeit vom Zink ab und fügte gesättigte Pikrinsäurelösung hinzu; es schied sich nach wenigen Augenblicken ein krystallinischer, gelber Niederschlag ab, welcher sich beim Stehen erheblich vermehrte. Derselbe zeigte alle Eigenschaften des reinen Guanidinpikrats: er löste sich in viel kochendem Wasser auf und schied sich beim Erkalten grossentheils in mattglänzenden, aus kleinen Nädelchen bestehenden, fest am Boden und an der Gefässwandung haftenden Krystallwarzen oder auch in hübsch ausgebildeten, glasglänzenden, gelben Prismen ab; dieselben schmolzen — genau übereinstimmend mit einer Probe gleichzeitig beobachteten, reinen Guanidinpikrats — bei 325—330° zu einem schwarzbraunen Oel, nachdem sie bereits bei etwa 285° angefangen hatten, sich zu schwärzen. Mit Nessler'schem Reagens gab die wässrige Pikratlösung die für Guanidin charakteristiche[1]) gelblich weisse Ausscheidung. Endlich zeigte auch die Analyse, dass hier reines pikrinsaures Guanidin vorlag:

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_6O_7$.

Procente: N 29.16, H 2.77, C 29.16.
Gef. » » 29.26, 29,14, » 2.95, » 29.29.

Das Filtrat des Guanidinpikrats entwickelt — mit Natronlauge übersättigt — intensiven Methylamingeruch; um die Base zu isoliren wurde durch die schwach erwärmte Lösung ein Luftstrom geleitet, welcher eine mit verdünnter Salzsäure beschickte Vorlage passirte; der Rückstand der eingedampften Absorptionsflüssigkeit enthielt ein Gemenge von salzsaurem Ammoniak — durch Zersetzung des Guanidins entsteht auch dieses — und salzsaurem Methylamin, welche in bekannter Weise getrennt werden können. Da ich das Methylamin unter den Reductionsproducten des Dicyandiamids schon vor langer Zeit nachgewiesen habe[2]), waren Analysen überflüssig.

Wir haben in einem besonderen Falle das Guanidin auch in Form seines Goldsalzes abgeschieden. Zu diesem Zweck wurde die vom Zink abfiltrirte Lösung mit Natriumcarbonat versetzt, das Filtrat des basischen Zinkcarbonats genau mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft, bis sich reichliche Mengen von Chlornatrium ausschieden;

[1]) Vergl. E. Schulze, diese Berichte 25, 661.

[2]) Diese Berichte 16, 1461. Schon damals (1883) wurde Dicyandiamid mit Zink und Salzsäure reducirt, ohne dass der Nachweis des Guanidins gelungen wäre.

die Mutterlauge derselben wurde zur Trockniss gebracht, mit absolutem Alkohol extrahirt und diese Alkoholextraction des öfteren wiederholt, indem der jedesmalige alkoholische Auszug wieder eingedampft wurde. Die so erhaltene Krystallmasse wurde in wenig heissem Wasser aufgenommen und schied beim Abkühlen weisse glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 204° ab — Dicyandiamid; das Filtrat derselben — mit etwas Salzsäure und Goldchlorid versetzt — gab nun einen gelben Niederschlag, der sich in der Hitze unter Goldabscheidung zersetzte, also eine reducirende Substanz neben dem Guanidin enthielt. Um dieselbe zu beseitigen, wurde die Fällung einige Zeit mit kochendem Wasser behandelt; das Filtrat vom Gold schied jetzt, nachdem es hinreichend eingeengt war, die charakteristischen feinen Nadeln des Guanidinaurochlorats ab.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Dicyandiamid.

Gleiche Moleküle Dicyandiamid und salzsaures Hydroxylamin wurden in conc. wässriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt; das lebhaft entweichende Gas bestand aus einem Gemenge von Kohlensäure und Stickoxydul; ob demselben Stickstoff beigemengt war, vermögen wir nicht zu sagen. Die wässrige Lösung setzte nach eintägigem Stehen geringe Mengen eines weissen, feinkrystallinischen Pulvers ab, welches alle Eigenschaften des Ammelins zeigte. Das Filtrat desselben enthielt neben Ammoniak das Hauptproduct der Reaction, Guanylharnstoff, $CO<^{NH_2}_{NH}\left(C<^{NH}_{NH_2}\right)$, welcher in Form seiner rosarothen Kupferverbindung abgeschieden und analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $(C_2H_5N_4O)_2Cu$.

Procente: N 42.26, Cu 23.77.

Gef. » » 41.46, » 23.74.

Säuert man die nach beendeter Gasentwicklung erhaltene Lösung mit Schwefelsäure an, so entweicht bei darauffolgender Destillation Blausäure, welche — schon am Geruch erkennbar — durch Ueberführung in Rhodanammonium identificirt wurde. Dieselbe ist in dem Product der Einwirkung von Hydroxylamin noch nicht als solche enthalten, sondern wird aus demselben erst durch die Wirkung der heissen Mineralsäure abgeschieden.

Ueber den Nachweis des Dicyandiamids.

Dicyandiamid wird durch Mineralsäuren bekanntlich in Gyanylharnstoff übergeführt. Dies geschieht — wie wir fanden — auch durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure, welche vor den stärkeren Säuren den Vorzug besitzt, dass sie beim Kochen keine zerstörende Wirkung auf den bereits gebildeten Guanylharnstoff ausübt. Diese Eigenschaft der Essigsäure heben wir hervor, weil sie einen einfachen

Nachweis auch von geringen Mengen[1]) Dicyandiamid gestattet. Man kocht einige Stunden mit verdünnter Essigsäure und versetzt die resultirende Lösung mit Natronlauge und (wenig) Kupfervitriol; die rosenrothen Krystalle — bei kleineren Quantitäten die Biuretfarbe — des Kupferguanylharnstoffs zeigen alsdann die Anwesenheit von Dicyanamid an. Selbstverständlich muss man sich zwar vergewissert haben, dass das Untersuchungsobject kein Biguanid, Biuret, Guanylharnstoff etc. enthält.

Dass die Ursache dieser Reaction thatsächlich die Kupferverbindung des Guanylharnstoffs ist, haben wir festgestellt, indem wir das Einwirkungsproduct der Essigsäure mit Natronlauge und Kupferacetat abschieden.

Der rosenrothe, krystallinisch glänzende Niederschlag wurde in weinsäurehaltiger Schwefelsäure gelöst und mit Natronlauge wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für $(C_2H_5N_4O)_2$ Cu.

Procente: Cu 23.77.

Gef. » » 23.47.

Durch Zusatz von Pikrinsäure zur essigsauren Lösung schied sich ein feinpulveriger, sattgelber, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag ab, welcher — aus erkaltendem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirend — in jeder Beziehung mit (zum Vergleich von uns dargestellten) Guanylharnstoffpikrat übereinstimmte und wie dieses bei 253—254° unter Bräunung schmolz.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_7O_8$.

Procente: N 29.60.

Gef. » » 30.00.

303. A. Wohl: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzol.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Diazobenzol müsste — analog der Bildung von Diazoamidobenzol, $C_6H_5N : N . NHC_6H_5$ aus Diazobenzol und Anilin — zu einem Diazohydrazobenzol, $C_6H_5N : N . NH . NHC_6H_5$ führen. E. Fischer[2]) fand, dass sich Phenylhydrazin mit Diazobenzolsulfat entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5N : NSO_4H + C_6H_5NH . NH_2 = C_6H_5NH_2H_2SO_4 + C_6H_5N_3$$

[1]) In einer Lösung, welche $^1/_{10}$ Procent Dicyandiamid enthielt, konnte dasselbe noch scharf erkannt werden, als dieselbe nach Zusatz einiger Tropfen Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt worden war.

[2]) Ann. d. Chem. 190, 94.

zu Anilinsulfat und Diazobenzolimid umsetzt. P. Griess [1]) hat dann bei der Einwirkung von Diazobenzoësäure, Diazosulfanilsäure und Diazonaphtionsäure auf Phenylhydrazin und von Hydrazinbenzoësäure und Hydrazinbenzolsulfosäure auf Diazobenzol die gleiche Zersetzung zur Amidoverbindung und Diazoimidoverbindung beobachtet und gezeigt, dass in jedem Falle die vier zu erwartenden Producte Diazobenzolimid und Amidosäure und Diazoimidosäure und Anilin entstehen. Neuerdings haben Noelting und Michel [2]) das Verhalten des einfachen Hydrazins N_2H_4 gegen Diazoverbindungen studirt und dabei nur Zersetzung nach einer Richtung in Ammoniak und die entsprechende Diazoimidoverbindung gefunden. Im Gegensatz dazu hat Curtius [3]) bei der Umsetzung von Hydrazin und Diazobenzol auch Anilin und Stickstoffwasserstoffsäure erhalten. Derselbe hat ferner Diazobenzol mit mehreren Azidylhydrazinen zur Reaction gebracht und ist dabei im Allgemeinen zu gleichen Ergebnissen gelangt. Nur eins dieser Azidylhydrazine, das Hippurylhydrazin lieferte ein beständiges Zwischenproduct $C_6H_5CONH.CH_2CO.NH.NH.N:NC_6H_5$, das Curtius als Hippurylphenylbuzylen bezeichnet. Bezüglich der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzolsulfat bestätigt derselbe die Angabe E. Fischer's und giebt an, er habe ebenfalls unter sehr verschiedenen Bedingungen nur Diazobenzolimid und Anilin erhalten.

Gelegentlich früherer Versuche mit Diazobenzol [4]) habe ich schon vor längerer Zeit auch die Reaction mit Phenylhydrazin von Neuem untersucht. Mit Rücksicht auf die oben angeführte Veröffentlichung von Curtius im letzt erschienenen Heft berichte ich kurz darüber, so wenig abgeschlossen die Versuche sind, da ich den Gegenstand weiter zu bearbeiten beabsichtige.

Ich habe in verdünnter essigsaurer Lösung essigsaures Phenylhydrazin auf essigsaures Diazobenzol einwirken lassen. Dass sich Diazoamidoverbindungen in essigsaurer Lösung bilden können, ist ja vom Diazoamidobenzol [5]) her bekannt.

1 Mol. Anilin wird in der üblichen Weise mit 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Natriumnitrit diazotirt, die Lösung mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natrium und etwas Essigsäure versetzt und zu der gekühlten Flüssigkeit eine Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin zugegeben. Es bildet sich sofort eine hellgelbe Trübung, die sich beim Umschütteln in der Flüssigkeit zusammenballt und fest wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, auf Thon von anhängendem Oel befreit und getrocknet und schmilzt dann bei etwa 65—67°. Nach 2—3-maligem Umkrystallisiren durch Verdunstenlassen der ätherischen

[1]) Diese Berichte 9, 1659; 20, 1528. [2]) Diese Berichte 26, 88.
[3]) Diese Berichte 26, 1263. [4]) Diese Berichte 25, 3631.
[5]) Diese Berichte 17, 641.

Lösung und Waschen mit mässig starkem Alkohol ist die Verbindung rein und schmilzt bei 71° unter Zersetzung. Wendet man Diazobenzol im Ueberschuss an, so ist die Ausbeute auf Phenylhydrazin fast die berechnete.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_4$.

Procente: C 67.9. H 5.66, N 26.4.

Gef.[1]) » » — » — » 26.8, 26.9.

Die hellgelben Krystälchen sind leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung tritt lebhafte Stickstoffentwickelung und der Geruch des Phenylhydrazins auf; beim schnellen Erhitzen und schon beim Berühren mit einem erwärmten Glasstabe verpufft die Substanz wie alle Diazoamidokörper. Von *m*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung wird dieselbe nicht verändert; bei Salzsäurezusatz tritt Chrysoïdinfärbung auf (Reaction auf Diazoamidoverbindungen).

Die Constitution der Verbindung soll discutirt werden, sobald die diesbezüglichen Versuche abgeschlossen sind; von vornherein erscheinen für einen Körper $C_{12}H_{12}N_4$, der aus Diazobenzol und Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung entsteht, mehrere Formeln ziemlich gleich berechtigt.

Ich glaube sicher, dass auch in anderen Fällen, in denen aus substituirten Hydrazinen und Diazoverbindungen nur Umsetzungsproducte erhalten worden sind, in essigsaurer Lösung die primären Reactionsproducte sich werden fassen lassen.

Berlin, II. Chem. Institut der Universität.

[1]) Mehrere Verbrennungen sind bisher wegen der explosionsartigen Zersetzung der Substanz dabei missglückt.

Berichtigungen:

Jahrg. 26, No. 10, Abhandlung 256, statt: C. Scheibler und V. Mittelmeier lies: »C. Scheibler und H. Mittelmeier«.

» » » » S. 1232 sind die Zeichen Os Jr Pt um eine Zeile aufwärts zu rücken.

» » » » » 1236, Z. 9 v. o. statt: »weil es so« lies: »so weit es«

» » » » 1243, » 22 » » statt: »höheren« lies: »höhere«.

» » » » 1245, » 22 » » statt: »dem« lies: »den«.

» » » » » » 27 » » statt: »Or« lies: »Cr«.

» » » » 1246, » 8 » » statt: »VCl_2, NCl_4« lies: »NCl_3, VCl_4«.

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

Mittheilung der Redaction.

Der Vorstand hat in der Sitzung vom 11. December 1892 mehrere Beschlüsse gefasst, welche auf Ersparnisse bei der Drucklegung der Berichte abzielen, und die Redaction beauftragt, die zweckmässige Ausführung dieser Beschlüsse an einem den Berichten beizugebenden Paradigma darzuthun.

Der Redacteur hat bereits in der Sitzung von 12. December 1892 die bezüglichen Beschlüsse des Vorstandes erörtert und dabei betont, dass für die in die Berichte aufzunehmenden Abhandlungen keineswegs leerer Schematismus angestrebt werde, dass aber die Darlegung oft wiederkehrender Beobachtungen in diesen Abhandlungen, ohne die Eigenart und den Inhalt derselben zu beeinträchtigen, in einheitlicher Weise unter erheblicher Raumersparniss erfolgen könne.

Es handelt sich mithin für die Redaction nicht darum, ein Schema zu veröffentlichen, welches für alle Mittheilungen maassgebend sein soll; sie darf sich vielmehr darauf beschränken, die vorstehenden Bemerkungen des Redacteurs an einem Beispiele weiter auszuführen.

Eine einheitlichere und kürzere Darlegung gemachter Beobachtungen, als sie bisher üblich gewesen ist, erscheint der Redaction besonders angezeigt, wenn in einer Arbeit ein und dieselbe Reaction auf eine Reihe isomerer oder homologer Verbindungen ausgedehnt ist. In einem solchen Falle dürfte es genügen, die Reaction, um welche es sich handelt, einmal allgemein zu erläutern und bei den einzelnen Verbindungen, auf welche sie angewandt worden ist, die Eigenschaften der normalen Reactionsproducte anzuführen, auf den Verlauf der Reaction aber nur dann nochmals einzugehen, wenn derselbe bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten bietet.

Bei Elementaranalysen, Bestimmungen der Dampfdichte, der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunktserhöhung etc. sollen in Zukunft in der Regel nur die endgültigen Ergebnisse in die Berichte aufgenommen werden. Der Abdruck der direct beobachteten Daten ist indessen ausnahmsweise zulässig, wenn sie zur Beurtheilung des Zahlenresultats nothwendig oder von wesentlicher Bedeutung sind.

Dem Auftrage des Vorstandes entsprechend und um darzuthun, in wieweit eine Raumersparniss in Folge der bezüglichen Vorstandsbeschlüsse zu erzielen ist, druckt hierunter die Redaction nebeneinander zwei Auszüge aus ein und derselben Dissertation ab. Der linksseitig abgedruckte Auszug ist der Redaction vom Autor zugestellt worden; den rechtsseitig abgedruckten Auszug hat sie, den bezüglichen Beschlüssen des Vorstandes Rechnung tragend, im Einverständniss mit dem Autor gekürzt.

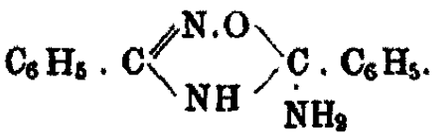
Hans Krümmel: Ueber die Einwirkung von Halogenen und Thiophosgen auf Amidoxime.

(Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium; eingegangen am 1. März.)

Vor einiger Zeit[1]) hat Hr. Prof. Tiemann, auf dessen Veranlassung ich die nachstehenden Versuche ausgeführt habe, die ersten Ergebnisse derselben mitgetheilt. Nach dem nunmehr erfolgten Abschluss dieser Untersuchung beschreibe ich die einzelnen von mir dargestellten Verbindungen.

Einwirkung von Brom auf Amidoxime.

Bromwasserstoffsaures Benzenylhydrazoximamidobenzyliden,



Lässt man zu einer concentrirten Lösung von Benzenylamidoxim in Eisessig in der Kälte vorsichtig so lange Brom tropfen, als die Farbe des letzteren noch beim Umschütteln aus der Flüssigkeit verschwindet, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein weisser krystalli-

[1]) Diese Berichte 24, 4176.

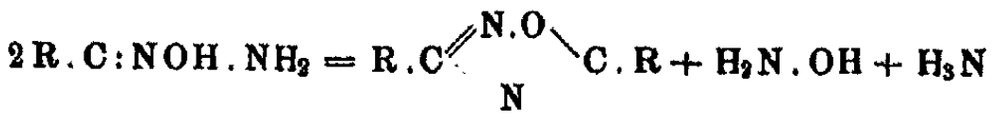
H. Krümmel: Ueber die Einwirkung von Halogenen und Thiophosgen auf Amidoxime.

(Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium; eingegangen am 1. März.)

Die nachstehenden Versuche habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann ausgeführt, welcher [1]) über die ersten Ergebnisse derselben bereits berichtet hat. Ich beschreibe im Folgenden die einzelnen von mir dargestellten Verbindungen.

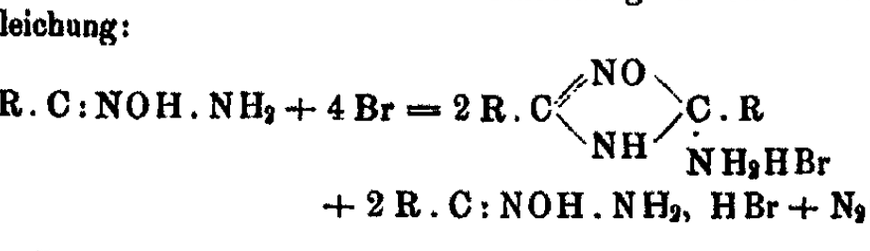
I. Einwirkung von Brom auf Amidoxime.

Wenn man aus 2 Molekülen eines Amidoxims, z. B. durch Erhitzen mit organischen Säuren, 1 Mol. Hydroxylamin und 1 Mol. Ammoniak abspaltet, so entsteht nach der Gleichung:



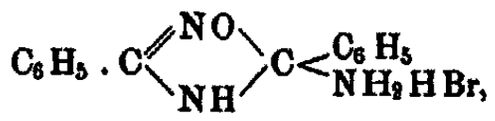
$$2\,R.C{:}NOH.NH_2 = R.C\overset{N.O}{\underset{N}{<}}C.R + H_2N.OH + H_3N$$

ein Azoxim. Als Zwischenproducte bei dieser Umwandlung treten unter bestimmten Bedingungen, unter denen 2 Molekülen eines Amidoxims nur 1 Mol. Hydroxylamin und nicht auch 1 Mol. Ammoniak entzogen wird, Körper auf, welche als Hydrazoximamidoverbindungen bezeichnet worden sind und welche unter Austritt von Ammoniak mit grösster Leichtigkeit in Azoxime übergehen. Stieglitz [2]) hat diese Zwischenproducte durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid und anderen schwach oxydirenden Agentien auf Amidoxime zuerst gewonnen; aus meinen Versuchen erhellt, dass ihre Brom- und Chlorhydrate auch bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Amidoxime entstehen. Im letzteren Falle verläuft die Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung:



$$6\,R.C{:}NOH.NH_2 + 4\,Br = 2\,R.C\overset{NO}{\underset{NH}{<}}C.R \cdot NH_2HBr + 2\,R.C{:}NOH.NH_2,\,HBr + N_2O + H_2O.$$

Bromwasserstoffsaures Benzenylhydrazoximamidobenzyliden,



$$C_6H_5.C\overset{NO}{\underset{NH}{<}}C\overset{C_6H_5}{<}NH_2HBr,$$

scheidet sich nach einiger Zeit aus einer concentrirten Lösung von Benzenylamidoxim in Eisessig ab, wenn man dazu Brom tropft, so lange es unter Entfärbung aufgenommen wird. Das weisse Bromhydrat wird nach dem Waschen mit Alkohol und Aether im luftverdünnten Raum getrocknet, schmilzt bei 132°, lässt sich nicht um-

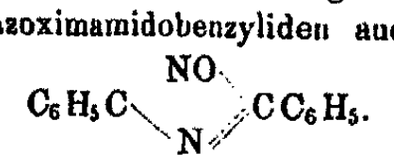
[1]) Diese Berichte 24, 4176. [2]) Diese Berichte 22, 3148.

nischer Niederschlag aus der Lösung ab. Derselbe wurde abgesaugt und nach dem Waschen in Alkohol und Aether im Vacuum getrocknet. Von einem Umkrystallisiren der Substanz musste abgesehen werden, da dieselbe in der Kälte in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwer löslich ist, während sie beim Erhitzen sofort Zersetzung erleidet.

Die Analyse charakterisirte die Verbindung als bromwasserstoffsaures Benzenylhydrazoximamidobenzyliden.

	Theorie		Versuch			
C_{14}	168	52.50	52.33	—	—	pCt.
H_{14}	14	4.37	4.59	—	—	»
N_3	42	13.13	—	13.39	—	»
O	16	5.00	—	—	—	»
Br	80	25.00	—	—	25.24	»
	320	100.00				

Der Körper schmilzt bei 132° und ist in der Kälte wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Aether. Bei schwachem Erwärmen löst er sich etwas leichter in Alkohol, doch krystallisirt aus dieser Lösung neben bromwasserstoffsaurem Benzenylhydrazoximamidobenzyliden auch Dibenzenylazoxim



Die Zersetzung in das Azoxim ist vollständig, wenn man die Lösung einmal aufkocht, entsprechend der bereits von Stieglitz[1]) gemachten Beobachtung, dass das Benzenylhydrazoximamidobenzyliden beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von Ammoniak in Dibenzenylazoxim umgewandelt wird.

Wässriges Ammoniak entzieht dem weissen Bromproduct in der Kälte den Bromwasserstoff und es hinterbleibt freies Benzenylhydrazoximamidobenzyliden, das auf andere Weise auch bereits von Stieglitz[2]) erhalten wurde.

	Theorie		Versuch		
C_{14}	168	70.20	69.84	—	pCt.
H_{13}	13	5.55	5.86	—	»
N_3	42	17.57	—	17.83	»
O	16	6.69	—	—	»
	239	100.00.			

Erhitzen mit wässrigen Alkalien oder mit Wasser führt zu tiefergehenden Zersetzungen.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Benzenylhydrazoximamidobenzylidenbromhydrats Brom, so fällt sogleich ein Bromadditionsproduct des Bromhydrats in rothen Nadeln aus.

[1]) Diese Berichte 22, 3148. [2]) loc. cit.

krystallisiren, löst sich bei Zimmertemperatur nur wenig in Wasser und Alkohol und wird beim Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln oder überschüssigen Säuren in Bromammonium und Benzenylazoximbenzenyl gespalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_3OBr$.

Procente: C 52.50, H 4.37, N 13.13, Br 25.00.

Gef. » » 52.33, » 4.59, » 13.39, » 25.24.

Wässriges Ammoniak entzieht dem weissen Bromhydrat bei Zimmertemperatur leicht die Bromwasserstoffsäure und wandelt es in das von Stieglitz [1]) schon beschriebene freie Benzenylhydrazoximamidobenzyliden um.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O$.

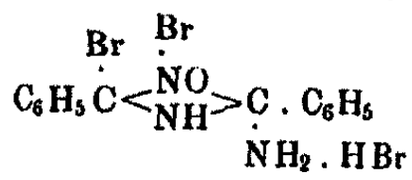
Procente: C 70.20, H 5.55, N 17.57.

Gef. » » 69.84, » 5.86, » 17.83.

Erhitzen des beschriebenen Bromhydrats oder der freien Base mit Wasser oder Alkalilauge führt zu tiefgreifenden Zersetzungen.

[1]) loc. cit.

Bromwasserstoffsaures Benzenylhyrazoximamidobenzylidendibromid,



Das soeben erwähnte rothe Bromproduct entsteht auch direct aus dem Benzenylamidoxim, wenn man dessen concentrirte absolut alkoholische Lösung in Brom tropfen lässt, mit anderen Worten, wenn Brom im Ueberschuss auf das Amidoxim einwirkt. Da dieser Bromkörper noch unbeständiger ist, als der weisse, so muss man sich auch bei seiner Reinigung auf Waschen mit Alkohol und Aether beschränken.

	Theorie		Versuch			
C_{14}	168	35.00	35.31	—	—	pCt.
H_{14}	14	2.92	3.21	—	—	»
N_3	42	8.75	—	8.79	—	»
O	16	3.33	—	—	—	»
Br_3	240	50.00	—	—	49.48	»
	480	100.00.				

Die Zahlen entsprechen der Formel

$$C_{14}H_{14}N_3OBr_3.$$

Der Körper ist mithin bromwasserstoffsaures Benzenylhydrazoximamidobenzylidendibromid. Dasselbe ist äusserst unbeständig, indem es bereits bei gewöhnlicher Temperatur Brom abgiebt. In der Wärme tritt völlige Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 132°. Bei der Einwirkung von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur entsteht freies Benzenylhydrazoximamidobenzyliden.

	Theorie		Versuch		
C_{14}	168	70.20	69.89	—	pCt.
H_{13}	13	5.55	5.79	—	»
N_3	42	17.57	—	17.77	»
O	16	6.69	—	—	»
	239	100.00.			

Erhitzen mit wässrigen Alkalien oder auch nur mit Wasser führt zur Rückbildung von Benzonitril und anderen Zersetzungsproducten. Das bromwasserstoffsaure Benzenylhydrazoximamidobenzylidendibromid ist wenig löslich in Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung wird aus der Bromverbindung unter Abspaltung von Bromammonium Benzenylazoximbenzenyl gebildet.

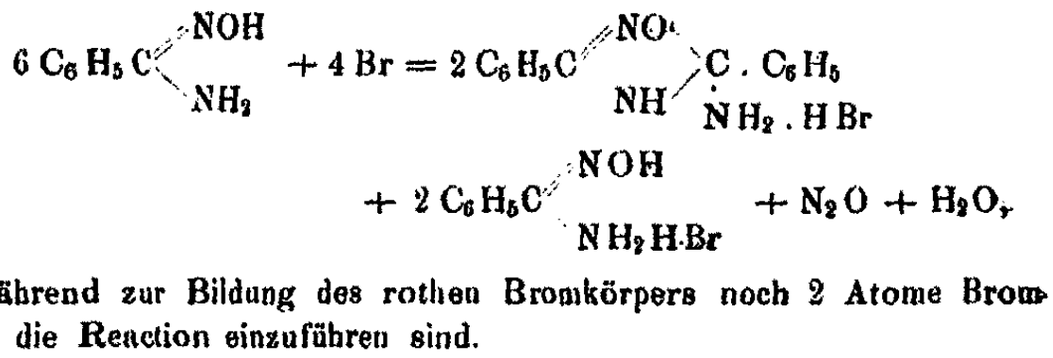
Dibromid des bromwasserstoffsauren Benzenylhydrazoximamidobenzylidens, $C_{14}H_{13}N_3O \cdot HBr \cdot Br_2$,

wird als rothes, bei 132° schmelzendes Pulver gefällt, wenn man zu der Auflösung des vorstehend beschriebenen Bromhydrats in Alkohol oder zu einer alkoholischen Lösung des Benzenylamidoxims überschüssiges Brom setzt. Auch diese Verbindung ist nicht unzersetzt umzukrystallisiren, sondern nur durch Waschen mit Alkohol und Aether zu reinigen, wird durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in Benzenylhydrazoximamidobenzyliden übergeführt, durch Erhitzen mit Alkohol in Benzenylazoximbenzenyl umgewandelt und durch alkalische Agentien bei höherer Temperatur weitgehend zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_3OBr_3$.

Procente:	C 35.00,	H 2.92,	N 8.75,	Br 50.00.
Gef.	»	» 35.31,	» 3.21,	» 8.79,	» 49.48.

Die Bildung des weissen Bromproductes verläuft im Sinne folgender Gleichung:



während zur Bildung des rothen Bromkörpers noch 2 Atome Brom in die Reaction einzuführen sind.

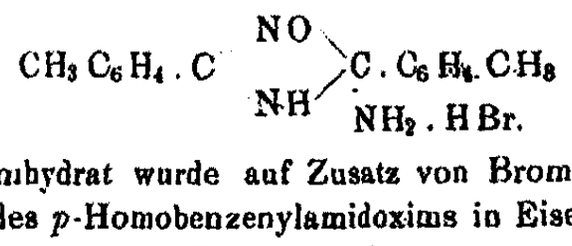
Es treten also unter dem Einfluss des Broms 2 Moleküle Benzenylamidoxim zusammen unter Austritt von 1 Molekül Hydroxylamin, welches sogleich in der folgenden Weise durch Brom zersetzt wird:

$$2\,NH_2OH + 4\,Br = N_2O + H_2O + 4\,HBr.$$

Das Stickoxydul bewirkt die bei der Bildung der Bromkörper auftretende Gasentwicklung, während die Bromwasserstoffsäure sich an noch in Lösung befindliches Benzenylamidoxim anlagert. Dieses Benzenylamidoximbromhydrat krystallisirt in grossen Mengen aus den Mutterlaugen des weissen und rothen Bromproductes; es schmilzt bei 189°.

Um die im Vorstehenden beschriebenen Reactionen auf ihre allgemeine Gültigkeit zu prüfen, wurde ein Homologes des Benzenylamidoxims, das *p*-Homobenzenylamidoxim, der Bromirung unterworfen. Die hieraus resultirenden Producte waren den aus dem Benzenylamidoxim erhaltenen völlig analog.

Bromwasserstoffsaures *p*-Homobenzenylhydrazoximamido-*p*-homobenzyliden,



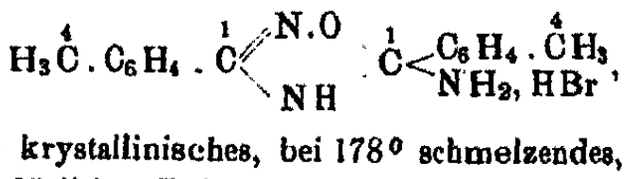
Dieses Bromhydrat wurde auf Zusatz von Brom zu der concentrirten Lösung des *p*-Homobenzenylamidoxims in Eisessig als undeutlich krystallinisches weisses Pulver erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C_{16}	192	55.17	54.95	—	—	pCt.
H_{19}	18	5.17	5.47	—	—	»
N_3	42	12.07	—	12.41	—	»
O	16	4.60	—	—	—	»
Br	80	22.99	—	—	23.31	»
	348	100.00				

Das *p*-Homobenzenylamidoxim und das *m*-Nitrobenzenylamidoxim liefern unter gleichen Bedingungen bei der Einwirkung von Brom genau analog zusammengesetzte Umwandlungsproducte.

Das bromwasserstoffsaure *p*-Homobenzenylhydrazoxim-amido-*p*-homobenzyliden,



ist ein weisses krystallinisches, bei 178° schmelzendes, in Wasser und Alkohol kaum lösliches Pulver.

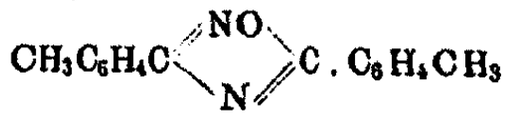
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_3OBr$.
Procente: C 55.17, H 5.17, N 12.07, Br 23.31.
Gef. » » 54.95, » 5.47, » 12.41, » 23.31.

Die durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak daraus in Freiheit gesetzte Base löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform und wird aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel durch Ligroïn als weisses bei 125° schmelzendes Krystallpulver gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O$.
Procente: C 71.91, H 6.37, N 15.73.
Gef. » » 71.76, » 6.63, » 15.82.

Dieser Körper schmilzt bei 138°, ist wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Aether und Chloroform.

Beim Kochen mit Alkohol wird er in das *p*-Homobenzenyl-azoxim-*p*-homobenzenyl,



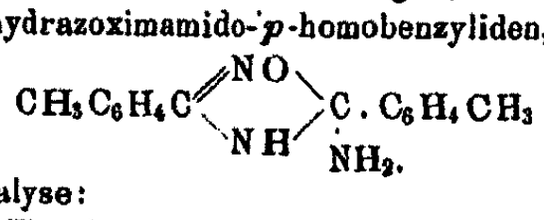
das auch schon von Schubert[1]) auf andere Weise erhalten wurde, übergeführt.

Dasselbe krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 135°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{16}	192	70.80	76.49	—	pCt.
H_{14}	14	5.60	5.85	—	»
N_2	28	11.20	—	11.52	»
O	16	6.40	—	—	»
	250	100.00.			

Während das *p*-Homobenzenylhydrazoximamido-*p*-homobenzylidenbromhydrat beim Erhitzen mit Wasser und wässrigen Alkalien völlige Zersetzung erleidet, wird ihm in der Kälte durch wässriges Ammoniak nur der Bromwasserstoff entzogen, und es entsteht freies *p*-Homobenzenylhydrazoximamido-*p*-homobenzyliden,

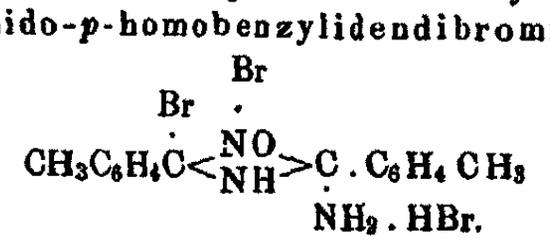


Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{16}	192	71.91	71.76	—	pCt.
H_{17}	17	6.67	6.63	—	»
N_3	42	15.73	—	15.82	»
O	16	5.99	—	—	»
	267	100.00.			

Dasselbe schmilzt bei 125° und ist löslich in Chloroform, aus welchem es durch Ligroïn als schneeweisses Krystallpulver wieder ausgefällt wird, weniger löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn und Wasser.

Bromwasserstoffsaures *p*-Homobenzenylhydrazoximamido-*p*-homobenzylidendibromid,



[1]) Diese Berichte 22, 2437.

Durch Kochen mit Alkohol oder Mineralsäuren wird das *p*-Homobenzenylhydrazoximamido-*p*-homobenzyliden in das von Schubert[1]) auf anderem Wege erhaltene, in langen Nadeln krystallisirende, bei 135° schmelzende *p*-Homobenzenylazoxim-*p*-homobenzenyl umgewandelt, welches ich als solches auch durch die Analyse charakterisirt habe.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O$.

Procente: C 76.80, H 5.60, N 11.20.

Gef. » » 76.49, » 5.85, » 11.52.

Das Dibromid des *p*-Homobenzenylhydrazoximamido-*p*-homobenzylidens, $C_{16}H_{17}N_3O$, $HBr.Br_2$,

fällt als orangegelbes, bei 135° schmelzendes, in Alkohol unschwer lösliches Krystallpulver aus, wenn man die Auflösung des *p*-Homobenzenylamidoxims in Eisessig in mit überschüssigem Brom versetzten Eisessig einträgt.

[1]) Diese Berichte 22, 2437.

Beim Eintragen der eisessigsauren Lösung von *p*-Homobenzenylamidoxim in mit überschüssigem Brom versetzten Eisessig erhält man ein orangegelbes krystallinisches Pulver, welches durch die Analyse als Dibromid des soeben beschriebenen Bromhydrats charakterisirt wurde.

		Theorie	Versuch			
C_{16}	192	37.80	37.45	—	—	pCt.
H_{18}	18	3.54	3.82	—	—	»
N_3	42	8.27	—	8.34	—	»
O	16	3.15	—	—	—	»
Br_3	240	47.24	—	—	47.49	»
	508	100.00.				

Das Dibromid schmilzt bei 135° und ist unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn. In Alkohol löst es sich leichter, als das entsprechende rothe Bromproduct der normalen Reihe, weshalb man zu seiner Darstellung das Amidoxim vortheilhafter in Eisessig löst, anstatt in Alkohol.

Wässriges Ammoniak spaltet bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Dibromid sämmtliches Brom ab unter Bildung von *p*-Homobenzenylhydrazoximamido-*p*-homobenzyliden,

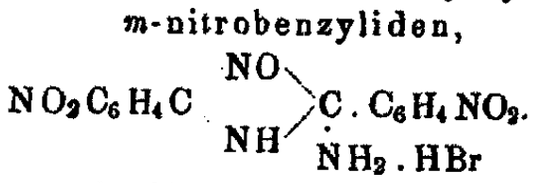
		Theorie	Versuch		
C_{16}	192	71.91	71.73	—	pCt.
H_{17}	17	6.37	6.64	—	»
N_3	42	15.73	—	15.97	»
O	16	5.99	—	—	»
	267	100.00			

während Erhitzen des Bromproductes mit wässrigen Alkalien, Wasser oder Alkohol zu denselben Zersetzungsproducten führt, welche das *p*-Homobenzenylhydrazoximamido-*p*-homobenzylidenbromhydrat unter diesen Umständen liefert.

Das aus den Mutterlaugen beider Bromproducte krystallisirende bromwasserstoffsaure *p*-Homobenzenylamidoxim schmilzt bei 192°.

Auch ein nitrirtes Amidoxim, das *m*-Nitrobenzenylamidoxim, welches nach der Vorschrift von Schöpff[1]) dargestellt wurde, lieferte 2 Bromderivate, welche sich genau so verhalten, wie die vorstehend beschriebenen Verbindungen.

Bromwasserstoffsaures *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden,



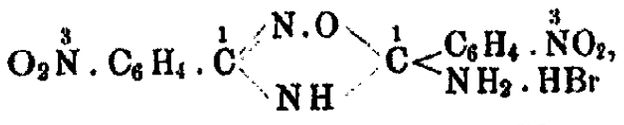
Das Nitrobenzenylamidoxim wurde zur Darstellung dieses Kör-

[1]) Diese Berichte 18, 1063.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3OBr_3$.
Procente: C 37.80, H 3.54, N 8.27, Br 47.24.
Gef. » » 37.45, » 3.82, » 8.34, » 47.49.

Bei den zuletzt erwähnten Versuchen habe ich als Nebenproduct mehrfach das bromwasserstoffsaure *p*-Homobenzenylamidoxim erhalten und constatire bei dieser Gelegenheit, dass der Schmelzpunkt des genannten Salzes bei 192° liegt.

Das bromwasserstoffsaure *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden,



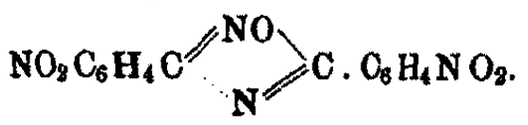
wird als weisses, bei 158° schmelzendes, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliches Pulver erhalten.

pers in Eisessig gelöst, welcher schon bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentliche Mengen von dem Amidoxim aufzunehmen vermag.

	Theorie		Versuch			
C_{14}	168	40.98	40.65	—	—	pCt.
H_{12}	12	2.93	3.17	—	—	»
N_5	70	17.07	—	16.90	—	»
O_5	80	19.51	—	—	—	»
Br	80	19.51	—	—	19.26	»
	410	100.00				

Die Substanz, ein amorphes weisses Pulver, schmilzt bei 158° und zwar unter Zersetzung, wie alle hier beschriebenen Bromproducte. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Erhitzen mit Alkohol führt zur Bildung von

m-Nitrobenzenylazoxim-*m*-nitrobenzenyl,



Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{14}	168	53.85	53.56	—	pCt.
H_8	8	2.56	2.74	—	»
N_4	56	17.95	—	18.31	»
O_5	80	25.64			
	312	100.00			

Dieses Azoxim schmilzt bei 138° und ist löslich in Alkohol, sowie in heissem Eisessig, unlöslich in Benzol und Chloroform.

Das freie *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden wird aus dem Bromhydrat durch Einwirkung von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Es schmilzt bei 151° und ist, ebenso wie die entsprechende von Stieglitz[1]) dargestellte Paraverbindung, nahezu unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{14}	168	51.07	50.91	—	pCt.
H_{11}	11	3.34	3.69	—	»
N_5	70	21.28	—	21.25	»
O_6	80	24.31			
	329	100.00			

Erhitzen des Bromhydrats mit wässrigen Alkalien oder Wasser bewirkt eine völlige Zersetzung der Verbindung.

[1]) Diese Berichte 22, 3157.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{19}N_5O_5Br$.

Procente: C 40.98, H 2.93, N 17.07, Br 19.51.

Gef. » » 40.05, » 3.17, » 16.90, » 19.26.

Die aus dem Bromhydrat durch Behandeln mit Ammoniak bei Zimmertemperatur in Freiheit gesetzte Base schmilzt bei 151° und ist ebenso wie die von Stieglitz[1]) dargestellte analog zusammengesetzte paranitrirte Verbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich.

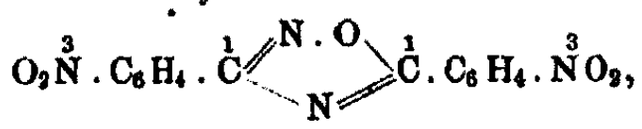
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_5O_5$.

Procente: C 51.07, H 3.34, N 21.28.

Gef. » » 50.91, » 3.69, » 21.25.

Beim Erhitzen des obigen Bromhydrats mit Alkohol wird unter Abspaltung von Bromammonium das

m-Nitrobenzenylazoxim-*m*-nitrobenzenyl,



als ein bei 138° schmelzendes, in Alkohol und heissem Eisessig leicht lösliches Krystallpulver erhalten.

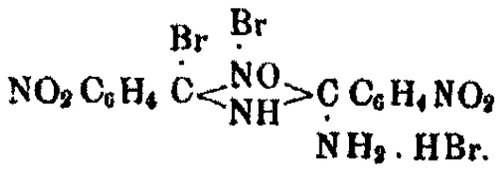
Analyse: Ber. für $C_{14}H_8N_4O_5$:

Procente: C 53.95, H 2.56, N 17.95.

Gef. » » 53.56, » 2.74, » 18.31.

[1]) Diese Berichte 22, 3157.

Bromwasserstoffsaures *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzylidendibromid,



Dieses Dibromid, welches als amorphes gelbes Pulver aus der Reaction erhalten wird, schmilzt bei 142°. Es löst sich wenig in Alkohol, gar nicht in Aether, Benzol und Chloroform. Bei der Einwirkung von Alkalien, Wasser und Alkohol in der Wärme erleidet es dieselben Zersetzungen, wie das weisse Bromhydrat und bildet dementsprechend unter dem Einfluss wässrigen Ammoniaks in der Kälte auch *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden.

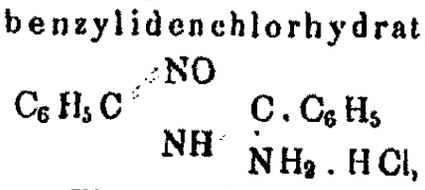
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{14}	168	51.07	50.82	— pCt.
H_{11}	11	3.34	3.51	— »
N_5	70	21.28	—	21.46 »
O_5	80	24.31	—	— »
	329	100.00		

Einwirkung von Chlor und Jod auf Amidoxime.

Die Einwirkung von Chlor auf Amidoxime verläuft im Wesentlichen ebenso wie die des Broms.

So entsteht z. B. aus dem Benzenylamidoxim, wenn man in dessen concentrirte Lösung in Eisessig trocknes Chlor einleitet, Benzenylhydrazoximamidobenzylidenchlorhydrat,



welches genau dieselben Eigenschaften besitzt, wie das Bromhydrat.

Auf Amidoxime in alkoholischer Lösung wirkt das Chlor energischer ein, als das Brom, indem es hier fast ausschliesslich Azoxime bildet. Chloradditionsproducte, welche den gefärbten Bromproducten entsprechen würden, vermag das Chlor nicht zu bilden.

Eine Einwirkung von Jod auf Amidoxime war in keinem Lösungsmittel, weder in der Kälte, noch in der Wärme zu constatiren.

Einwirkung von Thiophosgen auf Amidoxime.

Nachdem E. Falck[1]) die Einwirkung von Phosgen auf Amidoxime klargestellt hatte, war es von Interesse, auch die Einwirkung

[1]) Diese Berichte 18, 2470.

Das Dibromid

des bromwasserstoffsauren *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzylidens,

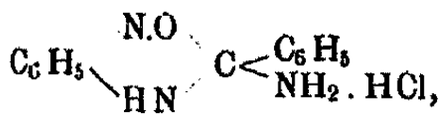
$$C_{14}H_{11}N_5O_6, HBr, Br_2,$$

bildet ein gelbes, bei 142° schmelzendes, in Alkohol wenig, in den übrigen üblichen Lösungsmitteln nicht lösliches Pulver, welches durch Alkalien u. s. f. ebenso wie das Bromhydrat zersetzt wird.

II. Einwirkung von Chlor und Jod auf Amidoxime.

Auch mit Hülfe von Chlor kann man die Amidoxime in Hydrazoximamidoderivate überführen.

So scheidet sich z. B. das Chlorhydrat des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens,



als weisser Niederschlag ab, wenn man trockenes Chlor in eine concentrirte Auflösung des Benzenylamidoxims in Eisessig leitet. Das Chlorhydrat zersetzt sich genau ebenso wie das Bromhydrat.

Bei dem Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung des Benzenylamidoxims entsteht daraus alsbald Benzenylazoximbenzenyl. Den Dibromiden der Hydrazoximamidoderivate entsprechende Dichloride habe ich nicht erhalten.

Eine analoge Einwirkung von Jod auf die Amidoxime habe ich bislang nicht constatiren können.

III. Einwirkung von Thiophosgen auf Amidoxime.

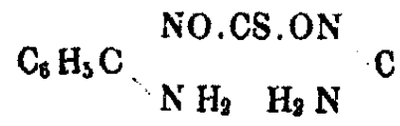
Die Reaction von Carbonylchlorid auf Amidoxime hat E. Falck[1]) studirt. Ich habe festgestellt, dass diese Verbindungen bei der Be-

[1]) Diese Berichte 18, 2470.

des Thiophosgens auf diese Verbindungen zu studiren. Es hat sich hierbei gezeigt, dass die mit Thiophosgen erhaltenen Producte den mit Phosgen erhaltenen, geringe Abweichungen abgerechnet, ganz analog sind.

Bei der Darstellung der Thiophosgenderivate wurden im Wesentlichen die Vorschriften von Falck[1]) innegehalten.

Thiocarbonyldibenzenylamidoxim,



Lässt man zu einer kalten Auflösung von Benzenylamidoxim in Benzol so lange Thiophosgen tropfen, bis der Geruch und die Farbe des letzteren nach dem Umschütteln nicht mehr aus der Flüssigkeit verschwindet, so scheidet sich eine weisse amorphe Substanz aus, die sich beim Umrühren zu einer klebrigen Masse zusammenballt. Nach kurzer Zeit, zumal bei niedriger Temperatur, wird die Masse fest, sodass man dieselbe im Mörser zerreiben und von Neuem der Einwirkung des Thiophosgens aussetzen kann. Es wird hierdurch verhütet, dass etwa noch unzersetzes Amidoxim in dem Endproduct eingeschlossen bleibt. Da man ausserordentliche Mengen Benzol braucht, um das Benzenylamidoxim in der Kälte gelöst zu halten, so wurde das Amidoxim in Benzol nur suspendirt in die Reaction eingeführt, und es zeigte sich, dass die Einwirkung des Thiophosgens auch hier genau so verlief, wie bei der Anwendung gelösten Amidoxims.

Das weisse amorphe Reactionsproduct wurde durch Benzol von anhaftendem Thiophosgen befreit und nach dem Trocknen mit Wasser gewaschen, um das salzsaure Benzenylamidoxim, das sich analog den von Falck gemachten Beobachtungen auch hier gebildet haben musste, zu entfernen. Da sich die Substanz beim Erwärmen zersetzt und sich auch in Lösung nicht längere Zeit unzersetzt zu erhalten vermag, so musste auf ein Umkrystallisiren derselben ver-

[1]) Diese Berichte 18, 2470.

handlung mit Thiophosgen in analoger Weise verändert werden. Es bildet sich nach der Gleichung:

$$4\,RC:NOH.NH_2 + CSCl_2 =$$

$$2\,RC:NOH.NH_2, HCl + R.C\begin{matrix} N.O.CS.ON \\ NH_2 \qquad H_2N \end{matrix}\!\!>\!C.R$$

neben Amidoximchlorhydrat ein Thiocarbonylderivat des Amidoxims, welches durch Alkalilauge in 1 Molekül Amidoxim und 1 Molekül eines Azoximthiocarbinols, $RC\begin{matrix} N.O \\ N \end{matrix}\!\!>\!C.SH$, zerlegt wird. Bei dem Arbeiten mit Phosgen entsteht allerdings nicht das entsprechende Carbinol, sondern das damit tautomere Imidoximcarbonyl, $R.C\begin{matrix} NO \\ NH \end{matrix}\!\!>\!CO$.

Thiocarbonyldibenzenylamidoxim,

$$C_6H_5C\begin{matrix} N.O.CS.O.N \\ NH_2 \qquad H_2N \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5,$$

wird erhalten, indem man zu Benzenylamidoxim, welches man in Benzol suspendirt hat, allmählich Thiophosgen tropft. Die sich zusammenballende weisse Masse wird nach dem Festwerden gepulvert und von Neuem der Einwirkung des im Benzol gelösten Thiophosgens preisgegeben, um eine vollständige Umwandlung des Amidoxims zu bewirken. Das gepulverte Reactionsproduct wird behufs Abtrennung des überschüssigen Thiophosgens zuerst mit Benzol gewaschen und darauf mit Wasser behandelt, um das gebildete salzsaure Benzenylamidoxim aufzulösen.

Die so gereinigte Verbindung schmilzt bei 96°, löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Wasser. Ihre Lösungen zersetzen sich schnell, weshalb ich von dem Umkrystallisiren der Substanz absehen musste.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_2S$.

Procente: C 57.33, H 4.46, N 17.83, S 10.19.

Gef. » » 57.28, » 4.75, » 18.04, » 10.47.

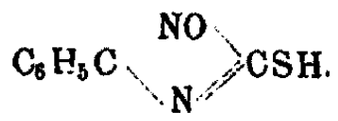
zichtet werden. Dieselbe zeigte nach dem Trocknen im Vacuum den Schmelzpunkt 96°, doch muss hierbei bemerkt werden, dass man denselben infolge der Zersetzlichkeit des Körpers je nachdem man diesen schnell oder langsam erhitzt, in gewissen Grenzen variiren kann.

Die Analyse bestätigte die Annahme, dass das Thiophosgen dem Phosgen analog gewirkt hatte.

		Theorie	Versuch		
C_{15}	180	57.33	57.28	—	—
H_{14}	14	4.46	4.75	—	—
N_4	56	17.83	—	18.04	—
O_2	32	10.19	—	—	—
S	32	10.19	—	—	10.47
	314	100.00			

Das Thiocarbonyldibenzenylamidoxim ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Wasser.

Benzenylazoximthiocarbinol,



Eine bemerkenswerthe Veränderung erleidet das Thiocarbonyldibenzenylamidoxim, wenn man dasselbe mit Kalilauge kurze Zeit erhitzt. Es geht hierbei in Lösung, und auf Zusatz von Salzsäure fällt aus derselben ein Körper in feinen weissen Nadeln aus. Derselbe wurde durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser für die Analyse vorbereitet und zeigte nach dem Trocknen im Vacuum den Schmelzpunkt 131°.

Elementaranalyse:

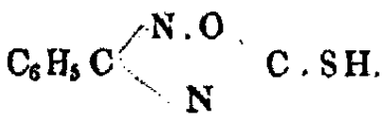
		Theorie	Versuch		
C_8	96	53.93	53.61	—	—
H_6	6	3.37	3.57	—	—
N_2	28	15.73	—	15.98	—
O	16	8.99	—	—	—
S	32	17.98	—	—	18.21
	178	100.00.			

Diese Resultate führten zu der Formel

$$C_8H_6N_2OS.$$

Es war also unter dem Einfluss des Alkalis aus dem Thiocarbonyldibenzenylamidoxim ein Molekül Amidoxim abgespalten worden, gerade, wie dies auch bei dem Carbonyldibenzenylamidoxim der Fall

Benzenylazoximthiocarbinol,



Das Thiocarbonyldibenzenylamidoxim löst sich leicht bei dem Erwärmen mit Alkalilauge. Aus dieser Lösung wird durch Salzsäure das Benzenylazoximthiocarbinol gefällt, welches durch Lösen in Alkohol und Hinzufügen von Wasser zu dieser Lösung in weissen, bei 131° schmelzenden in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslichen Krystallen gewonnen wurde.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2OS$.

Procente: C 53.93, H 3.37, N 15.73, S 17.98.

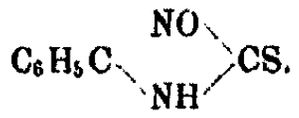
Gef. » » 53.61, » 3.57, » 15.98, » 18.21.

Das Benzenylazoximthiocarbinol liefert bei dem Digeriren seines Kaliumsalzes mit Jodäthyl ein Aethylderivat, aus welchem überschüssiges Kaliumhydrat beim Erhitzen Aethylmercaptan abspaltet. Die Verbindung enthält mithin den Schwefelwasserstoffrest SH.

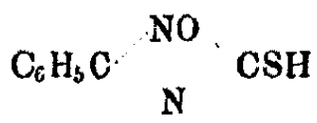
Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann, in Eisessig:

Berechnet	Gefunden
178	152

gewesen war. Man gelangt somit ungezwungen zu der folgenden Constitutionsformel für das Thiophosgenproduct:



Dasselbe wäre demnach als Benzenylimidoximthiocarbonyl zu bezeichnen. Da es nicht ausgeschlossen war, dass der Imidwasserstoff in dieser Verbindung seinen Platz im Molekül geändert und sich an die Thiocarbonylgruppe angelagert haben könnte, so wurde eine Aethylgruppe in die Verbindung eingeführt. In der That gelang es jetzt leicht, durch Erhitzen mit Kalilauge Aethylmercaptan daraus abzuspalten, welches in Form seiner Quecksilberverbindung durch den Schmelzpunkt indentificirt wurde. Der vorliegenden Substanz muss also die Constitutionsformel



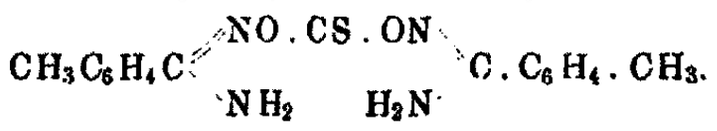
zugeschrieben werden, und ist dieselbe mithin als Benzenylazoximcarbosulfhydrat oder als Benzenylazoximthiocarbinol zu bezeichnen. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, löslich auch in Benzol und nahezu unlöslich in Wasser. Es besitzt stark saure Eigenschaften, löst sich also unverändert in Alkalilauge auf und wird durch Säuren wieder ausgefällt.

Um etwaigen Zweifeln über die Grösse des Moleküls dieser Substanz zu begegnen, wurde mit derselben eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult-Beckmann'schen Methode vorgenommen und dadurch constatirt, dass dem Körper die obige einfache Molecularformel zukommt.

0.1571 g Substanz erniedrigten den Erstarrungspunkt von 21.20 g Eisessig um 0.19°.

Daraus ergab sich für das Moleculargewicht die Zahl 152. Berechnet ist dasselbe auf 178.

Thiocarbonyldi-*p*-homobenzenylamidoxim,

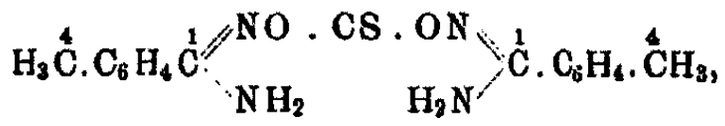


Das *p*-Homobenzenylamidoxim liefert bei der Einwirkung von Thiophosgen ganz ähnliche Producte, wie das Benzenylamidoxim. Bei der Darstellung dieser Verbindungen wurden genau dieselben Bedingungen innegehalten, wie bei der Darstellung der normalen Thiophosgenderivate.

Das mit Benzol und Wasser gereinigte Endproduct wurde im Vacuum getrocknet. Es schmilzt bei circa 115°.

Das *p*-Homobenzenylamidoxim liefert mit Thiophosgen analog zusammengesetzte Derivate.

Das Thiocarbonyldi-*p*-homobenzenylamidoxim,



ist ein weisses, bei 115° schmelzendes, in Alkohol und Aether lösliches Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}N_4O_2S$.

Procente: C 59.65, H 5.26, N 16.37, S 9.36.

Gef. » » 59.23, » 5.42, » 16.63, » 9.62.

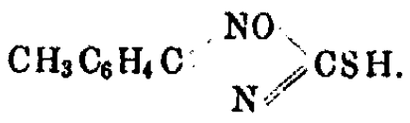
Das daraus durch Auflösen in Alkalilauge und Ausfällen mit Salzsäure dargestellte

Elementaranalyse:

	Theorie			Versuch	
C_{17}	204	59.65	59.23	—	—
H_{18}	18	5.26	5.42	—	—
N_4	56	16.37	—	16.63	—
O_2	32	9.36	—	—	—
S	32	9.36	—	—	9.62
	342	100.00			

Die Verbindung ist noch weit unbeständiger, als das Thiocarbonyldibenzenylamidoxim, ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser.

p-Homobenzenylazoximthiocarbinol,



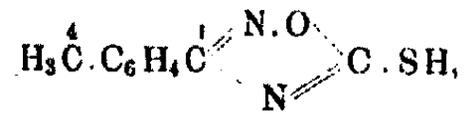
Beim Erhitzen mit Kalilauge spaltet das Thiocarbonyldihomobenzenylamidoxim 1 Molekül *p*-Homobenzenylamidoxim ab und es hinterbleibt *p*-Homobenzenylazoximthiocarbinol. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst und hieraus auf Zusatz von Wasser in weissen Nadeln wieder ausgefällt. Dieselben zeigten nach dem Trocknen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 135°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C_9	108	56.25	56.08	—	—	pCt.
H_{18}	18	4.17	4.47	—	—	»
N_2	28	14.58	—	14.69	—	»
O	16	8.33	—	—	—	»
S	32	16.67	—	—	16.96	»
	192	100.00				

Die Substanz ist löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Sie besitzt im übrigen genau dieselben Eigenschaften, wie das Benzenylazoximthiocarbinol.

p-Homobenzenylazoximthiocarbinol,



krystallisirt in weissen, bei 135° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in Benzol und nicht in Wasser und Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}N_9OS$.

Procente: C 56.25, H 4.17, N 14.58, S 16.67.

Gef. » » 56.08, » 4.47, » 14.69, » 16.96.

Die Original-Mittheilung nimmt ein 488 Zeilen = 11 Seiten.
» gekürzte Mittheilung » » 264 » = 6 »

Mithin sind erspart 224 Zeilen = 5 Seiten.

Die Redaction.

Sitzung vom 26. Juni 1893.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. Siegfried Ruhemann aus Cambridge.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 25. Juni 1893.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Lesinsky, J., Locke, J., } Heidelberg;
Fritz, Franz, Erlangen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Rheinberger, Richard, Kerzenfabrik, Frankfurt a. O. (durch L. Meyer und K. Seubert);

Swarts, Dr. Fred., Universität, Gent, Holland (durch Th. Swarts und M. Delacre);

Prinz, Norbert, Schneider, Jean, Bothof, Heinrich, Seucker, Anton, Lendle, August, Hagenbach, Hans, } Universität, Basel (durch J. Piccard und R. Nietzki);

Junghahn, Alfred, Königgrätzerstr. 46D., Berlin S.W. (durch A. Reissert und G. Pulvermacher);

Levy, Dr. A. M., Hebelstr. 20, Freiburg i. B. (durch E. Baumann und W. Autenrieth);

Mauck, Philipp, Arcisstr. 1, München (durch H. von Pechmann und A. L. Frobenius);

Löbell, Wilh., Techn. Hochschule, Stuttgart (durch C. Hell und E. A. Kehrer);

Scharff, P., Gleiwitz, Ob.-Schlesien (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);

Kersting, Paul, Eselföterstr. 16, Rostock i. M. (durch H. Landolt und Joh. Pinnow);

Humburg, Dr. Otto, Krausenstr. 69, Berlin W. (durch H. Landolt und H. Jahn).
Zehnter, Dr. E. R., la Pleine bei Genf (durch J. F. Holtz und R. Daum).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

712. Hjelt, Edv., och Ossian Aschan, Lärbok i orgnanisk kemi. I. Helsingfors, Stockholm 1893.
713. Warden, C. J. H. Rules for the examination of alcohol and imported spirits. Calcutta 1892.
661. Meyer, Victor, u. Paul Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie. I. Bd., 2. Hälfte. 2. Abthlg. Leipzig 1893.
714. Löw, Oskar. Ein natürliches System der Giftwirkungen. München 1893.
715. Preyer, W. Das genetische System der Elemente. Berlin 1893.
716. Meyerhoffer, W. Die Phasenregel und ihre Anwendungen. Leipzig, Wien 1893.
26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie; fortgesetzt von C. Hell. Bd. VI, Lfrg. 7. Braunschweig 1893.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: F. Tiemann.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 25. Juni 1893.

Anwesend die Herren: H. Landolt, E. Fischer, A. Kossel, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann, J. Volhard, Cl. Winkler.

1. Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Vorstands Mitglieder, nämlich die Herren J. Volhard aus Halle und Cl. Winkler aus Freiberg.

2. Hr. M. Dennstedt hat dem Secretariat angezeigt, dass er durch seine Uebersiedelung nach Hamburg gezwungen sei, seine Stellung als einheimisches Mitglied des Vorstandes niederzulegen. An seiner Stelle wird in Gemässheit von § 12 der Statuten Hr. C. A. Martius bis zum 31. Dezember 1893 vom Vorstande als Mitglied cooptirt.

3. Der Schriftführer verliest die hierunter abgedruckte Schenkungsurkunde, durch welche dem Vorstande die Bibliothek des verstor-

benen Präsidenten der Gesellschaft für das Hofmann-Haus überwiesen wird; das Bureau wird beauftragt, in einem besonderen Schreiben der Geberin den Dank des Vorstandes auszusprechen.

Berlin, den 10. März 1893.

Um meinerseits zu dem zu begründenden Hofmann-Hause beizutragen, überweise ich hierdurch für dasselbe dem Vorstande der deutschen chemischen Gesellschaft die gesammte wissenschaftliche Bibliothek meines verstorbenen Mannes, sieben zur Aufstellung der Bücher bestimmte Regale, ein Repositorium zur Aufbewahrung wissenschaftlicher Zeitschriften, sowie einen grossen Lesetisch. Das Verzeichniss der Bücher füge ich bei.

Ich bitte den Vorstand, inzwischen für eine geeignete Aufbewahrung der Schenkung Sorge tragen zu wollen; es würde mich herzlich freuen, wenn die vorstehend aufgeführten Gegenstände, ähnlich wie sie bei Lebzeiten meines Mannes angeordnet waren, später in einem Zimmer des Hofmann-Hauses Aufstellung finden könnten.

Hochachtungsvoll

gez. Bertha von Hofmann,
geb. Tiemann.

4. Der Schriftführer theilt mit, dass das Bureau eine von Hrn. H. Wichelhaus verfasste Glückwunsch-Adresse zur Feier des 50jährigen Doctorjubiläums des Hrn. M. von Pettenkofer nach München senden werde, und dass der Präsident der Gesellschaft es übernommen habe, die Adresse persönlich zu überreichen.

5. In Verfolg des ihr sub 12 im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 8. Januar 1893 ertheilten Auftrages hat die Publications-Commission unter Zuziehung des Schatzmeisters, Hrn. J. F. Holtz, eingehend berathen, ob und inwieweit der Vertrag mit der Commissions-Buchhandlung sich günstiger für die Gesellschaft gestalten lasse. Die auf Grund dieser Erörterungen vom Secretariat mit den Herren R. Friedländer & Sohn gepflogenen Verhandlungen haben zur Vereinbarung eines neuen Vertrags-Entwurfes geführt, in welchem der Gesellschaft weitere wesentliche Vortheile zugestanden werden. Der Vorstand billigt diesen Vertrag und beauftragt das Bureau, denselben zu vollziehen.

6. Die Redaction wird ermächtigt, ein von ihr vorgelegtes, den Hauptvertrag ergänzendes Abkommen, welches die Drucklegung der Berichte regelt, mit Hrn. Friedländer & Sohn abzuschliessen.

7. Die Publications-Commission wird beauftragt, zu prüfen, wie sich die im Besitz der Gesellschaft befindlichen Bestände an früheren Jahrgängen der Berichte, General-Registern u. s. w. am besten verwerthen lassen.

8. Der Redacteur berichtet über die Ersparnisse, welche durch Ausführung der sub 4 im Protocoll der Vorstandssitzung vom 11. Dezember 1892 verzeichneten Beschlüsse bei der Drucklegung der Berichte erzielt worden sind. Der Vorstand ist mit der Publications-Commission der Ansicht, dass einige Hoffnung vorhanden sei, allein auf diesem Wege das Gleichgewicht im Budget der Gesellschaft herzustellen und beschliesst daher, vorläufig davon abzusehen, die früher geplante Erhöhung des Mitglieder-Beitrages um 5 Mk. bei der General-Versammlung zu beantragen.

9. Der Vorstand billigt ein von der Redaction vorgelegtes Paradigma, in welchem an Beispielen erläutert worden ist, wie durch eine geeignete Fassung der für die Berichte bestimmten Abhandlungen Ersparnisse erzielt werden können.

10. Der Vorstand erklärt sich damit einverstanden, dass eine von der Redaction vorgelegte Mittheilung über die neue chemische Nomenclatur an der Spitze des nächsten Heftes der Berichte abgedruckt wird.

11. Hr. Tiemann theilt mit, dass die ständige Commission zur Förderung der Angelegenheit des Hofmann-Hauses sich am 17. Juni 1893 constituirt und für die Dauer ihres Bestehens Hrn. E. Fischer zum Vorsitzenden, Hrn. J. F. Holtz zum Schatzmeister und ihn selbst zum Schriftführer erwählt habe. Die Herren J. F. Holtz und C. A. Martius haben es übernommen, ein Bauprogramm für das Hofmann-Haus zu vereinbaren, welches den weiteren Berathungen zu Grunde gelegt werden solle. Die Herren E. Fischer, G. Krämer, H. Landolt, A. Pinner und F. Tiemann seien beauftragt worden, in der nächsten Sitzung der Commission geeignete Vorschläge für einen neu zu erlassenden Aufruf zu machen. Die nächste Sitzung solle in der zweiten Hälfte des Oktobers stattfinden, und die auswärtigen Mitglieder der Commission dazu mindestens 14 Tage vorher eingeladen werden.

12. Hr. Tiemann legt ferner den von den italienischen Fachgenossen in Angelegenheiten des Hofmann-Hauses in Italien erlassenen Aufruf vor und berichtet, dass von dem italienischen Comité vor wenigen Tagen ein namhafter Betrag als Ergebniss der bisherigen Sammlungen an den Schatzmeister der Gesellschaft, Hrn. J. F. Holtz, abgeliefert worden sei. Das Bureau habe dafür dem italienischen Comité in einem besonderen Schreiben den Dank des Vorstandes ausgesprochen.

13. Hr. H. Caro hat die Redaction ermächtigt, den von ihm gehaltenen Vortrag über die Entwickelung der Theerfarben-Industrie zum Besten des Hofmann-Hauses als besondere Schrift im Buchhandel erscheinen zu lassen. Der Vorstand billigt den aus diesem Anlass zwischen der Redaction und der Buchhandlung von R. Friedländer

& Sohn geschlossenen Vertrag, durch welchen der buchhändlerische Vertrieb der genannten Schrift geregelt wird.

14. Der Vorstand erklärt sich damit einverstanden, dass Hr. Hugo Schweitzer in New York gegen eine einmalige Zahlung von 250 Mk. an die Fonds des Hofmann-Hauses, das Recht, die Caro'sche Schrift ins Englische zu übersetzen, erwirbt.

15. Der Gesellschaft sind mehrfach erhebliche Unkosten an Porto daraus erwachsen, dass Mitglieder ungenügende Adressen angegeben haben, wodurch eine wiederholte Expedition der Berichte an sie nothwendig geworden ist. Der Vorstand beschliesst, dass in derartigen Fällen die Mehrkosten an Porto von den Betheiligten zu tragen sind.

Der Vorsitzende:. H. Landolt.

Der Schriftführer: F. Tiemann.

Mittheilungen.

304. Ferd. Tiemann: Ueber die Beschlüsse des internationalen, in Genf vom 19. bis 22. April 1892 versammelten Congresses zur Regelung der chemischen Nomenclatur.

Ein sicherer Ueberblick über die beinah überwältigende Fülle von Thatsachen, welche bei der derzeitigen Entwickelung der Chemie in kurzen Zeitabschnitten zu Tage gefördert werden, ist nur bei einer einheitlichen und schnellen Registrirung möglich. Dazu ist aber in erster Linie erforderlich, dass die chemische Welt sich über die Grundregeln einigt, nach denen die einzelnen Verbindungen in den Registern zu bezeichnen sind. Das Bedürfniss nach einer derartigen neuen Regelung der Nomenclatur macht sich auf dem Gebiete der organischen Chemie am meisten geltend.

Dieser Sachlage Rechnung tragend hat der aus Anlass der Pariser Weltausstellung vom Jahre 1889 zusammengetretene internationale Chemikercongress die Regelung der Nomenclatur, zumal der organischen Verbindungen, auf seine Tagesordnung gesetzt. Allein der Weg von der Erkenntniss, dass eine Reform unumgänglich ist, bis zur Ausführung dieser Reform ist oft weit und schwierig, so auch ganz besonders in diesem Falle. Der Pariser Congress ist gezwungen gewesen, die Ausarbeitung zweckmässiger Vorschläge zur

einheitlichen Weiterentwicklung bezw. Umgestaltung der chemischen Nomenclatur an eine permanente internationale Commission zu delegiren, welcher von deutschen Chemikern von Anfang an unser derzeitiger Präsident, Hr. A. v. Baeyer, sowie Hr. E. Noelting angehört haben.

Im Schoosse unserer Gesellschaft hat zuerst Hr. A. v. Baeyer diese Angelegenheit in der Sitzung vom 10. März 1890 [1]) zur Discussion gestellt. Seinen Ausführungen brachten die um diese Zeit zur Kekulé-Feier in Berlin zahlreich versammelten deutschen Fachgenossen das grösste Interesse entgegen, und eine aus den HHrn. A. v. Baeyer, F. Beilstein und E. Noelting bestehende Commission wurde beauftragt, die deutsche chemische Gesellschaft in der internationalen Commission zu vertreten und den Vorstand bald möglichst von der Weiterentwicklung dieser Angelegenheit in Kenntniss zu setzen.

Der mühevollen Aufgabe, geeignete Unterlagen für die weiteren Berathungen zu schaffen, haben sich die Pariser Fachgenossen und unter ihnen besonders die HH. A. Béhal, L. Bouveault, A. Combes, A. Fauconnier und A. Gautier unterzogen. Die Arbeiten dieser Herren sind in einem besonderen Bericht (Rapport de la Sous-Commission formée des Membres résidant à Paris) zusammengestellt, welcher als hektographirtes Manuscript den Mitgliedern der internationalen Commission sowie den Redactionen der weit verbreiteten Fachzeitschriften zugestellt worden ist. Aus Anlass dieses Berichtes haben die HH. A. v. Baeyer, F. Beilstein, A. P. N. Franchimont, C. Graebe, C. Istrati und A. Lieben Gegenvorschläge in grösserer Anzahl eingesandt.

Die Pariser Commission hat die ursprünglichen Vorschläge ihrer Mitglieder sowie die eingelaufenen Gegenvorschläge unter dem Vorsitz von Hrn. C. Friedel in 45 Sitzungen eingehend erörtert und die Ergebnisse dieser Berathungen in einem von der Association française pour l'Avancement des Sciences veröffentlichten gedruckten Berichte (Rapport de la Sous-Commission nommée par le Congrès chimique de 1889 pour la Réforme de la Nomenclature et formée des Membres résidant à Paris) niedergelegt.

Dieser Bericht hat als Unterlage bei den Berathungen des Genfer Congresses gedient.

An demselben haben die nachstehend verzeichneten Fachgenossen theilgenommen:

H. E. Armstrong (London). A. Arnaud (Paris), A. v. Baeyer (München). Ph. Barbier (Lyon); A. Béhal (Paris), L. Bouveault (Paris), S. Cannizzaro (Rom), P. Cazeneuve (Lyon), A. Combes (Paris), A. Cossa (Turin), M. Delacre (Genf), M. Fileti (Turin),

[1]) Diese Berichte 23, 563.

E. Fischer (Würzburg, jetzt Berlin), A. P. N. Franchimont (Leyden), C. Friedel (Paris), J. H. Gladstone (London), C. Graebe (Genf), P. A. Guye (Genf), A. Haller (Nancy), M. Hanriot (Paris), A. Hantzsch (Zürich, jetzt Würzburg), C. Istrati (Bukarest), A. Le Bel (Paris), A. Lieben (Wien), L. Maquenne (Paris), E. v. Meyer (Leipzig), D. Monnier (Genf), R. Nietzki (Basel), E. Noelting (Mülhausen i./Els.), E. Paternò (Rom), A. Pictet (Genf), W. Ramsay (London), Z. Skraup (Graz), F. Tiemann (Berlin).

Der Congress hat Hrn. C. Friedel zum Präsidenten und die HHrn. v. Baeyer, Cannizzaro, Gladstone und Lieben zu Vice-Präsidenten gewählt.

Die Beschlüsse des Congresses sind in Genf alsbald gedruckt und bereits in mehreren Zeitschriften besprochen worden, so z. B. von A. Pictet in den Archives des Sciences physiques et naturelles Genève Troisième periode t. 27, p. 485, (deutsch im Auszuge im Chemischen Central-Blatt 1892 Bd. 2, S. 1 erschienen) von Henry E. Armstrong in den Proceedings of the Chemical Society 114, 1892 S. 127, sowie in einer Beilage des Heftes No. 22, (Jahrg. 1892) t. 7—8 des Bulletin de la Société chimique de Paris.

Von dem Vorstande aufgefordert, die Reform der chemischen Nomenclatur nach Möglichkeit zu fördern, hält es die Redaction für angezeigt, die Genfer Beschlüsse nunmehr auch in den Berichten abzudrucken und sie damit im Kreise der Deutschen chemischen Gesellschaft zur Discussion zu stellen.

Die im Nachstehenden enthaltenen Erläuterungen dieser Beschlüsse schliessen sich im Allgemeinen an einen vortrefflichen, von Hrn. A. Combes für den Dictionnaire de Chimie de Wurtz, II. Supplément, geschriebenen Aufsatz, welcher darauf abzielt, die alsbaldige Ausführung dieser Beschlüsse bei der Fortführung des genannten Werkes zu ermöglichen. Soweit die Verschiedenheiten der deutschen und französischen Sprache dies zulassen, hat die Redaction die Beschlüsse des Congresses ebenso wie Hr. A. Combes erläutert, weil ein möglichst gleichartiges Vorgehen in den verschiedenen Ländern bei Einführung der neuen Nomenclatur wichtig ist.

Allerdings lösen die Genfer Beschlüsse die Aufgabe, eine einheitliche, auf alle organischen Verbindungen bekannter Constitution anwendbare Nomenclatur zu schaffen, nur theilweise; auch werden sich bei der Anwendung von einzelnen dieser Beschlüsse noch manche Modificationen und Ergänzungen, z. B. für die Bezeichnung von Verbindungen, welche die Erscheinung der Tautomerie zeigen, als nothwendig herausstellen. Behufs weiterer Ausbildung der neuen Nomenclatur ist daher die nochmalige Berufung eines internationalen Congresses unbedingt nothwendig. Dieser kann aber nur dann erfolgreich arbeiten, wenn das bisher Geleistete von möglichst vielen

Seiten auf seine Zweckmässigkeit geprüft worden ist. Noch ist der Ausbau der neuen Nomenclatur zu unvollständig, als dass man danach schon jetzt allgemeiner registriren könnte; die Redaction beschäftigt sich jedoch damit, dieselbe probeweise bei der Registrirung einzelner in die bereits durchgearbeiteten Gebiete fallender Abschnitte aus den Berichten und chemischen Lehrbüchern anzuwenden. Sie wird über die dabei gemachten Erfahrungen später berichten und ladet die Mitglieder der Gesellschaft ein, ihr Vorschläge zur Ergänzung und Verbesserung der neuen Nomenclatur brieflich einzusenden.

Die von dem Genfer Congress gefassten, hierunter mitgetheilten Beschlüsse hat die Redaction ihrem Sinne nach und nicht wörtlich aus dem französischen Text in das Deutsche übertragen. Die Beschlüsse sind cursiv gedruckt, damit sie sich deutlich von den angefügten Erläuterungen abheben.

1. *Neben den gebräuchlichen Bezeichnungen soll für jede organische Verbindung ein officieller Name eingeführt werden, welcher gestattet, die betreffende Verbindung an einer bestimmten Stelle der Register und chemischen Handwörterbücher aufzufinden. Um eine derartige Registrirung zu erleichtern, werden die Verfasser chemischer Abhandlungen gebeten, in Zukunft neben den von ihnen gewählten Bezeichnungsweisen die officiellen Namen in Parenthese anzuführen.*

Eine plötzliche radicale Umgestaltung der gebräuchlichen chemischen Nomenclatur ist praktisch nicht durchzuführen. In der organischen Chemie kann ein und dieselbe Verbindung mit gleicher Berechtigung gewöhnlich in mehrfach verschiedener Weise rationell bezeichnet werden. Verschiedene Autoren wenden auf ein und dieselbe Substanz vielfach verschiedene Namen an, je nachdem sie bestimmte Eigenschaften oder Beziehungen der betreffenden Substanz in den Vordergrund ihrer Betrachtung stellen. Es würde unzweckmässig und unserer Wissenschaft nicht förderlich sein, wenn man den Versuch machen wollte, die freie Bewegung der Autoren nach dieser Richtung zu beschränken. Andererseits gestatten die derzeitigen Gepflogenheiten bei der Bezeichnung der organischen Verbindungen nicht mehr eine sichere und übersichtliche Registrirung der einzelnen Resultate der Forschung auf diesem Gebiete. Daraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, neben der gebräuchlichen, bei Vorträgen u. s. f. weiter zu benutzenden Nomenclatur zunächt eine für die Schriftsprache geeignete Register-Nomenclatur zu schaffen.

Bei dieser kommt es weit weniger auf kurze und wohllautende Namen als auf Bezeichnungen an, welche die chemische Constitution der organischen Verbindungen möglichst vollständig zum Ausdruck bringen. Eine derartige Nomenclatur kann, wie sich von selbst versteht, nur auf Verbindungen von bekannter chemischer Constitution ausgedehnt werden.

II. *Der Congress hat daher beschlossen, zunächst nur die Nomenclatur von organischen Verbindungen bekannter Constitution festzustellen und die Frage über die Benennung der Körper von unbekannter Constitution zu vertagen.*

Die organischen Verbindungen lassen sich auf eine begrenzte Anzahl von Stammsubstanzen zurückführen, aus denen sie durch Ersetzung von Wasserstoff durch andere Atome und Atomgruppen entstanden gedacht werden können. Wichtige Stammsubstanzen in diesem Sinne sind die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit offener Atomkette, die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit geschlossener Atomkette, unter den letzteren z. B. das Benzol, ringförmig geschlossene Verbindungen, welche wie z. B. Pyridin, Pyrrol, Pyrazol u. s. f., als Ringglieder ausser Kohlenstoffatomen auch Atome anderer mehrwerthiger Elemente enthalten.

Der Congress hat zuerst die Nomenclatur der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit offener Atomkette ins Auge gefasst.

A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe mit offener Kette.

III. *Die Endsilbe -an dient zur Bezeichnung der gesättigten Kohlenwasserstoffe.*

IV. *Die bisherigen Namen der ersten vier gesättigten normalen Kohlenwasserstoffe: Methan, Aethan, Propan, Butan werden beibehalten, die Namen der höheren Glieder dieser Reihe aber ausschliesslich von den griechischen Zahlwörtern hergeleitet und demnach die normalen Homologen des Butans als Pentan, Hexan, Heptan u. s. f. bezeichnet.*

V. *Die Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette werden als Abkömmlinge der normalen Kohlenwasserstoffe betrachtet. Die Namenbildung geschieht in diesem Falle, indem man dem Namen des längsten normalen Kohlenwasserstoffs, welcher sich in dem Kohlenwasserstoff mit verzweigter Kette annehmen lässt, die Bezeichnung des in der Seitenkette vorhandenen Kohlenwasserstoffrestes vorsetzt.*

Beispiele:

1. Der Kohlenwasserstoff, $CH_3 . \overset{\cdot}{C}H . CH_3$ (mit CH_3 an $\overset{\cdot}{C}H$), wird hinfort ausschliesslich als Methylpropan und nicht mehr als Isobutan oder Trimethylmethan bezeichnet.

2. Der Kohlenwasserstoff, $CH_3 . CH_2 . \overset{\cdot}{C}H . CH_2 . CH_3$ (mit CH_2 und CH_3 an $\overset{\cdot}{C}H$) heisst Aethylpentan und wird nicht mehr als Triäthylmethan aufgeführt.

Eine derartige Namenbildung bietet keine Schwierigkeiten; in den Registern sollte aber nach Ansicht der Redaction die Bezeichnung des Stammkohlenwasserstoffs stets vorangestellt und demnach $CH_3 . \underset{\dot{C}H_3}{CH} . CH_3$ als Propanmethyl verzeichnet werden.

Nach demselben Grundsatz sollten auch alle Derivate der Stammkohlenwasserstoffe registrirt werden, damit in den Inhaltsverzeichnissen die Abkömmlinge ein und desselben Stammkohlenwasserstoffs nebeneinander zu stehen kommen.

Die Endungen, welche Functionen des Stammkohlenwasserstoffs bezeichnen, dürfen von dem Namen des Stammkohlenwasserstoffs nicht getrennt werden. Es erscheint daher zweckmässig, die bei der Namenbildung vorzustellenden Sylben, welche die substituirenden Gruppen angeben, im Register in gleicher Reihenfolge hinter den Functionsendungen der Stammkohlenwasserstoffe anzuführen.

VI. *Ist auch die Seitenkette verzweigt, so bildet man den Namen derselben ebenfalls nach dem sub V erläuterten Princip, nur werden die Alkyle der Seitenkette statt mit der Endsilbe »yl« mit dem Endbuchstaben »o« und demgemäss z. B. Methyl und Aethyl als Metho- und Aetho- bezeichnet.*

Beispiel:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . \underset{\dot{C}H . CH_3}{\underset{\dot{C}H_3}{CH}} . CH_2 . CH_2 . CH_3$$

heisst Methoäthylheptan (z.r.[1])

Heptanmethoäthyl).

Die Namen Isopropyl, Isobutyl u. s. f. fallen in Zukunft fort, $CH . (CH_3)_2$ heisst Methoäthyl und $(CH_3)_2 CH . CH_2$ Methopropyl.

Bei Beobachtung des erläuterten Princips hat man es nur mit Substitutionen in normalen Kohlenwasserstoffen und normalen Alkylen zu thun, wobei in der Regel nur Alkyle von geringer Kohlenstoffatomzahl in Frage kommen können. Erst in einem Kohlenwasserstoff von 10 Kohlenstoffatomen kann Propyl, von 13 Kohlenstoffatomen Butyl und von 16 Kohlenstoffatomen Pentyl und auch nur an je einem einzigen Kohlenstoffatom als Seitenkette auftreten.

[1]) Statt der Worte »zu registriren« ist bei den für die Register bestimmten, eingeklammerten Namen z. r. gedruckt.

Beispiel. Es ist:

1. $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_3$ (mit $CH_2 . CH_2 . CH_3$) Propylheptan (z. r. Heptanpropyl),
2. $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH . CH_2 . CH_3$ (mit $CH_2 . CH_2 . CH_3$) dagegen Aethyloctan (z. r. Octanäthyl) zu nennen.

VII. *Die Stellung der Seitenketten wird durch Zahlen bezeichnet, welche angeben, mit welchen Kohlenstoffatomen der Hauptkette die Seitenketten verbunden sind. Die Numerirung beginnt an dem einer Seitenkette am nächsten stehenden Ende der Hauptkette. Sind zwei symmetrisch stehende Seitenketten an der Hauptkette vorhanden, so fängt man an dem Ende der Hauptkette zu zählen an, welches der kohlenstoffärmeren, bezw. einfachst zusammengesetzten Seitenkette am nächsten steht.*

Demgemäss heissen:

1. $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H(CH_3) . \overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}H_3$, Methyl . 2 . butan (z. r. Butanmethyl . 2).
2. $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_2 . \overset{3}{C}H(CH_3) . \overset{4}{C}(CH_2 . CH_3) . \overset{5}{C}H_2 . \overset{6}{C}H_3$, Methyl . 3 . äthyl . 4 . hexan (z. r. Hexanmethyl . 3 . äthyl . 4).
3. $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H(CH_3) . \overset{3}{C}H(CH_2Cl) . \overset{4}{C}H_3$, Methyl . 2 . chloromethyl . 3 . butan (z. r. Butanmethyl . 2 . chloromethyl . 3).

VIII. *Die Kohlenstoffatome der Seitenkette werden von der Verbindungsstelle der Seitenkette mit der Hauptkette an gezählt. Die sich so ergebenden Zahlen werden als Indices der Nummer des Kohlenstoffatoms der Hauptkette, an welchem die Seitenkette haftet, hinzugefügt.*

Beispiel: $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H(CH_3) . \overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}H(\overset{4^1}{C}H_2 . \overset{4^2}{C}H_3) . \overset{5}{C}H_2 . \overset{6}{C}H_2 . \overset{7}{C}H_3$

Methyl . 2 . äthyl . 4 . heptan (z. r. Heptanmethyl . 2 . äthyl . 4).

Eine Numerirung der Kohlenstoffatome der Seitenkette kommt selbstverständlich nur in Frage, wenn die Seitenkette zwei oder mehrere Kohlenstoffatome enthält und an einem dieser Kohlenstoffatome Wasserstoff durch ein anderes Element oder ein Alkyl u. s. f. ersetzt ist.

Es heisst demnach der Kohlenwasserstoff:

$\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H(CH_3) . \overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}H(\overset{4^1}{C}H_3 . \overset{4^2}{C}H_3) . \overset{5}{C}H_2 . \overset{6}{C}H_2 . \overset{7}{C}H_3$

Methyl . 2 . metho . 4^1 . äthyl . 4 . heptan (z. r. Heptanmethyl . 2 . metho . 4^1 . äthyl . 4) und das Chlorid

$$\overset{1}{CH_3} . \overset{2}{CH}(\overset{\cdot}{CH_3}) . \overset{3}{CH_2} . \overset{4}{CH}(\overset{\cdot 4^1}{CH_2} . \overset{4^2}{CH_2}Cl) . \overset{5}{CH_2} . \overset{6}{CH_2} . \overset{7}{CH_3}$$

Methyl . 2 . chloro . 4^2 . äthyl . 4 . heptan (z. r. Heptanmethyl . 2 . chloro . 4^2 . äthyl . 4).

IX. *Wenn zwei Seitenketten an ein und demselben Kohlenstoffatom der Hauptkette haften, so wird bei der Namenbildung die Seitenkette niedriger Ordnung, d. h. von geringster Kohlenstoffatomzahl bezw. einfachster Zusammensetzung vorangestellt. Wenn vorhandene substituirende Atome oder Atomgruppen die Numerirung der Kohlenstoffatome in einer dieser Seitenketten nothwendig machen, so geschieht dies in der sub VIII erläuterten Weise, die Kohlenstoffatome der Seitenkette niedriger Ordnung werden aber in diesem Falle mit einem Accent versehen.*

Demnach heissen:

1. $\overset{1}{CH_3} . \overset{2}{CH_2} . \overset{3}{CH_2} . \overset{4}{C}(\overset{4^{1'}}{CH_2} . \overset{4^{2'}}{CH_3})(\overset{\cdot 4^1}{CH_2} . \overset{4^2}{CH_2} . \overset{4^3}{CH_3}) . \overset{5}{CH_2} . \overset{6}{CH_2} . \overset{7}{CH_2} . \overset{8}{CH_3}$ Aethyl . 4 . propyl . 4 . octan (z. r. Octanäthyl . 4 . propyl . 4) und

2. $\overset{1}{CH_3} . \overset{2}{CH_2} . \overset{3}{CH_2} . \overset{4}{C}(\overset{4^{1'}}{CHCl} . \overset{4^{2'}}{CH_3})(\overset{\cdot 4^1}{CH_2} . \overset{4^2}{CH_2} . \overset{4^3}{CH_3}) . \overset{5}{CH_2} . \overset{6}{CH_2} . \overset{7}{CH_2} . \overset{8}{CH_3}$ Chloro . $4^{1'}$. äthyl . 4 . propyl . 4 . octan (z. r. Octanchloro . $4^{1'}$. äthyl . 4 . propyl . 4).

X. *In gleicher Weise, also von der Verbindungsstelle ab, sind auch die Seitenketten zu numeriren, welche an geschlossenen Atomketten haften.*

Beispiel:

Der Körper: O_2N . $\overset{1}{CH_2} . \overset{2}{CH}(\overset{\cdot}{CH_3}) . \overset{3}{CH_3}$ würde Metho . 1^2 . propyl-nitro . 4 . benzen (z. r. Benzen metho . 1^2 . propyl nitro . 4) zu nennen sein[1]).

[1]) Ueber die Nomenclatur der aromatischen Verbindungen hat der Genfer Congress keine Beschlüsse gefasst. Ein auf »ol« endigender Name für einen Kohlenwasserstoff ist in Zukunft ausgeschlossen, weile diese Endsylbe die Alkoholfunction bezeichnet. In Uebereinstimmung mit den Gepflogenheiten der englischen und französischen Nomenclatur ist daher das Benzol vorläufig als Benzen bezeichnet worden.

Das vorstehend erläuterte Nomenclaturprincip schliesst im Allgemeinen die Anwendung von zwei verschiedenen Namen auf ein und denselben Kohlenwasserstoff aus; in einzelnen Fällen ist diese Möglichkeit aber immer noch vorhanden. So kann z. B. das

Diisopropylätbylmethan als 1. $CH_3^{1}.CH^{2}(CH_3).CH^{3}(CH_2.CH_3).CH_2^{4}.CH_3^{5}$ Methyl . 2 . metho . 3^1 . äthyl . 3 . pentan (z. r. Pentanmethyl . 2 . metho . 3^1 . äthyl . 3),

oder als 2. $CH_3^{1}.CH^{2}(CH_3).CH^{3}(CH_2.CH_3)^{3^1}.CH^{4}(CH_3).CH_3^{5}$ Dimethyl . 2 . 4 . äthyl . 3 . pentan (z. r. Pentandimethyl . 2 . 4 . äthyl . 3)

bezeichnet werden.

Die Redaction schliesst sich dem Vorschlage von A. Combes an, die letzte Art der Registrirung zu wählen und in solchen Fällen gemäss der nachstehenden Regel zu verfahren:

Wenn die Hauptkette in zweierlei verschiedener Weise zu formuliren ist, so wählt man diejenige, welche die Verzweigung der Seitenketten am meisten vermeidet.

Jeder nach den vorstehenden Regeln formulirte Kohlenwasserstoff ist hinfort als Stammsubstanz aufzufassen, auf welche die dazu in Beziehung stehenden organischen Verbindungen in gleicher Weise und im gleichen Sinne zurückzuführen sind, wie nunmehr seit mehr als einem viertel Jahrhundert die aromatischen Verbindungen von der Stammsubstanz Benzen (*Benzol*) abgeleitet werden.

Wesentlich ist, dass der Name der Hauptkette sich immer auf einen normalen Kohlenwasserstoff bezieht und demgemäss die bisherigen Isokohlenwasserstoffe bei der Registrirung fortfallen, denn Isobutan $(CH_3)_2 . CH . CH_3$ z. B. wird $CH_2 . CH(CH_3) . CH_3$ Methylpentan, gehört also nicht mehr zu der Butan-, sondern zu der Propanreihe.

Durch das erläuterte Princip wird auch die Aufsuchung der möglichen Isomeren eines Kohlenwasserstoffs von bestimmter Kohlenstoffatomzahl erheblich erleichtert.

Will man z. B. sich Aufschluss darüber verschaffen, wie viel Kohlenwasserstoffe nach der allgemeinen Formel C_8H_{18} zusammengesetzt sein können, so hat man zunächst den kohlenstoffärmsten normalen Kohlenwasserstoff aufzusuchen, von dem sich C_8H_{18} ableiten lässt. Das ist im vorliegenden Falle das Butan und das nach der Formel: $CH_3.C(CH_3)(CH_3)-C(CH_3)(CH_3).CH_3$ zusammengesetzte Tetramethylbutan (z. r.

Butantetramethyl) im Sinne des erläuterten Principes das allein mögliche, der Formel C_8H_{18} entsprechende Alkylderivat des normalen Butans. Denn wenn irgend ein Alkyl Wasserstoff an einem endständigen Kohlenstoffatom des Butans ersetzt, hat man es nicht mehr mit Butan, sondern mit einem Homologen des Butans zu thun, und wenn ein Wasserstoffatom an einem mittelständigen Kohlenstoffatom des Butans nur durch Aethyl substituirt wird, gelangt man bereits in die Pentanreihe. Aus den soeben erläuterten Gründen ist der nach der Formel

$$CH_3 . CH_2 . \underset{\displaystyle CH_2 . CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . CH_2 . CH_3$$

zusammengesetzte Kohlenwasserstoff das einzig mögliche Aethylpentan (z. r. Pentanäthyl), von welchem sich zwei isomere Methyläthylpentane (z. r. Pentanmethyläthyl):

2. $\overset{1}{C}H_3 . \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\overset{2}{C}}}H . \underset{\displaystyle CH_2 . CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\overset{3}{C}}}H . \overset{4}{C}H . \overset{5}{C}H_3$ Methyl . 2 . äthyl . 3 . pentan (z. r. Pentanmethyl . 2 . äthyl . 3) und

3. $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_2 . \underset{\displaystyle CH_2 . CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\overset{3}{C}}}(CH_3) . \overset{4}{C}H_2 . \overset{5}{C}H_3$, Methyl . 3 . äthyl . 3 . pentan (z. r. Pentanmethyl . 3 . äthyl . 3) von der Formel C_8H_{18} ableiten.

Es giebt drei Trimethylpentane von der Formel C_8H_{18} (z. r. Pentantrimethyle), nämlich:

4. Trimethyl . 2 . 3 . 4 . pentan (z. r. Pentantrimethyl) 2 . 3 . 4
5. » 2 . 2 . 3 » » 2 . 2 . 3
6. » 2 . 2 . 4 » » 2 . 2 . 4
7. » 2 . 3 . 3 » » 2 . 3 . 3

Von dem Hexan derivirende Kohlenwasserstoffe von der Formel C_8H_{18} sind möglich:

8. $CH_3 . CH_2 . \underset{\displaystyle CH_2 . CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . CH_2 . CH_2 . CH_3$
Aethyl . 3 . hexan (z. r. Hexanäthyl . 3) und

9.—14. 6 Dimethylhexane (z. r. Hexandimethyl), nämlich:

Dimethyl 2 . 2 . hexan
» 2 . 3 »
» 2 . 4 »
» 2 . 5 »
» 3 . 3 »
» 3 . 4 »

Von dem Heptan leiten sich drei Kohlenwasserstoffe von der Formel C_8H_{16}, nämlich:

15. Methyl . 2. heptan (z. r. Heptanmethyl . 2)
16. » 3 » (» 3)
16. » 4 » (» 4)

ab, und das letzte mögliche Isomere von der Formel C_8H_{18} ist 18. das normale Octan.

In gleicher Weise lässt sich ohne Schwierigkeit ermitteln, dass es 34 isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel C_9H_{20} und 74 isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{22}$ giebt.

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit offener Kette.

XI. *Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit offener Kette und einer doppelten Bindung bezeichnet man, indem man die Endsilbe »an« des entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffs durch »en« ersetzt. Enthält ein ungesättigter Kohlenwasserstoff mit offener Kette zwei oder mehrere doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare, so werden die betreffenden Körper »diene«, »triene« u. s. f. genannt. Die Stelle der doppelten Bindung bezeichnet man durch die Nummer des ersten in der normalen Kette enthaltenen Kohlenstoffatoms, welches an der doppelten Bindung betheiligt ist.*

Beispiele:

Es sind zu registriren:

1. Aethylen, $CH_2 : CH_2$, als Aethen und
2. Diallyl, $\overset{1}{C}H_2 : \overset{2}{C}H . \overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}H_2 . \overset{5}{C}H : \overset{6}{C}H_2$, als Hexdien . 1 . 5.

Der Genfer Congress hat durch den sub XI verzeichneten Beschluss der Eventualität nicht in befriedigender Weise Rechnung getragen, dass eine Seitenkette mit einer doppelten Bindung an der Hauptkette haften kann.

Die Redaction schliesst sich den von A. Combes gemachten vorläufigen Vorschlägen zur Beseitigung der sich daraus ergebenden Uebelstände an, indem sie den folgenden Regeln zustimmt:

XIa. Soweit die sub I—X aufgestellten Regeln dies zulassen, ist die doppelte Bindung in die Hauptkette zu verlegen.

Beispiel: Der Kohlenwasserstoff

$$\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H : \overset{3}{C} . \overset{4}{C}H_2 . \overset{5}{C}H_3$$
$$\qquad\qquad\quad \underset{\cdot}{C}H_2 . CH_3$$

ist ausschliesslich als Aethyl . 3 . penten (z. r. Pentenäthyl . 3) zu bezeichnen.

XIb. Wenn die doppelte Bindung sich zwischen einem Kohlenstoffatom der Hauptkette und einem Kohlenstoffatom der Seitenkette befindet, so erhält die Hauptkette die Endung »an« und die Seitenkette die Endung »en«.

Es sind demnach zu bezeichnen die Kohlenwasserstoffe:

1. $\overset{1}{CH_3} . \overset{2}{CH_2} . \overset{3}{C}(:CH_2) . \overset{4}{CH_2} . \overset{5}{CH_3}$,

als Methen . 3 . pentan (z. r. Pentanmethen . 3) und

2. $\overset{1}{CH_3} . \overset{2}{CH_2} . \overset{3}{CH_2} . \overset{4}{C}(:CH . CH_3) . \overset{5}{CH_2} . \overset{6}{CH_2} . \overset{7}{CH_3}$,

als Aethen . 4 . heptan (z. r. Heptanäthen . 4).

XIc. Wenn die doppelte Bindung in die Seitenkette rückt, so erhält sie die Endung »enyl«.

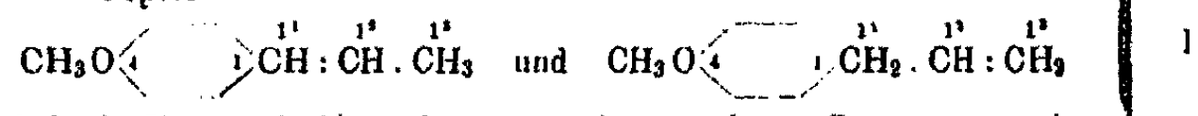
Beispiel: Der Kohlenwasserstoff

$$\overset{1}{CH_3} . \overset{2}{CH_2} . \overset{3}{CH_2} . \overset{4}{CH_2} . \overset{5}{CH} . \overset{6}{CH_2} . \overset{7}{CH_2} . \overset{8}{CH_2} . \overset{9}{CH_3},$$
$$\overset{5^1}{CH} : \overset{5^2}{CH} . \overset{5^3}{CH_3}$$

ist also Propenyl . 5^1 . nonan (z. r. Nonanpropenyl . 5^1) zu nennen.

Bei Kohlenwasserstoffen mit offenen Ketten wird man nur äusserst selten auf doppelte Bindungen in den Seitenketten stossen; dieser Fall tritt jedoch des Oefteren bei Kohlenwasserstoffresten ein, welche an geschlossene Atomketten gebunden sind.

Beispiele:



sind als Propenyl . 1^1 . methanoxy . 4 . benzen (z. r. Benzenpropenyl . 1^1 . methanoxy . 4) und als Propenyl . 1^2 . methanoxy . 4 . benzen (z. r. Benzenpropenyl . 1^2 . methanoxy . 4) zu bezeichnen.

XII. *Die Namen der Kohlenwasserstoffe, welche ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar einmal oder mehrere Male enthalten, endigen auf in, diin, triin u. s. f.*

Beispiele: Es werden registrirt

1. Allylen: $\overset{1}{CH} : \overset{2}{C} . \overset{3}{CH_3}$, als Propin.

2. das Dipropargyl: $\overset{1}{CH} : \overset{2}{C} . \overset{3}{CH_2} . \overset{4}{CH_2} . \overset{5}{C} : \overset{6}{CH}$, als Hexdiin . 1 . 5 und

3. das Dimethyldiacetylen: $\overset{1}{CH_3} . \overset{2}{C} : \overset{3}{C} . \overset{4}{C} : \overset{5}{C} . \overset{6}{CH_3}$, als Hexdiin . 2 . 4.

XIII. *Die Namen der Kohlenwasserstoffe, welche gleichzeitig eine doppelte und eine dreifache Bindung enthalten, endigen auf enin.*

Beispiel:

$\overset{1}{CH} : \overset{2}{C} . \overset{3}{CH_2} . \overset{4}{CH} : \overset{5}{CH_2}$ ist als Pentenin . 4 . 1 zu registriren.

XIV. *Die Numerirung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe geschieht nach dem sub VII erläuterten Princip. Sind Seitenketten nicht vor-*

handen, so beginnt die Numerirung an dem Ende der Kette, welches einer dreifachen Bindung, und wenn eine solche sich nicht vorfindet, einer zweifachen Bindung am nächsten ist.

Beispiele siehe sub XV.

XV. *Die Stellen, an welchen sich doppelte oder dreifache Bindungen befinden, werden durch die Nummer des ersten Kohlenstoffatoms in der Kette bezeichnet, welches mit einem anderen durch eine doppelte oder dreifache Bindung verknüpft ist.*

Die sub XIV und XV gegebenen Regeln haben bei der Numerirung der sub XI, XII und XIII angeführten Beispiele bereits Berücksichtigung gefunden und werden durch folgende Beispiele weiter erläutert:

$$\overset{1}{CH_3}.\overset{2}{CH}(\overset{\cdot}{CH_3}).\overset{3}{CH_2}.\overset{4}{CH}:\overset{5}{CH_2}$$

ist als Methyl . 2 . penten . 4 (z. r. Penten . 4 . methyl . 2) zu bezeichnen.

Der Kohlenwasserstoff,

$$\overset{1}{CH_3}.\overset{2}{CH}:\overset{3}{C}(\overset{\cdot}{CH_3}).\overset{4}{CH_2}.\overset{5}{C}:\overset{6}{CH},$$

heisst Methyl . 3 . hexenin . 2 . 5 (z. r. Hexenin . 2 . 5 . methyl . 3).

Wenn ein ungesättigter Kohlenwasserstoff gleichzeitig mehrere doppelte Bindungen und eine oder mehrere dreifache Bindungen oder umgekehrt enthält, ist man allerdings gezwungen, die Endsylben »en« und »in« durch Zahlen von einander zu trennen. Demnach sind zu registriren:

1. $\overset{1}{CH}:\overset{2}{C}.\overset{3}{CH}:\overset{4}{CH}.\overset{5}{CH}:\overset{6}{CH_2}$ als Hexdien . 3 . 5 . in . 1 . und

$\overset{1}{CH}:\overset{2}{C}.\overset{3}{C}:\overset{4}{C}.\overset{5}{CH}:\overset{6}{CH_2}$ als Hexen . 5 . diin . 1 . 3.

XVI. *Die Namen der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit geschlossener Kette (die Polymethylene) werden gebildet, indem man den Namen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe mit offener Kette das Präfix Cyclo vorsetzt.*

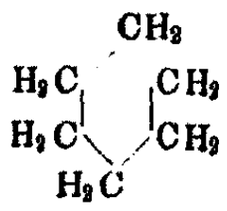
Beispiele. Es sind zu registriren:

CH_2

Trimethylen $H_2C{-}{-}CH_2$ als Cyclopropan,

Tetramethylen $\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ \cdot\quad\quad\cdot\\ CH_2 . CH_2\end{matrix}$ als Cyclobutan,

Pentamethylen  als Cyclopentan und

Hexamethylen (Hexahydrobenzol)  als Cyclohexan u. s. f.

XVII. *Die Numerirung der Kohlenwasserstoffe ist für alle Substitutionsproducte derselben maassgebend, welche im Sinne der in den vorstehenden Paragraphen gegebenen Erläuterungen directe Abkömmlinge der als Stammsubstanzen anzusprechenden Kohlenwasserstoffe sind.*

Wenn die Numerirung der Kohlenstoffkette weder durch eine Seitenkette noch durch eine doppelte oder dreifache Bindung bestimmt ist, beginnt sie, wie sich von selbst versteht, an demjenigen Ende, welches einem Substituenten am nächsten steht. Haben gleich weit von jedem der beiden Enden einer offenen Kohlenstoffkette Substitutionen stattgefunden, so ist die Substitution höherer Ordnung (Ersatz mehrerer Wasserstoffatome an demselben Kohlenstoffatom) für den Anfang der Numerirung maassgebend. Bei Substitutionen gleicher Ordnung in gleichen Entfernungen von beiden Enden der offenen Kette ist das direct mit Kohlenstoff verbundene substituirende Element von kleinstem Atomgewicht für den Beginn der Numerirung entscheidend.

Beispiele:

$\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}HCl . \overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}H_3$, Chlor . 2 . butan (z. r. Butanchlor . 2),

$\overset{1}{C}HCl_2 . \overset{2}{C}H_2 . \overset{3}{C}HCl . \overset{4}{C}H_3$, Dichlor . 1 . chlor . 3 . butan (z. r. Butandichlor . 1 . chlor . 3),

$\overset{1}{C}H_2Br . \overset{2}{C}H_2 . \overset{3}{C}HCl . \overset{4}{C}H_3$, Brom . 1 . chlor . 3 . butan (z. r. Butanbrom 1 . chlor . 3),

$\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}Br_2 . \overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}HCl . \overset{5}{C}H_3$, Dibrom . 2 . chlor . 4 . pentan (z. r. Pentandibrom . 2 . chlor . 4),

$\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}HCl . \overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}HBr . \overset{5}{C}H_3$, Chlor . 2 . brom . 4 . pentan (z. r. Pentanchlor . 2 . brom . 4),

dagegen

$\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H(CH_3) . \overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}H_2Cl$, Methyl . 2 , chlor . 4 . butan (z. r. Butanmethyl . 2 . chlor . 4) und

$CH_3^1 . CH^2 : CH^3 . CH_2^4 . CH_2^5 . CH_2^6Cl$, Chlor . 6 . hexen . 2 (z. r. Hexen . 2 . chlor . 6).

Bezeichnung der einfachen Functionen.

XVIII. *Die Namen der Alkohole und Phenole werden gebildet, indem man den Namen der Kohlenwasserstoffe, von welchen sie sich ableiten, die Endung »ol« anhängt.* Beispiele siehe sub XIX.

XIX. *Polyalkohole und Polyphenole werden als »Di-, Tri-, Tetra- u. s. f. ole« von einander unterschieden.*

Beispiele. Es sind zu registriren:

Methylalkohol, $CH_3 . OH$, als Methanol,

Glycol, $HO . CH_2 . CH_2 . OH$, als Aethandiol,

Glycerin, $HO . CH_2 . CHOH . CH_2 . OH$, als Propantriol,

Trimethylenglycol, $HOCH_2^1 . CH_2^2 . CH_2^3 . OH$, als Propandiol . 1 . 3,

Propylenglycol, $HO . CH_2 . CHOH . CH_3$, als Propandiol . 1 . 2,

β-Chlorpropylalkohol, $HO . CH_2^1 . CH_2^2 . CH_2^3 . Cl$, als Chlor . 3 . propanol . 1 (z. r. Propanol . 1 . chlor . 3),

Allylalkohol, $CH_2^1 : CH^2 . CH_2^3 . OH$, als Propenol . 1 . 3.

Eine Schwierigkeit für die Benennung ergiebt sich, wenn eine Hydroxylgruppe an einer Seitenkette haftet. Die Redaction schliesst sich dem Vorschlage des Hrn. A. Combes an, in einem solchen Falle dem Namen der Seitenkette die Endung »ol« anzuhängen und demgemäss z. B. den noch unbekannten Alkohol von der Formel:

$$CH_3^1 . CH_2^2 . \overset{\cdot}{CH}{}^3 . CH_2^4 . CH_3^5,$$
$$\cdot CH_2 . OH$$

Methylol . 3 . pentan (Pentanmethylol . 3) zu nennen. Dabei wird vorausgesetzt, dass eine in dem Stammkohlenwasserstoff auftretende Alkohol-, Aldehyd-, Säure- oder Ketonfunction direct hinter dem Namen des Stammkohlenwasserstoffs zum Ausdruck gelangt. Demnach wird

$$CH_2^1OH . CH_2^2 . \overset{\cdot}{CH}{}^3 . CH_2^4 . CH_3^5$$
$$\cdot CH_3$$

als Methyl . 3 . pentanol . 1 . zu bezeichnen und als Pentanol . 1 . methyl . 3 . zu registriren sein.

XX. *Die Mercaptane werden hinfort als Thiole bezeichnet.*

Demgemäss ist z. B.

Propylmercaptan, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . SH$, als Propanthiol

zu registriren.

XXI. *Die Namen für die Aether sollen in der Weise gebildet werden, dass man die Namen der Kohlenwasserstoffe, deren einwerthige Reste sie enthalten, durch die Sylbe »Oxy« mit einander verbindet.*

Demnach sind zu registriren:

Aethyläther, $CH_3 . CH_2 . O . CH_2 . CH_3$, als Aethanoxyäthan und
Methyläthyläther, $CH_3 . CH_2 . O . CH_3$, als Aethanoxymethan.

Der Name des Kohlenwasserstoffs von höherer Kohlenstoffatomzahl ist dabei vorzustellen.

Diese Art der Aetherbezeichnung ist von Hrn. Beilstein vorgeschlagen und vom Genfer Congress nur vorläufig adoptirt worden, da sie einige Unbequemlichkeiten bietet.

XXII. *Die Namen der Sulfide, Disulfide und Sulfone werden ebenso wie die der Aether gebildet, indem man zwischen die Namen der Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten, die Silben »thio«, »dithio« und »sulfon« schiebt.*

Beispiele: Es sind zu registriren:

Methyläthylsulfid, $CH_3 . S . CH_2 . CH_3$, als Aethanthiomethan.
Aethyldisulfid, $CH_3 . CH_2 . S . S . CH_2 . CH_3$, als Aethandithioäthan,
Aethylphenylsulfon, $C_6H_5 . SO_2 . CH_2 . CH_3$, als Benzensulfonäthan.

XXIII. *Die Namen der Aldehyde werden gebildet, indem man den Kohlenwasserstoffen die Endung »al« hinzufügt. Die Thioaldehyde werden als Thiale bezeichnet.*

Beispiele: Es sind zu bezeichnen:

Formaldehyd, $H . CHO$, als Methanal,
Acetaldehyd, $CH_3 . CHO$, als Aethanal,
Valeraldehyd, $\overset{1}{CH_3} . \overset{2}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}} . \overset{3}{CH_2} . \overset{4}{COH}$, als Methyl . 2 . butanal,
(z. r. Butanal . 4 . methyl . 2),
Thioacetaldehyd, $CH_3 . CHS$, als Aethanthial.

Wenn in einer Seitenkette die Gruppe (OH) vorkommt, ist man gezwungen, dem Namen der Seitenkette die Endung »al« anzufügen und demnach den Aldehyd von der Constitution

$$\overset{1}{CH_3} . \overset{2}{CH_2} . \overset{3}{\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}} . \overset{4}{CH_2} . \overset{5}{CH_3}$$

Methylal.3 . pentan zu nennen und als Pentanmethylal . 3 . zu registriren.

Der Genfer Congress hat keine Bestimmung über die Nomenclatur der Acetale getroffen. A. Combes schlägt vor, sie analog den Aethern als Bisoxykohlenwasserstoffe zu bezeichnen und demgemäss das Acetal par excellence:

$$\overset{2}{CH_3} . \overset{1}{CH}\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$, als Aethan . 1 . bisoxyäthan,

zu registriren, davon die Condensationsproducte der Aldehyde mit den Glycolen als Dioxykohlenwasserstoffe zu unterscheiden und demgemäss die folgenden Verbindungen

a) $\overset{2}{C}H_3 . \overset{1}{C}H< \begin{matrix} O . CH_2\ 1' \\ O . CH_2\ 2' \end{matrix}$ als Aethan . 1 . dioxyäthan . 1' . 2',

b) $\overset{2}{C}H_3 . \overset{1}{C}H \begin{matrix} O . CH_2\ 1' \\ CH_2\ 2 \\ O . CH_2\ 3' \end{matrix}$ als Aethan . 1 . dioxypropan . 1' . 3', und

c) $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H . \overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}H \begin{matrix} O\ CH_2 \\ CH_2 \\ O . CH_2 \end{matrix}$ als Methyl . 2 . butan . 4 . dioxypropan . CH_3

1' . 3', zu registriren.

Der Redaction erscheint es einfacher, das

Acetal, $\overset{2}{C}H_3 . \overset{1}{C}H< \begin{matrix} O\,C_2H_5 \\ O\,C_2H_5 \end{matrix}$, als Diäthanoxyäthan . 1

zu registriren und ebenso mit den Homologen des Acetals zu verfahren. Ueber die Benennung der von A. Combes erwähnten Verbindungen mit *geschlossenen* Atomketten wird ein späterer Congress sich auszusprechen haben.

XXIV. *Die Ketone erhalten die Endung »on«, die Polyketone werden als »di-«, »tri-« und »tetrone« u. s. f. und die Thioketone als »Thione« bezeichnet.*

Beispiele: Es sind zu registriren:

Aceton, $CH_3 . CO . CH_3$, als Propanon,

Methylpropylketon, $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}O . \overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}H_2 . \overset{5}{C}H_3$, als Pentanon . 2,

Acetylaceton, $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}O . \overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}O . \overset{5}{C}H_3$, als Pentandion . 2.4,

das noch hypothetische monomoleculare

Thioaceton, $CH_3 . CS . CH_3$, als Propanthion.

Wenn eine Seitenkette die an zwei andere Kohlenstoffatome gebundene Gruppe CO enthält, so erscheint es nach dem über die Alkohol- und Aldehydfunction einer Seitenkette Gesagten folgerichtig, dem Namen der Seitenkette die Endung »on« anzuhängen und demgemäss eine Verbindung von der Formel

$$\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}O . \overset{3}{C}H . \overset{4}{C}H_2 . \overset{5}{C}H_2 . \overset{6}{C}H_3$$
$$CO . CH_3$$

Aethylon . 3 . hexanon . 2 . zu nennen und als Hexanon . 2 . äthylon . 3 . zu registriren.

XXV. *Die derzeitige Bezeichnungsweise der Chinone wird beibehalten.*

XXVI. *Die Namen der einbasischen Säuren der aliphatischen Reihe werden gebildet, indem man dem Namen der Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten, die Endung »säure« anhängt. Die mehrbasischen Säuren sind als Di-, Tri-, Tetrasäuren u. s. f. zu bezeichnen.*

Beispiele siehe sub **XXVII.**

XXVII. *In der aliphatischen Reihe werden die Kohlenstoffatome der Carboxylgruppen als integrirende Bestandtheile der Stammkohlenwasserstoffe betrachtet.*

Beispiele: Nach den sub XXVI und XXVII verzeichneten Beschlüssen sind zu registriren:

Ameisensäure, HCO_2H, als Methansäure,

Essigsäure, $CH_3 . CO_2H$, als Aethansäure,

Bernsteinsäure, $HO_2C . CH_2 . CH_2 . CO_2H$, als Butandisäure.

Es ist bereits bemerkt worden, dass das Auftreten von Alkohol-, Aldehyd- und Ketonfunctionen in Seitenketten am einfachsten zum Ausdruck zu bringen ist, indem man den Namen der Seitenketten die diese Functionen bezeichnenden Endungen anhängt. Folgerichtig hat man dem Namen der Seitenkette die Endung »säure« hinzuzufügen, wenn eine Carboxylgruppe Bestandtheil einer Seitenkette ist. Demgemäss sind zu registriren:

Diäthylessigsäure, $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_2 . \overset{3}{C}H(\overset{4}{C}H_2 . \overset{5}{C}H_3) . CO_2H$, als Pentanmethylsäure . 3,

aber

Methylpropylessigsäure, $HO_2\overset{1}{C} . \overset{2}{C}H(\overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}H_2 . \overset{5}{C}H_3) . CH_3$, als Methyl . 2 . pentansäure . 1 (z. r. Pentansäure . 1 . methyl . 2), ferner

Aethylisopropylessigsäure, $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H(\overset{3}{C}H . \overset{4}{C}H_2 . \overset{5}{C}H_3) . CH_3 . CO_2H$, als Methyl 2 . pentanmethylsäure . 3 (z. r. Pentanmethyl . 2 methylsäure . 3),

dagegen

Methylisobutylessigsäure, $HO_2\overset{1}{C} . \overset{2}{C}H(\overset{3}{C}H . \overset{4}{C}H_2 . \overset{5}{C}H_3) . CH_3 . CH_3$, als Dimethyl . 2 3 . pentansäure . 1 (z. r. Pentansäure . 1 . dimethyl . 2.3).

Bestandtheile eines Stammkohlenwasserstoffs können die Kohlenstoffatome von höchstens zwei Carboxylgruppen sein; die Bezeichnung als Tri-, Tetrasäuren u. s. f. kommt mithin in Wegfall, wenn man die Säurefunctionen von Seitenketten in der vorstehend erläuterten Weise durch die Endungen der Seitenkettennamen zum Ausdruck bringt.

Demnach sind zu registriren:

Acetylentetracarbonsäure, $HO_2\overset{1}{C}.\overset{2}{CH}.\overset{3}{CH}.\overset{4}{CO_2}H$, als Dimethylsäure
$\quad\quad\quad

läuterungen für den Anfang der Numerirung maassgebend werden kann.

XXX. *Die Namen der Salze und Säureester werden unter Berücksichtigung der veränderten Bezeichnungsweisen der organischen Säuren ebenso wie bisher gebildet.*

Demnach sind zu registriren:

CH_3CO_2Na als äthansaures Natrium,
$CH_3CO_2C_2H_5$ » Aethansäureäthylester,
$O_2C.CH_2.CH_2.CO_2$ » butandisaures Calcium.
$\quad\quad\quad

Beispiele: Demnach würden zu registriren sein:

γ-Valerolacton, $\overset{5}{C}H_3 . \overset{4}{C}H . \overset{3}{C}H_2 . \overset{2}{C}H_2 . \overset{1}{C}O$, als Pentanolid . 1 . 4 . und

$$\begin{matrix} & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\

XXXVI. *Die Namen der Säureamide, Säureimide und Amidoxime werden beibehalten, aber aus den Namen der Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten, und den Endungen »amid«, »imid«, »amidoxim« zusammengesetzt.*

Demnach sind zu registriren:

Acetamid, $CH_3 . CO . NH_2$, als Aethanamid,
Malonsäureamid, $H_2N . CO . CH_2 . CO . NH_2$ » Propandiamid,
Malonaminsäure, $H_2N . CO . CH_2 . CO_2H$ » Propanamidsäure,
Succinimid, $OC . CH_2 . CH_2 . CO$, NH » Butanimid und
Propenylamidoxim, $CH_3 . CH_2 . C : NOH . NH_2$ » Propanamidoxim.

Dagegen sind anzuführen:

Propenylanilidoxim $CH_3 . CH_2 . C : NOH . NHC_6H_5$ als Propanphenylamidoxim und
Propenylamidoximäthyläther $CH_3 . CH_2 . C : NOC_2H_5 . NH_2$ als Propanamidäthyloxim.

XXXVII. *Der Name Harnstoff wird beibehalten, die Alkylderivate des Harnstoffs sind nach wie vor als Alkylharnstoffe, die Säurederivate des Harnstoffs aber als Ureïde zu bezeichnen.*

Demnach ist zu registriren:

$H_2N . CO . NH . C_2H_5$ als Aethylharnstoff.

Bei mehrfach alkylirten Harnstoffen wird die Vertheilung der Alkyle in den beiden Ammoniakresten des Harnstoffs zweckmässig durch die beiden Buchstaben a und b bezeichnet.

Demnach sind zu registriren:

$H_3C . HN . CO . NHC_2H_5$ als Aethyl . a . methyl . b . harnstoff und
$H_2N . CO . NCH_3 . C_2H_5$ als Aethylmethyl . a . harnstoff.

Nach XXXVII könnte man registriren:

Acetylharnstoff, $CH_3 . CO . NH . CO . NH_2$, als Aethanureïd,

wie man, ohne dass irgend ein Missverständniss entstehen kann, nach XXXVI

Acetamid, $CH_3 . CO . NH_2$, als Aethanamid

zu registriren hat.

Bei complicirter zusammengesetzten acylirten Harnstoffen kommt man indessen mit dieser Art der Registrirung nicht mehr aus; es empfiehlt sich daher, die in das Harnstoffmolekül eingeführten Säureradicale besonders zu bezeichnen, was leicht geschehen kann, indem man die zur Charakterisirung von Säureradicalen bislang angewandte Endung »oyl« dem Namen des Kohlenwasserstoffs anhängt, von welchem das betreffende Säureradical sich ableitet. In diesem Falle ist es aber im Deutschen unnöthig, die alkylirten und acylirten Harnstoffe als Harnstoffe und Ureïde von einander zu unterscheiden, beide können die Endung »Harnstoff« behalten.

Demnach würden zu registriren sein:

Acetylharnstoff, $H_2N.CO.NH.CO.CH_3$, als Aethanoylharnstoff,

Diacetylharnstoff, $CH_3.CO.NH.CO.NH.CO.CH_3$, als Diäthanoyl.a.b.harnstoff und

Malonylharnstoff, $\begin{matrix} H.N.CO.NH \\ CO.CH_2.CO \end{matrix}$, als Propandioyl.a.b.harnstoff.

XXXVIIa. *Die Verbindungen, welche sich von 2 Molekülen Harnstoff ableiten, werden als Diharnstoffe bezw. Diureïde bezeichnet. Die Harnstoffabkömmlinge, welche eine Carboxylgruppe enthalten, werden nicht mehr Uramin-, sondern Ureïnsäuren genannt.*

Auch von den Diharnstoffderivaten gilt das über den sub XXXVII verzeichneten Beschluss Gesagte.

Was nun die Uramin-, bezw. Ureïnsäuren und alle complicirter zusammengesetzten Harnstoffabkömmlinge anlangt, so kommt man nach Ansicht der Redaction am schnellsten zum Ziele, wenn man die Namen derselben aus den Namen der alkylirten und acylirten Harnstoffe genau ebenso bildet, wie man bei der Bezeichnung von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren verfährt, welche die Alkohol-, Aldehyd-, Keton- oder Säurefunction in einer Seitenkette enthalten.

Demgemäss wären zu registriren:

Hydantoïnsäure, $H_2N.CO.NH.CH_2.CO_2H$, als Harnstoffäthylsäure,

Hydantoïn, $\begin{matrix} HN.CO.NH \\ CO\text{---}CH_2 \end{matrix}$, als Aethyloyl.a.b.harnstoff,

Oxalursäure, $H_2N.CO.NH.CO.CO_2H$, als Harnstoffäthyloylsäure,

Parabansäure, $\begin{matrix} HN.CO.NH. \\ CO\text{---}CO \end{matrix}$, als Aethandioyl.a.b.harnstoff,

Alloxansäure, $H_2N.CO.NH.CO.CO.CO_2H$, als Harnstoffpropylonoylsäure,

Alloxan, $\begin{matrix} HN\text{---}CO.NH \\ CO.CO.CO \end{matrix}$, als Propanondioyl.a.b.harnstoff,

Methylhydantoinsäure, $\begin{matrix} H_2NCO.N.CH_2CO_2H \\ CH_3 \end{matrix}$, als Methyl.b.harnstoffäthylsäure.b u.s.f.

Die Redaction unterlässt jedoch nicht, darauf aufmerksam zu machen, dass ein Theil der angeführten Verbindungen geschlossene Atomketten enthält und dass die Beschlussfassung über eine zweckmässige Bezeichnung derartiger Verbindungen einem neu zu berufenden internationalen Congress vorbehalten bleibt.

XXXVIII. *Der Name Amidin wird beibehalten.*

Es ist zu registriren:

$CH_3.C:NH.NH_2$ als Aethanamidin.

Substitutionen in der Gruppe $C:NH.NH_2$ sind durch den Namen in eindeutiger Weise zu bezeichnen, indem man die Endung »amidin« in »amidimidin« zergliedert.

Es sind zu registriren:

$CH_3.C:NH.NHCH_3$ als Aethanmethylamidin und
$CH_3.C:NCH_3.NH_2$ als Methanamidmethylimidin.

XXXIX. *Der Name Guanidin wird beibehalten.*

Will man bei substituirten Guanidinen den Ort der Substitution näher bezeichnen, so ist man gezwungen, diesen Namen in Diamidocarbimidin zu zergliedern.

Demnach sind zu registriren:

$C_6H_5N:C<^{NH_2}_{NH_2}$ als Diamidocarbophenylimidin und

$HN:C<^{NHCH_3}_{NHCH_3}$ als Dimethyl . a . b . diamidocarbimidin.

Die Buchstaben a b sind hier im gleichen Sinne wie bei der Bezeichnung der symmetrischen dialkylirten Harnstoffe angewandt.

XL. *Die Betaïne werden durch die Endung »taïn« bezeichnet.*

Demnach ist zu registriren:

$(CH_3)_3N\overset{}{\underset{}{\cdot}}\!\!-\!\!-\!\!-O\overset{}{\underset{}{\cdot}}$
$CH_2.CO$ als Aethyloyltrimethyltaïn.

Hr. Combes schlägt für die obige Verbindung den Namen Aethanoyltrimethyltaïn vor. Aethanoyl ist aber ein einwerthiges Radical, der Rest . CH_2 . CO . aber zweiwerthig. Der von der Redaction angewandte, von dem Aethyltrimethylammonium abgeleitete Name trägt diesem Thatbestande Rechnung.

Fasst man dagegen die Betaïnnatur einer Verbindung wie die sub XXXII erläuterte Lactonnatur eines organischen Körpers ausschliesslich als Function auf, so ist es am einfachsten

$(CH_3)_3N\overset{}{\underset{}{\cdot}}\!\!-\!\!-O\overset{}{\underset{}{\cdot}}$
$CH_2.CO$ als Trimethyläthan . 1 . 2 . taïn zu registriren.

XLI. *Wenn der Kohlenstoff einer Gruppe CN Bestandtheil des Stammkohlenwasserstoffs ist, wenn die Cyangruppe sich also an einem oder beiden Enden der Hauptkette befindet, so werden die betreffenden Verbindungen Nitrile oder Dinitrile genannt.*

Demgemäss sind zu registriren:

Acetonitril, $CH_3.CN$, als Aethannitril und
Malonitril, $NC.CH_2.CN$ als Propandinitril.

Der Congress hat es unentschieden gelassen, wie verfahren werden soll, wenn die Cyangruppe als Seitenkette auftritt oder einen Be-

standtheil einer Seitenkette bildet. Der Congress hat ferner bestimmt, dass eine am Benzolkern haftende Cyangruppe weiter als Cyan bezeichnet werden soll.

Die Redaction pflichtet voll und ganz den Ausführungen von A. Combes bei, dass dieser Beschluss nicht in praxi aufrecht erhalten werden kann, und dass in den beiden vorstehend erwähnten Fällen folgerichtig genau ebenso wie bei der Bezeichnung aller anderen in Seitenketten stattgehabten Substitutionen verfahren werden muss.

Demnach würden zu registriren sein:

$\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_2 . \overset{3}{C}H(CN) . \overset{4}{C}H_2 . \overset{5}{C}H_3$, als Pentanmethylnitril . 3 und

C_6H_5CN, als Benzenmethylnitril.

XLII. *Die Verbindungen von der allgemeinen Formel $RN \vdots C$ werden ausschliesslich als Carbylamine und nicht mehr als Isocyanverbindungen bezw. Isonitrile bezeichnet.*

Demnach ist zu registriren:

$H_3C . N \vdots C$, als Methylcarbylamin.

XLIII. *Die Isocyansäureäther werden ausschliesslich als »Carbonimide« bezeichnet.*

Demnach ist zu registriren:

$C_2H_5N : CO$, als Methylcarbonimid.

XLIIIa. *Die Isosulfocyansäureäther werden »Thiocarbonimide« genannt; der Name Senföl kommt in den Registern in Wegfall.*

Demnach ist zu registriren:

$\overset{1}{C}H_2 : \overset{2}{C}H . \overset{3}{C}H_2 . N : CS$, als Propen . 1 . yl . 3 . thiocarbonimid.

LXIV. *Der Name Cyansäureester wird ausschliesslich auf diejenigen Cyansäureverbindungen angewendet, welche bei der Verseifung Alkohole und Cyansäure bezw. die unter der Einwirkung von Wasser aus letzterer entstehenden Zerfallproducte Kohlensäure und Ammoniak liefern.*

Demnach ist zu registriren:

Das Cyanätholin, $N \vdots C . O . CH_2 . CH_3$, als Cyansäureäthylester.

XLIVa. *Die den sub* XLIV *erwähnten Sauerstoffestern entsprechend zusammengesetzten Ester der Schwefelreihe werden ausschliesslich als Thiocyansäureester bezeichnet.*

Demnach ist zu registriren:

Rhodanäthyl, $N \vdots C . S . C_2H_5$, als Thiocyansäureäthylester.

XLV. *Die derzeitige Nomenclatur der Nitroverbindungen bleibt im vollen Umfange bestehen.*

Demnach sind zu bezeichnen:

$CH_3 . NO_2$, als Nitroäthan (z. r. Aethannitro) und

$C_6H_5 . NO_2$, » Nitrobenzen (z. r. Benzennitro).

XLVI. *Die derzeitige Bezeichnungsweise der Diazo-, Azo-, Azoxy- und Hydrazoverbindungen wird ebenfalls im Allgemeinen beibehalten, nur sind die einzelnen Bestandtheile der dabei in Frage kommenden Namen in etwas anderer Weise anzuordnen, wie dies die folgenden Beispiele ersehen lassen.*

Es sind zu registriren:

Diazobenzolchlorid, $C_6H_5N : N . Cl$, als Benzendiazochlorid.

Diazobenzolnitrat, $C_6H_5N : N . NO_3$, » Benzendiazonitrat und

Diazoamidobenzol, $C_6H_5N : N . NHC_6H_5$, als Benzendiazophenylamin,

Azobenzol, $C_6H_5N : N . C_6H_5$, als Benzenazobenzen,

Azotoluol, $C_6H_5N : N . C_6H_4 . CH_3$, als Benzenazomethylbenzen,

Azoxybenzol, $C_6H_5N . N . C_6H_5$, als Benzenazoxybenzen und

Hydrazobenzol, $C_6H_5NH . NH . C_6H_5$, als Benzenhydrazobenzen.

Die Verbindungen, welche zweimal die Gruppe N : N enthalten, werden, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich ist, registrirt:

$C_6H_5N : N . C_6H_4 . N : NC_6H_5$ als Benzenazobenzenazobenzen.

XLVII. *Für die Benennung der symmetrischen Hydrazine ist das Nomenclaturprincip maassgebend, welches sich aus der vorstehend erläuterten Bezeichnungsweise des Hydrazobenzols als Benzenhydrazobenzen ergiebt; die Namen der asymmetrischen Hydrazine werden dagegen nach demselben Grundsatz wie die der alkylsubstituirten Ammoniake gebildet.*

Demnach sind zu registriren:

$C_6H_5NH . NH_2$ als Phenylhydrazin und

$C_6H_5 . CH_3 . N . NH_2$ als Phenylmethylhydrazin,

dagegen

$C_6H_5NH . NH . CH_3$ als Benzenhydrazomethan.

XLVIII. *Die Namen der Phenylhydrazone werden gebildet, indem man den Namen der Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten, die Endung Phenylhydrazon hinzufügt. Ob es sich um das Phenylhydrazon eines Aldehyds oder Ketons handelt, ersieht man aus der beigefügten Zahl. Die Phenylosazone werden als Di-phenylhydrazone bezeichnet.*

Demnach sind zu registriren:

$CH_3 . CH : N . NHC_6H_5$, als Aethanphenylhydrazon,

$CH_3C . CH_3$
$\quad\quad\ddot{N} . NHC_6H_5$, als Propanphenylhydrazon . 2,

$CH_3\overset{3}{C}\overset{2}{\cdot\cdot}\cdot\cdot\cdot\cdot\overset{1}{C}H$
$\quad\quad\ddot{N} . NHC_6H_5\ddot{N} . NHC_6 . H_5$, als Propandi-phenylhydrazon . 1 . 2.

Der Genfer Congress hat in diesen Namen den Bestandtheil »phenyl« unterdrückt; nach Ansicht der Redaction ist dies nicht zulässig, nachdem das freie Hydrazin bekannt geworden und ausserdem nachgewiesen worden ist, dass andere asymmetrische Phenylhydrazine sich gegen Aldehyde und Ketone ebenso wie das Phenylhydrazin verhalten.

Mit den Namen:

Aethanhydrazon und Propandihydrazon sind Verbindungen von folgender Constitution:

$$CH_3CH:N.NH_2 \quad \text{und} \quad CH_3.\overset{\cdot\cdot}{C}\!\!-\!\!\overset{\cdot\cdot}{C}H \;\; \begin{matrix} \overset{\cdot\cdot}{N}.NH_2 \\ \overset{\cdot\cdot}{N}.NH_2 \end{matrix}$$

zu bezeichnen.

XLIX. *Der Congress vertagt die Beschlussfassung über die Benennung von organischen Verbindungen mit complexen Functionen und beauftragt die internationale Nomenclatur-Commission, geeignete Vorschläge dazu für einen neu zu berufenden internationalen Congress auszuarbeiten. Dabei ist besondere Rücksicht darauf zu nehmen, dass die gesprochenen Formeln, welche die neue Nomenclatur anstrebt, eindeutig sind und sich leicht registriren lassen.*

Nach Ansicht der Redaction ist auch hierbei ein von A. v. Baeyer gemachter Vorschlag zu befolgen, die Endungen, welche die einzelnen Functionen bezeichnen, den Namen der Stammkohlenwasserstoffe bezw. der Seitenketten in folgender Reihenfolge: Alkohol-, Aldehyd-, Keton-, Säure-, Säureamid- und Nitrilfunction anzufügen.

A. Combes[1]) hat bereits dargethan, dass die Befürchtung, dieses System führe zu Namen, welche sich in ungezwungener Weise nicht aussprechen lassen, unbegründet ist. Die Redaction wird diese Ansicht im Anschluss an die Bearbeitung von A. Combes nach Registrirung sämmtlicher Congress-Beschlüsse weiter erläutern.

Benennung der Radicale.

Unter Radicalen sind die Reste von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen zu verstehen, welche in Stammkohlenwasserstoffen, Ammoniak, Harnstoff, Phosphorwasserstoff u.s.f. Wasserstoff vertreten.

Bei den im Vorstehenden gegebenen bezüglichen Beispielen sind die Radicale bereits entsprechend den im Folgenden mitgetheilten Beschlüssen des Congresses bezeichnet.

L. *Die einwerthigen Radicale, welche die Elemente eines Kohlenwasserstoffs weniger ein Wasserstoffatom enthalten, werden durch die Endung »yl« bezeicnet. Bei Ableitung der Radicale: 1. von gesättigten*

[1]) loc. cit.

Kohlenwasserstoffen tritt diese Endung an Stelle der Endung »an«, und 2. von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird sie den Namen der letzteren angehängt.

Zu berücksichtigen ist, dass die Kohlenstoffatome einer Seitenkette immer von dem mit der Hauptkette verbundenen Kohlenstoffatom an numerirt und dass Radicale in Seitenketten durch den Endbuchstaben o bezeichnet werden.

Beispiele. Es sind zu benennen:

$CH_3 . CH_2 .$	$CH_2 : CH .$	$CH : C .$
Aethyl	Aethenyl	Aethinyl

$CH_3 . CH_2 . CH_2$	$\overset{3}{CH_2} : \overset{2}{CH} . \overset{1}{CH_2} .$	$. \overset{1}{CH} : \overset{2}{CH} . \overset{3}{CH_3}$	$\overset{3}{CH} : \overset{2}{C} . \overset{1}{CH_2} .$
Propyl	Propen . 2 . yl	Propen . 1 . yl	Propin . 1 . yl

LI. *Ein Radical mit Alkoholfunction erhält die Endung »ylol«.*

Beispiele:

$CH_2 . CH_2 . OH .$	$. \overset{1}{CH} : \overset{2}{CH} . \overset{3}{CH_2} . OH$
Aethylol . 2	Propen . 1 . ylol . 3

LII. *Ein Radical mit Aldehydfunction erhält die Endung »ylal«.*

Beispiele.

$. CH_2 . CHO$	$. CH_2 . CH_2 . COH$	$. CH . COH$ CH_3
Aethylal	Propylal	Methoäthylal

LIII. *Ein Radical mit Säurefunction erhält die Endung »ylsäure«.*

$. CO_2H$	$CH_2 . CO_2H$	$. CH . CO_2H$ CH_3
Methylsäure	Aethylsäure	Methoäthylsäure.

LIIIa. *Die eigentlichen organischen Säureradicale, welche sich von den organischen Säuren durch Abtrennung von Hydroxyl aus Carboxylgruppen ableiten, werden dagegen durch die Endung »oyl« charakterisirt.*

Demnach heissen:

$CH_3 . CO$. Aethanoyl,
$. CO . CO$. Aethandioyl,
$CH_3 . CH_2 . CO$. Propanoyl,
$. OC . CH_2 . CO$. Propandioyl.

Die vorgesehene besondere Bezeichnung der eigentlichen Säureradicale kommt zumal bei der Benennung der Säurechloride und der substituirten Harnstoffe mit Säureradicalen in Frage.

Es sind zu registriren:

$CH_3CO\,Cl$, als Aethanoylchlorid,
$ClOC\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COCl$, als Butandioylchlorid,
$C_2H_5\,.\,O_2C\,.\,COCl$, als Aethanoylchloridsäureäthylester,
$C_2H_5O\,.\,CH_2\,.\,COCl$, als Aethanoxyäthanoylchlorid und
$C_2H_5O\,.\,CH_2\,.\,CO_2C_2H_5$, als Aethanoxyäthansäureäthylester,

und endlich die Harnstoffderivate mit Säureradicalen in der sub XXXVIIa erläuterten Weise zu benennen.

Der Genfer Congress hat die Bezeichnung von Radicalen mit Ketonfunctionen nicht besonders vorgesehen. Der Redaction erscheint es folgerichtig, die Radicale mit Ketonfunction dadurch zu charakterisiren, dass man dem Namen des Kohlenwasserstoffrestes, von welchem ein solches Radical sich ableitet, die Endung »on« anhängt, und demnach zu bezeichnen:

$\overset{1}{C}H_3\,.\,\overset{2}{C}H_2\,.\,\overset{3}{C}H_2\,.\,\overset{4}{C}H(CO\,.\,CH_3)\,.\,\overset{5}{C}H_2\,.\,\overset{6}{C}H_2\,.\,\overset{7}{C}H_3$, als Aethylon . 4 . heptan (z. r. Heptanäthylon . 4) und

$\overset{1}{C}H_3\,.\,\overset{2}{C}H_2\,.\,\overset{3}{C}H_2\,.\,\overset{4}{C}H_2\,.\,\overset{5}{C}H(\overset{1}{C}H_2\,.\,\overset{2}{C}O\,.\,\overset{3}{C}H_3)\,.\,\overset{6}{C}H_2\,.\,\overset{7}{C}H_2\,.\,\overset{8}{C}H_2\,.\,\overset{9}{C}H_3$, als Propylon . 5^2. nonan (z. r. Nonanpropylon . 5^2).

Wo immer dies angeht, sind den gegebenen Regeln zufolge Alkohol-, Aldehyd-, Keton- und Säurefunctionen in die Hauptkette zu verlegen. Die soeben angeführten Beispiele zeigen, dass man nur in sehr vereinzelten Fällen bei Verbindungen mit offenen Ketten auf Ketone stossen wird, deren Ketonfunction in einer Seitenkette liegt.

LIV. *Haften zwei Radicale an ein und demselben Atom, so ist der Name des complicirter zusammengesetzten voranzustellen.*

Beispiele. Es sind zu registriren:

$CH_3\,.\,C_2H_5\,.\,H\,.\,N$, als Aethylmethylamin und
$C_6H_5\,.\,CH_3\,.\,N\,.\,NH_2$ als Phenylmethylhydrazin.

Aromatische Reihe.

Der Genfer Congress hat über die Benennung der aromatischen Stammkohlenwasserstoffe Benzol, Naphtalin u. s. f. endgültige Beschlüsse nicht gefasst. Unverträglich mit den vorstehend erläuterten Principien der neuen Nomenclatur sind die in Deutschland üblichen Namen: Benzol und Naphtalin. Die Redaction hat diese Namen bei den bezüglichen Beispielen daher durch die in England und Frank-

reich bereits eingebürgerten Namen Benzen und Naphten ersetzt, dagegen für die Radicale C_6H_5 und $C_{10}H_7$ die gebräuchlichen Bezeichnungen Phenyl und Naphtyl beibehalten.

XLV. *In den aromatischen Verbindungen wie in allen Körpern, welche Atomringe enthalten, werden die Seitenketten als substituirende Gruppen betrachtet.*

Der Congress hat nicht Zeit gefunden, eine Einigung aller Theilnehmer darüber herbeizuführen, ob die Beschlüsse, welche bezüglich der Benennung von Seitenketten aliphatischer Verbindungen gefasst worden sind, ohne jede Modification auch auf die Seitenketten von Verbindungen mit Atomringen ausgedehnt werden sollen.

Die Redaction ist mit Hrn. A. Combes der Ansicht, dass die Nomenclaturfrage nur dann in befriedigender Weise zu lösen ist, wenn auch in diesen Fällen durchaus folgerichtig verfahren wird.

Die folgenden Beispiele zeigen, dass sich dabei keineswegs besondere Schwierigkeiten ergeben. Es würden zu bezeichnen sein:

C_6H_6, als Benzen,
$C_6H_5 . OH$, als Benzenol,
$C_6H_5 . CH_3$, als Methylbenzen (z. r. Benzenmethyl),
$C_6H_5CH_2 . OH$, als Benzenmethylol,
C_6H_5CHO, als Benzenmethylal,
$C_6H_5CO_2H$, als Benzenmethylsäure,
C_6H_5CN, als Benzenmethylnitril,
$C_6H_5 . NO_2$, als Nitrobenzen (z. r. Benzennitro),
$C_6H_5 . NH_2$, als Phenylamin,
$C_6H_5N(CH_3)_2$, als Phenyldimethylamin,
$H_3C . C_6H_4 . N(CH_3)_2$, als Methophenyldimethylamin.

Für das Aussprechen der Namen ist es, wie ersichtlich, bequem, die Bezeichnung der Seitengruppe bald vor, bald hinter den Namen des Stammkohlenwasserstoffs zu setzen; in den Registern selbst hält es indessen die Redaction für nothwendig, wie schon einmal sub V bemerkt wurde, dass alle Namen mit der Bezeichnung der Stammsubstanz beginnen.

In den Registern sollten demnach auszuführen sein:

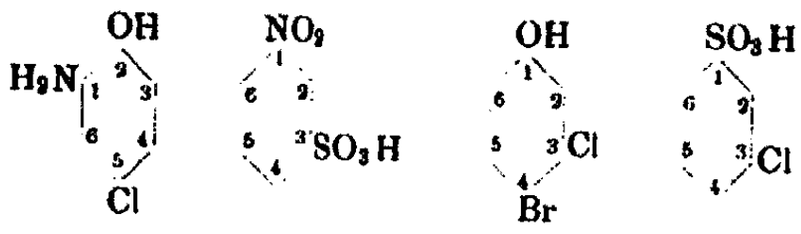
$C_6H_5NO_2$, als Benzennitro,
C_6H_5CN, als Benzenmethylnitril.

LVI. *Die Kohlenstoffatome des Benzolkerns werden von links nach rechts von 1 bis 6 numerirt.*

Die folgenden sub LVII—LIX verzeichneten Beschlüsse zielen darauf ab, eine übersichtliche Registrirung der isomeren Benzolderivate neben einander zu ermöglichen.

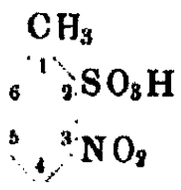
LVII. *Bei Polysubstitutionsproducten des Benzols beginnt die Numerirung an demjenigen Kohlenstoffatom, mit welchem von den direct am Kern haftenden Atomen der Seitenketten das Element von kleinstem Atomgewicht verbunden ist.*

Demgemäss sind zu numeriren:

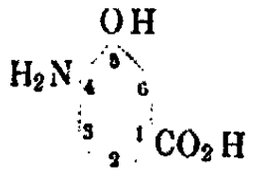


LVIII. *Nachdem auf diese Weise der Anfang der Numerirung festgelegt worden ist, führt man die einzelnen substituirenden Gruppen in einer Reihenfolge an, welche durch das Anwachsen der Atomgewichte ihrer direct mit dem Benzolkern verbundenen Elemente bestimmt wird.*

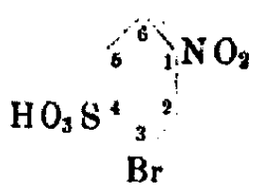
Demnach wären zu nennen:



Methyl . 1 . nitro . 3 . benzensulfosäure . 2 (z. r. Benzenmethylnitrosulfonsäure 1 . 3 . 2).



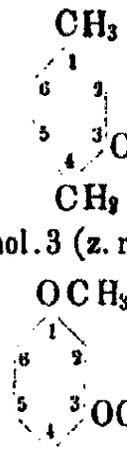
Amino . 4 . benzenol . 5 . methylsäure . 1 (z. r. Benzenolmethylsäureamino . 5 . 4 . 1).



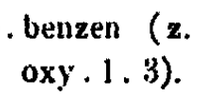
Nitro . 1 . brom . 3 . benzensulfonsäure . 4 (z. r. Benzennitrosulfonsäurebrom . 1 . 4 . 3).

LVIIIa. *Wenn in mehreren Seitengruppen dasselbe Element direct mit dem Benzolkern verbunden ist, so richtet sich der Anfang der Numerirung bezw. die Reihenfolge in der Aufführung der substituirenden Gruppen nach der steigenden Summe der Atomgewichte der übrigen Elemente, welche in den betreffenden Seitengruppen sich vorfinden.*

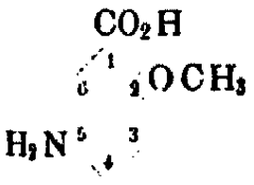
Demnach sind zu numeriren und zu nennen:



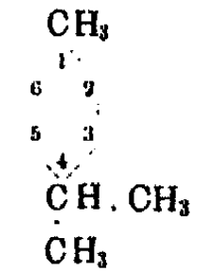
Methyl . 1 . methylol . 4 . benzenol . 3 (z. r. Benzenolmethylmethylol . 3 . 1 . 4).



Methanoxy . 1 . äthanoxy . 3 . benzen (z. r. Benzenmethanoxyäthanoxy . 1 . 3).



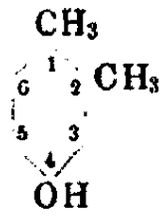
Amino . 5 . methanoxy . 2 . benzenmethylsäure . 1 (z. r. Benzenmethylsäuremethanoxyamino . 1 . 2 . 5).



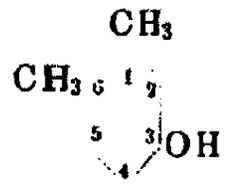
Methyl . 1 . methoäthyl . 4 . benzen (z. r. Benzenmethyl . 1 . methoäthyl . 4).

LIX. *Wenn zwei oder mehrere gleich zusammengesetzte Seitengruppen am Benzolkern haften und zufolge den aufgestellten Regeln eine derselben mit 1 zu bezeichnen ist, so hat die Numerirung so zu geschehen, dass die anderen gleichartigen Gruppen möglichst kleine Indices erhalten.*

Demnach sind zu nennen:



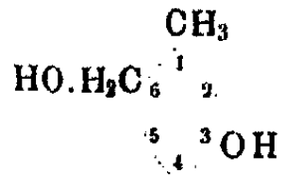
und nicht etwa



Dimethyl . 1 . 2 . benzenol . 4
(z. r. Benzenoldimethyl 4 . 1 . 2).

Dimethyl . 1 . 6 . benzenol . 3
(z. r. Benzenoldimethyl 3 . 6 . 1).

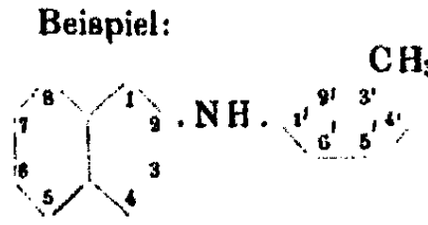
dagegen



Methyl . 1 . methylol . 6 . benzenol . 3 (z. r. Benzenolmethylmethylol . 3 . 1 . 6).

LX. *Wenn zwei Ringsysteme direct oder indirect mit einander verbunden sind, so ist der Name des complicirter zusammengesetzten zuerst anzuführen und sind die Nummern des zuletzt ausgesprochenen zu accentuiren.*

Beispiel:



Wie hat man nun hinfort diejenigen Verbindungen zu benennen, bei welchen mehrere aromatische Reste durch ein oder mehrere Kohlenstoffatome mit einander verknüpft sind?

A. Combes schlägt vor, den Namen Triphenylmethan für $(C_6H_5)_3CH$ beizubehalten, $(C_6H_5)_3COH$ als Triphenylmethanol zu bezeichnen und unter Zugrundelegung der bisher erläuterten Grundsätze die Namen der Derivate dieser beiden Verbindungen zu bilden.

In allen anderen Fällen aber spricht A. Combes als Stammsubstanz den längsten, an den Enden diphenylirten Kohlenwasserstoff an, auf welchen die Verbindungen der gedachten Art sich zurückführen lassen. Die Numerirung der zwischen den beiden aromatischen Resten befindlichen Kohlenstoffatome müsste in diesem Falle an der Seite des complicirter zusammengesetzten aromatischen Restes beginnen, es wäre zuerst der Name des complicirteren Restes, sodann der Name des in Frage kommenden aliphatischen Kohlenwasserstoffs und schliesslich der Name des einfacher zusammengesetzten aromatischen Restes anzuführen.

Im Sinne der Combes'schen Vorschläge wären zu registriren:

$C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5$ als Phenylmethanphenyl,

$C_6H_5 . CH . OH . C_6H_5$ als Phenylmethanolphenyl,

$C_6H_5 . CO . C_6H_5$ als Phenylmethanonphenyl,

$C_6H_5 . \overset{1}{C}O . \overset{2}{C}H_3 . C_6H_5$ als Phenyläthanon . 1 . phenyl,

$C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$ als Phenyläthandionphenyl,

$C_6H_5CH(CH_3) . C_6H_5$ als Phenylmethylmethanphenyl,



u. s. f.

Die Redaction theilt die vorstehenden Vorschläge mit, um über ihre Zweckmässigkeit eine weitere Erörterung herbeizuführen.

LXI. *Der Congress vertagt die Beschlussfassung über die Nomenclatur der ungesättigten ringförmig geschlossenen Kohlenwasserstoffe und*

derjenigen Ringsysteme, in denen als Glieder ausser Kohlenstoffatomen auch Atome anderer Elemente auftreten.

LXII. *Der Congress ersucht zum Schluss die Redactionen der grösseren chemischen Journale, sich über die Anwendung der in Genf beschlossenen Grundsätze der neuen chemischen Nomenclatur zu verständigen.*

Die Redaction hält sich für verpflichtet, im Sinne des ihr vom Vorstande ertheilten Auftrages und des sub LXII verzeichneten Beschlusses die Anbahnung einer Verständigung über die vorstehend erläuterten Nomenclaturprincipien in den Kreisen der Gesellschaft möglichst zu fördern. Sie verkennt nicht, dass die gefassten Beschlüsse noch mannichfaltige Unvollkommenheiten bergen, hält dieselben aber für eine geeignete Unterlage für den weiteren rationellen Ausbau einer Nomenclatur, welche eine zuverlässigere Registrirung der aufgefundenen chemischen Thatsachen gestattet, als sie zur Zeit möglich ist. Um darzuthun, dass die Namenbildung nach den erörterten Grundsätzen auch bei Verbindungen mit complexen Functionen erhebliche Schwierigkeiten nicht bietet, ist hierunter im Sinne der sub XLIX bereits gegebenen Erläuterungen eine Anzahl von Beispielen für die Benennung von Substanzen der gedachten Art angeführt:

Es würden zu bezeichnen bezw. zu registriren sein:

Hydracrylsäure, $\overset{3}{C}H_2 . OH . \overset{2}{C}H_2 . \overset{1}{C}O_2H$, als Propanol . 3 . säure,

Brenztraubensäure, $CH_3 . CO . CO_2H$, als Propanonsäure,

der Halbaldehyd der Malonsäure, $HOC . CH_2 . CO_2H$, als Propanalsäure,

Alanin, $\overset{3}{C}H_3 . \overset{2}{C}H . NH_2 . \overset{1}{C}O_2H$, als Amino . 2 . propansäure (z. r. Propansäureamino $\overset{3}{.}\ \overset{2}{2}\ \overset{1}{)}$,

Thiomilchsäure, $CH_3 . CH . SH . CO_2H$, als Propanthiol . 2 . säure,

Weinsäure, $HO_2C . \overset{3}{C}H . OH . \overset{2}{C}H . OH . CO_2H$, als Butandiol . 2.3 . disäure,

Asparaginsäure, $HO_2C . CH_2 . CH . NH_2 . CO_2H$, als Amino . 2 . butandisäure (z. r. Butandisäureamino . 2),

Asparagin, $HO_2C . \overset{2}{C}H_2 . \overset{3}{C}H . NH_2 . \overset{4}{C}O . NH_2$, als Amino . 3 . butanamidsäure (z. r. Butanamidsäureamino . 3),

Methylacetessigester, $\overset{4}{C}H_3 . \overset{3}{C}O . \overset{2}{C}H(\overset{\cdot}{C}H_3) . \overset{1}{C}O_2C_2H_5$, als Methyl . 2 . butanon . 3 . säureäthylester (z. r. Butanon . 3 . säureäthylestermethyl . 2),

dagegen

Propylacetessigester, $\overset{6}{C}H_3 . \overset{5}{C}H_2 . \overset{4}{C}H_2 . \overset{3}{C}H(\overset{\cdot}{C}O_2C_2H_5) . \overset{2}{C}O . \overset{1}{C}H_3$, als Hexanon . 2 . methylsäureäthylester . 3,

Benzylacetessigester, $C_6H_5 . \overset{1}{C}H_2 . \overset{2}{C}H(\overset{\cdot}{C}O_2C_2H_5) . \overset{3}{C}O . \overset{4}{C}H_3$, als Benzenbutylon. 1^3. methosäureäthylester. 1^2.

Dimethyltraubensäure, $HO_2\overset{1}{C} . \overset{2}{C}OH(\overset{\cdot}{C}H_3) . \overset{3}{C}OH(\overset{\cdot}{C}H_3) . \overset{4}{C}O_2H$, als Dimethyl. 2.3. butandiol. 2.3. disäure (z. r. Butandiol. 2.3. disäuredimethyl. 2.3),

Glycerinsäure, $HO . \overset{3}{H_2C} . \overset{2}{C}H . OH . \overset{1}{C}O_2H$, als Propandiol. 2.3. säure,

Glucose, $HO . \overset{6}{H_2C} . \overset{5}{C}H . OH . \overset{4}{C}H . OH . \overset{3}{C}H . OH . \overset{2}{C}H . OH . \overset{1}{C}OH$, als Hexanpentolal,

Lävulose, $HO . \overset{6}{H_2C} . \overset{5}{C}H . OH . \overset{4}{C}H . OH . \overset{3}{C}H . OH . \overset{2}{C}O . \overset{1}{C}H_2 . OH$, als Hexanpentolon. 2,

Zuckersäure, $H.O_2C . CH . OH . CH . OH . CH . OH . CH . OH . CO_2H$, als Hexantetroldisäure.

Solange man von den stereochemischen Configurationen absieht, braucht man im Hexanpentolal und in der Hexantetroldisäure die Stellung keiner substituirenden Gruppe näher zu bezeichnen, da diesen Namen nur die beiden angeführten Formeln entsprechen können. Die Structurformel der Lävulose ist durch den Namen Hexanpentolon sicher charakterisirt, wenn man, wie oben geschehen, die das Vorkommen eines Ketoncarbonyls in der Lävulose bezeichnende Endung »on« mit der Nummer 2 versieht.

Unter den Lücken, welche die neue Nomenclatur noch aufweist, macht sich, wie aus den zuletzt angeführten Beispielen zu ersehen ist, zumal auch der Mangel an Bestimmungen zur Bezeichnung der von ein und derselben Structurformel sich ableitenden verschiedenen Configurationsformeln bemerklich.

Ferner sind zu nennen bezw. zu registriren:

Allylmalonsäure, $\overset{1}{C}H_2 : \overset{2}{C}H . \overset{3}{C}H_2 . \overset{4}{C}H(\overset{\cdot}{C}O_2H) . \overset{5}{C}O_2H$, als Penten. 1. säure. 5. methylsäure. 4,

Pyrocinchonsäure, $HO_2\overset{1}{C} . \overset{2}{C}(\overset{\cdot}{C}H_3) : \overset{3}{C}(\overset{\cdot}{C}H_3) . \overset{4}{C}O_2H$, als Dimethyl. 2.3. buten. 2. disäure (z. r. Buten. 2. disäuredimethyl. 2.3),

Teraconsäure, $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}(\overset{\cdot}{C}H_3) : \overset{3}{C}(\overset{\cdot}{C}O_2H) . \overset{4}{C}H_2 . \overset{5}{C}O_2H$, als Methyl. 2. penten. 2. säure. 5. methylsäure. 3 (z. r. Penten. 2. säure. 5. methyl. 2. methylsäure. 3),

Terebinsäure, $\overset{5}{C}H_3 . \overset{4}{C}(CH_3CO_2H) . \overset{3}{C}H . \overset{2}{C}H_2 . \overset{1}{C}O$ (O), als Methyl . 4 . pentanolid . 1.4 . methylsäure . 3 (z. r. Pentanolid . 1.4 . methyl . 4 . methylsäure . 3),

Oxalessigsäureester, $C_2H_5O_2\overset{4}{C} . \overset{3}{C}H_2 . \overset{2}{C}O . \overset{1}{C}O_2C_2H_5$, als Butanon . 2 . disäureäthylester,

Oxypropylmalonsäure, $\overset{5}{C}H_3 . \overset{4}{C}H . OH . \overset{3}{C}H_2 . \overset{2}{C}H(\overset{1}{C}O_2H) . CO_2H$, als Pentanol . 4 . säure . 1 . methylsäure . 2,

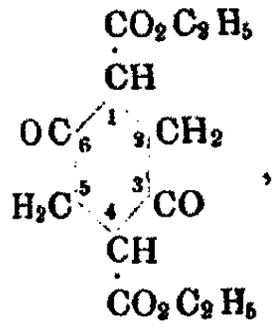
α-Carbovalerolactonsäure, $\overset{5}{C}H_3 . \overset{4}{C}H(O) . \overset{3}{C}H_2 . \overset{2}{C}H(CO_2H) . \overset{1}{C}O$, als Pentanolid . 1.4 . methylsäure . 2,

Methylitamalsäure, $\overset{5}{C}H_3 . \overset{4}{C}H . OH . \overset{3}{C}H(CO_2H) . \overset{2}{C}H_2 . \overset{1}{C}O_2H$, als Pentanol . 4 . säure . 1 . methylsäure . 3,

Methylparaconsäure, $\overset{5}{C}H_3 . \overset{4}{C}H(CO_2H) . \overset{3}{C}H . \overset{2}{C}H_2 . \overset{1}{C}O$ (O), als Pentanolid . 1.4 . methylsäure . 3,

Acetbernsteinsäure, $\overset{5}{C}H_3 . \overset{4}{C}O . \overset{3}{C}H(CO_2H) . \overset{2}{C}H_2 . \overset{1}{C}O_2H$, als Pentanon . 4 . säure . 1 . methylsäure . 3,

Diacetylbernsteinsäureester, $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}O . \overset{3}{C}H(CO_2C_2H_5) . \overset{4}{C}H(CO_2C_2H_5) . \overset{5}{C}O . \overset{6}{C}H_3$, als Hexandion . 2 . 5 . dimethylsäureäthylester . 3 . 4 und

Succinyloberusteinsäureester,  , als Cyclohexandion . 3 . 6 . dimethylsäureäthylester . 1 . 4.

Die angeführten Beispiele dürften genügen, um darzuthun, dass die eindeutige Bezeichnung von Verbindungen mit complexen Functionen nach den Grundsätzen der neuen Nomenclatur wesentliche Schwierigkeiten nicht bietet, insoweit die bezüglichen Substanzen denjenigen Classen organischer Körper angehören, welche bei den Berathungen des Genfer Congresses bereits Berücksichtigung gefunden haben.

305. C. Loring Jackson und H. S. Grindley: Ueber Hemiacetale, welche sich von substituirten Chloranilen ableiten.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Im Verlauf unserer Arbeit über Derivate des Chloranils haben wir einige Substanzen entdeckt, welche uns genügendes Interesse zu bieten scheinen, um schon jetzt der Gesellschaft über sie zu berichten.

Nachdem wir, wie in unserer vorigen Mittheilung ausgeführt wurde[1]), gefunden hatten, dass Natriummalonsäureester die Phenoxygruppen aus dem Diphenoxydichlorchinon entfernt, stellten wir einen Versuch an, um zu sehen, ob Natriummethylat die gleiche Wirkung ausüben würde; auf diese Weise erhielten wir das Natriumsalz einer weissen unlöslichen Substanz, welche nach dem Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln und Trocknen über Schwefelsäure und Paraffin analysirt wurde. Die Resultate zeigten, dass ein Dimethoxydichlorchinon vorlag, an welches noch zwei Moleküle Methylalkohol angelagert waren.

Analyse: Ber. für $C_6(CH_3O)_2Cl_2O_2(CH_3OH)_2$.

Proc.: C 39.87, H 4.65, Cl 23.59.

Gef. » » 39.13, 40.02, » 4.90, » 23.83, 23.28.

Die Analyse des Natriumsalzes bestätigte diese Analyse.

Analyse: Ber. für $C_6(CH_3O)_2Cl_2O_2(CH_3ONa)_2 + (CH_3OH)_2$.

Proc.: Na 11.24.

Gef. » » 11.31, 11.50.

Das im Vacuum getrocknete Salz verlor bei 100° 15.77 pCt. Ber. für $2\,CH_3OH$ 15.64 pCt. Das erhitzte Salz ergab:

Analyse: Ber. für $C_6(CH_3O)_2Cl_2O_2(CH_3ONa)_2$.

Proc.: Na 13.34.

Gef. » » 13.61.

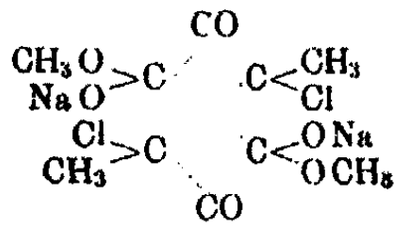
Die weisse Substanz verwandelt sich leicht in das rothe Dimethoxydichlorchinon vom Schmp. 141—142°, welches von Kehrmann[2]) entdeckt worden ist. Diese Umwandlung wird bewirkt durch Er-

[1]) Diese Berichte 26, 397. [2]) Journ. f. prakt. Chem. 40, 370.

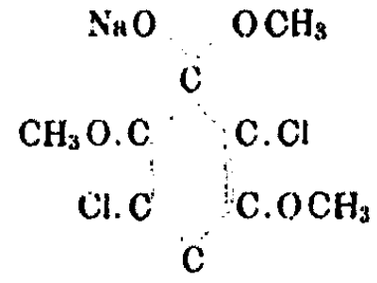
hitzen des Körpers für sich auf 170—173°, durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure langsam in der Kälte, rasch dagegen beim Erhitzen, durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol und endlich durch Behandeln entweder der freien Verbindung oder ihres Natronsalzes mit Benzoylchlorid in einer geschlossenen Röhre auf 100°, wobei Methylbenzoat als secundäres Product auftritt. Essigsäureanhydrid zersetzt den Körper in derselben Weise, aber langsamer.

Bei Betrachtung der Constitution des Salzes ist es einleuchtend, dass die zwei Moleküle Natriummethylat nur in zwei verschiedenen Arten an das Molekül des Dimethoxydichlorchinons angelagert sein können. Erstens können sie an den Benzolring heranaddirt sein in der Art der von J. U. Nef[1]) entdeckten Bromadditionsproducte, oder zweitens können sie sich an die Chinonkohlenstoffatome angelagert haben derart, dass diese zwei Ketongruppen (: CO) in Hemiacetalgruppen (: $COH.OCH_3$) umgewandelt worden sind.

Die erstere Anschauung wird durch die unten folgende Formel I, die zweite durch die Formel II illustrirt. Bei den folgenden Erörterungen ist es nicht nothwendig, die isomere Form von I in Betracht zu ziehen.



I.



II.

Formel I scheint uns nicht zulässig wegen der Zersetzung der Substanz durch Hitze, Benzoylchlorid, und besonders durch verdünnte Säuren schon in der Kälte, und weil es nicht möglich erscheint, dass eine am Benzolring haftende Methylgruppe so leicht abgespalten werden sollte. Andererseits muss jedoch daran erinnert werden, dass Stieglitz[2]) den Dichlorchinondimalonsäureester durch Natronhydrat in der Kälte zersetzt und dabei *p*-Chloroxychinon erhalten hat, woraus hervorgeht, dass in diesen Chloranilabkömmlingen der Kohlenstoff oft nur lose am Benzolring haftet; und ferner sind die Nef'schen Chlor- und Bromadditionsproducte ebenso wie unsere Verbindung weiss. Diese Ueberlegungen veranlassen uns, die Verwerfung der Formel I noch nicht als definitiv anzusehen.

Formel II andererseits befindet sich im Einklang mit allen beobachteten Thatsachen, denn ein derartiges Hemiacetal würde durch

[1]) Am. chem. J. 12, 485. [2]) Ann. Chem. Journ. 13, 40.

Säuren leicht zum Chinon verseift werden, würde leicht in der Hitze Methylalkohol abspalten, würde Salze bilden und mit Benzoylchlorid *in erster Instanz ein Benzoat bilden*, aus welchem sich leicht Methylbenzoat unter gleichzeitiger Bildung des Chinons abspalten könnte. Wir haben daher fürs erste diese Formel angenommen, hoffen jedoch ihre Richtigkeit durch unsere weiteren Versuche noch besser beweisen zu können. Dieser Formel entsprechend müsste die Verbindung Dimethoxydichlorchinondimethylhemiacetal *genannt* werden.

Natriumäthylat reagirt in derselben Weise und liefert das entsprechende Aethylhemiacetal.

Analyse: Ber. für $C_6(C_2H_5O)_2Cl_2O_2(C_2H_5OH)_2$.

Procente: C 47.06, H 6.16, Cl 19.89.

Gef. » » 47.02, » 6.57, » 19.78.

Diese Verbindung verwandelt sich leicht in Diäthoxydichlorchinon vom Schmp. 104—105° (entdeckt von Stenhouse[1])) durch Erhitzen auf 140—143° oder durch die Einwirkung von verdünnten Säuren. Sie bildet gleichfalls ein gut krystallisirendes Natriumsalz.

Bromanil liefert ähnliche Resultate, doch haben wir die Producte noch nicht analysirt.

Wir haben auch gefunden, dass Natriumäthylat Verbindungen mit Chinon und Phenanthrenchinon liefert, in Folge der geringen Beständigkeit dieser Substanzen ist es uns bisher jedoch nicht gelungen, festzustellen, ob dieselben mit den in dieser Abhandlung beschriebenen Hemiacetalen verwandt sind.

Wir möchten uns die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die verschiedenen Chinone zum weiteren Studium reserviren.

306. Harry C. Jones: Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Chlornatrium.

(Erwiderung auf S. U. Pickering's Kritik.)

(Eingegangen am 10. Juni.)

Vor kurzer Zeit veröffentlichte ich einen Aufsatz[2]), in dem die Grösse des Versuchsfehlers angegeben war, den Hr. Pickering in seiner Arbeit über die »Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers durch die Gegenwart kleiner Mengen von Chlornatrium gemacht hatte. Obwohl dieser Fehler sehr zu seinen Gunsten berechnet war, erreichte er doch in einem Falle 53.8 pCt. In einer meiner Mittheilungen[3]) war ebenfalls darauf hingewiesen, dass, wenn meine Resultate in Ge-

[1]) Ann. d. Chem. Suppl. B, 8, 16. [2]) Diese Berichte 26, 547.

[3]) Zeitschr. für phys. Chem. 11, 116.

stalt von Curven entworfen wurden, diese sich frei von den »Knicken« erwiesen, die Hrn. Pickering seine Resultate zu verbürgen schienen.

Seither ist nun von Hrn. Pickering ein Aufsatz[1]) erschienen, in dem erklärt wird, dass meine Resultate sich »bei richtiger Prüfung in allen wichtigen Einzelheiten als Bestätigungen seiner eigenen Ergebnisse erweisen würden«.

Nun ist der streitige Hauptpunkt der, ob, wenn die correcten Resultate als Curve entworfen werden, diese Curve das Vorhandensein von entschiedenen »Knicken« aufweist oder nicht.

Ich entwarf[2]) meine Resultate als Curve, indem ich die experimentell gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen als Abscissen, die Lösungsconcentrationen als Ordinaten nahm. Diese Entwurfsmethode benutzt also die experimentell gewonnenen Werthe (als Ordinaten und Abscissen) direct und in ihrem Verhältnisse gänzlich unberührt. Unter diesen Umständen mussten etwaige Vesuchsfehler nach ihrem wahren Werthe zu Tage treten. Meine Curve zeigte, dass die vermeintlichen »Knicke« in Wirklichkeit nicht vorhanden waren. Hr. Pickering aber erklärt[3]), ich habe meine Curven »in drei willkürlichen und nicht übereinander greifenden Abtheilungen« und »jede dieser Abtheilungen in einem gänzlich verschiedenen Maassstabe aufgezeichnet«.

Ich citire hierzu meine eigenen Werthe[4]): In Curve A ist ein Ordinaten-Feld = 0.0005 Normal-Conc. und ein Abscissen-Feld = 0.0015°. In Curve B ist ein Ordinaten-Feld = 0.005 Normal-Conc. und ein Abscissen-Feld = 0.015°. In Curve C ist ein Ordinaten-Feld = 0.025 Normal-Conc. und ein Abscissen-Feld = 0.075°. Die Werthseinheiten der Ordinate sowohl wie der Abscisse von Curve A sind für Curve B mit 10, die von Curve B für Curve C mit 5 multiplicirt worden, um die drei Curven direct mit einander vergleichen zu lassen. Und doch erklärt Hr. Pickering, ich habe für die drei Abtheilungen einen »gänzlich verschiedenen Maassstab« gewählt. Die Elementarmathematik lehrt aber, dass, wenn Zähler und Nenner eines Bruches mit ein und derselben Zahl multiplicirt werden, der Werth dieses Bruches der gleiche bleibt, d. h. dass das Verhältniss zwischen Zähler und Nenner sich nicht ändert. Und gerade dies ist mit den Ordinaten und Abscissen meiner Curven vorgenommen worden, die nichtsdestoweniger als »in gänzlich verschiedenem Maassstabe aufgezeichnet« charakterisirt werden.

»Es ist nur nöthig«, sagt Hr. Pickering weiter, »die Resultate in einer geeigneten Weise aufzuzeichnen, um zu sehen, dass sie that-

---

[1]) Pickering, diese Berichte 26, 1221.
[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 11, 115 und Diese Berichte 26, 552.
[3]) Pickering, diese Berichte 26, 1221.
[4]) Diese Berichte 26, 552 und 553.

sächlich die Existenz von Knicken sehr deutlich anzeigen, welche an denselben Punkten liegen, wie die, auf welche aus meinen Resultaten geschlossen wurde.« Durch diesen Satz kennzeichnet Hr. Pickering unfreiwillig den Werth seiner Knicke. Aus Resultaten, die zum Theil um 50 pCt. von einander abweichen, werden dieselben Knicke abgeleitet. Es ist darnach offenbar, dass überhaupt die experimentellen Resultate für den Nachweis von Knicken ganz nebensächlich sind.

Ein Blick auf Hrn. Pickering's Curve zeigt, dass sie falsch gezeichnet ist, insofern gewisse Punkte in sie einbezogen, gewisse andere wiederum in ihr ganz willkürlich übergangen sind. So ist der Punkt Abscisse 31.07 übergangen, während der Punkt Abscisse 26.80 benutzt ist. Wäre die Curve hier so gelegt, dass die algebraische Summe der Abweichungen aller Punkte von der Curve auf ein Minimum reducirt wäre, so würde einer dieser Punkte ungefähr soweit diesseits der Curve liegen als der andere jenseits.

Gleich willkürlich ist mit den Punkten, deren Abscissen 12.61 und 14.41 sind, umgegangen.

Hier ist eine Curve über diese Punkte, eine andere unter sie gelegt worden: eine Exterpolation, die unberechtigt ist. Dann wird uns gesagt: »So lässt doch die Nichtübereinstimmung dieser zwei Punkte mit der Curve stark darauf schliessen, dass ein weiterer Krümmungswechsel zwischen 0.03 und 0.04^n existirt.« Als könne eine Curve eine von den Punkten unabhängige extrapolirte Existenz haben, Hrn. Pickering's Curve ausgenommen, die zum Theil wirklich dieser Bedingung genügt. Er hätte mit etwas erweitertem Gebrauche von dieser Methode noch viel mehr »Knicke«, und wo er sie nur immer wünschte, constatiren können.

Um die wahre Form der Curve aus meinen Resultaten mit Benutzung von $\sqrt[3]{m} \cdot 10^5$ als Abscissen und von den Gefrierpunktserniedrigungen als Ordinaten erkennen zu lassen, habe ich sie entworfen. Ein Vergleich dieser unten gegebenen wahren Curve mit der des Hrn. Pickering[1]) wird lehren, dass mindestens einige Punkte seiner Curve falsch sind.

Die Grundfehler in Hrn. Pickering's Curve sind:

I. Mindestens einige Punkte seiner Curve sind falsch.

II. Die Auswahl der Punkte, durch welche er seine Curve gelegt hat, ist ganz willkürlich.

Jeder von beiden Fehlern würde aber für sich schon seine Curve hindern, ein treuer Ausdruck der experimentellen Daten zu sein.

Die wahre Curve aus meinen Resultaten: Die Resultate, auf die hin die Curve entworfen ist, sind unten gegeben. Spalte I enthält

[1]) Pickering, diese Berichte 26, 1222.

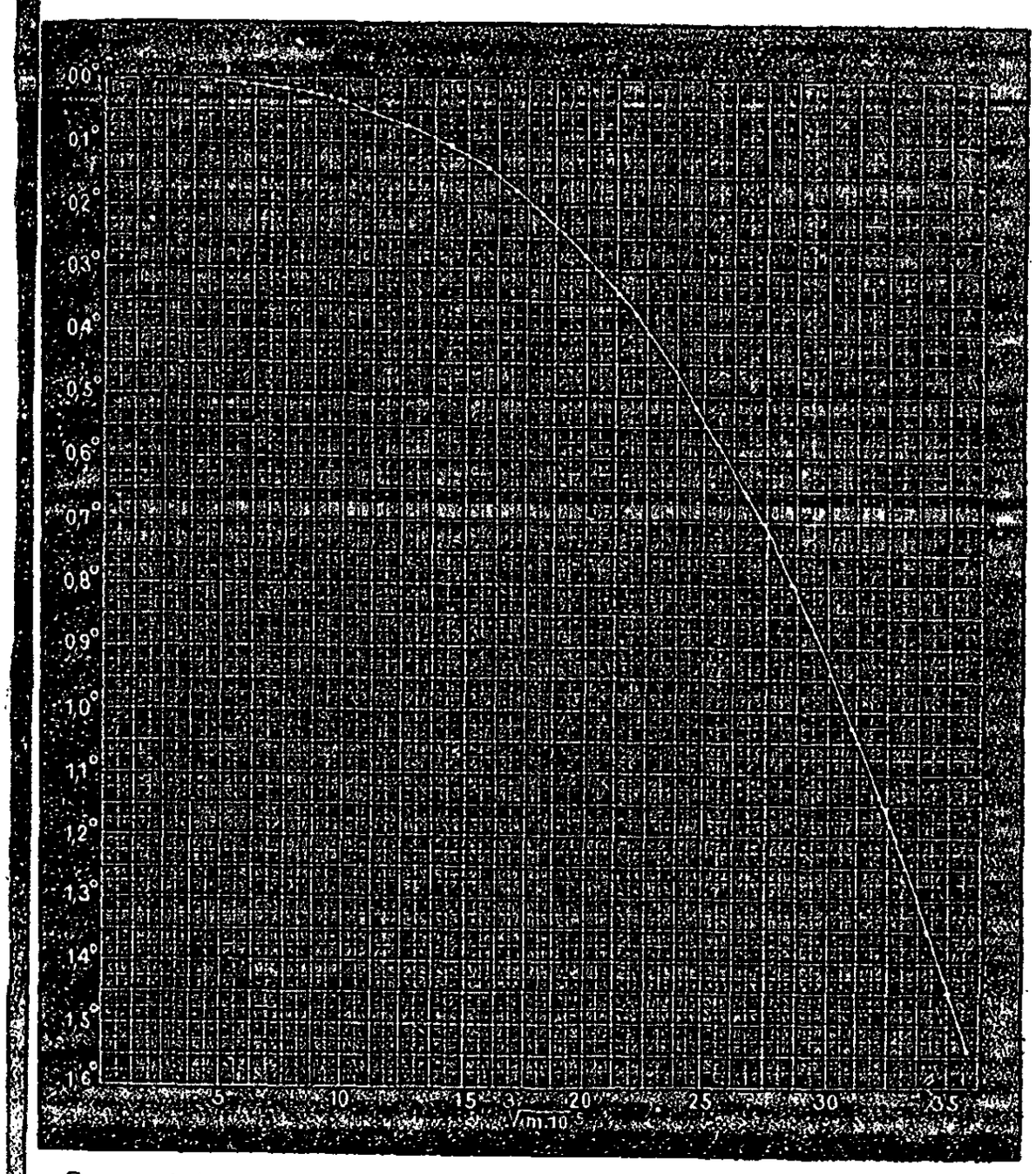
die Concentrationen in Form von m = gr-molek. (normal), wie aus der Formel $\sqrt[3]{m \cdot 10^5}$ abgeleitet; Spalte II die Gefrierpunkteerniedrigungen, wie für jede dieser Verdünnungen gefunden.

Resultate		Resultate	
I.	II.	I.	II.
$\sqrt[3]{m \cdot 10^5}$ m = gr-mol. im Liter	Erniedrigung	$\sqrt[3]{m \cdot 10^5}$ m = gr-mol. im Liter	Erniedrigung
4.65	0.00375°	18.15	0.2095°
5.85	0.0075	19.10	0.2439
6.70	0.0110	19.92	0.2759
7.38	0.0146	20.66	0.3072
7.94	0.0184	21.35	0.3383
8.44	0.0220	21.99	0.3688
8.88	0.0254	24.66	0.517
9.30	0.0290	26.80	0.658
9.66	0.0326	28.56	0.795
10.00	0.0360	31.07	1.023
12.61	0.0715	32.24	1.137
14.41	0.1056	34.20	1.350
15.81	0.1397	35.03	1.448
17.05	0.1743	35.79	1.541

Sind meine Resultate nach dieser Methode correct als Curve entworfen, so ist diese letztere ganz so frei von »Knicken«, wie die zuerst gegebene[1]) es war. Ein Vergleich der Methode aber, die ich zuerst anwandte, um meine Resultate darzustellen, mit der diesmal benutzten, wird lehren, dass jene frühere mindestens für die stark verdünnten Lösungen bei weitem empfindlicher ist. So z. B. wäre ein Irrthum von 50.0 pCt. in der Gefrierpunktserniedrigung bei 0.001° an der nach der letzteren Methode entworfenen Curve kaum bemerklich, wohingegen an der nach der ersten Methode entworfenen Curve[2]), wo Herrn Pickering's Resultate für diese Region mit den meinen verglichen sind, sehr deutlich hervortritt.

Meine Resultate sind sodann »einer mathematischen Prüfung von durchdringenderer Natur« unterworfen worden. Der mittlere Versuchsfehler wurde von Herrn Pickering nach der graphischen Methode bestimmt, unter Weglassung gewisser Punkte, die ausnehmend grosse Fehler aufweisen, »eine natürliche Folge«, dass sie nahe an den »Knicken« liegen. (Petitio principii.) Nachdem die Punkte wiederum nach Willkür ausgelesen waren, wurde der mittlere Versuchsfehler als viel geringer herausgerechnet, als der wirkliche Versuchsfehler ist.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 11. 115. [2]) Diese Berichte 26, 552.



Dann wird umgekehrt geschlossen, dass der wirkliche Versuchsfehler weit grösser ist als der berechnete. Mit dieser Art Schlüssen dreht man sich aber im Kreise.

Auch Herrn Pickering's Aufstellungen betreffs der Uebereinstimmung meiner Resultate mit Kohlrausch sind an den experimentellen Daten zu prüfen. Herr Pickering hat die Gefrierpunktserniedrigungen, die sich aus Kohlrausch's Leitfähigkeitsresultaten ergeben, berechnet und sie mit den von mir selbst gefundenen verglichen. Zwischen 0.001 normal und 0.1063 normal war die grösste gefundene Differenz 0.00103° bei 0.0395 normal. In concentrirteren Lösungen als 0.1063 normal ist die Differenz grösser und erreicht 0.0276° bei 0.4300 normal. Ein Grund unter andern ist, um daran zu erinnern, dass für diese Region das gewöhnliche, nur in Hundertstelgrad getheilte Beckmann'sche Thermometer zur Verwendung ge-

langte. Gleichwohl sagt Herr Pickering: »Ein Blick auf die Columne der Differenzen zeigt, dass die Uebereinstimmung der zwei Reihen von Werthen weit davon entfernt ist, eine absolute zu sein; sie ist ziemlich gut bis zu m = 0.1—0.15.« Bedenkt man, dass so sehr von einander verschiedene Methoden, die total verschiedene Eigenschaften der Substanzen verwerthen, so nahe bei einander liegende Resultate wie die obigen liefern, so sehe ich nicht ein, wie man hier von einer Uebereinstimmung, die »weit davon entfernt ist, absolut zu sein«, oder auch nur von einer »ziemlich guten« reden kann. Seine eigenen Resultate in der gleichen Region differiren von den Kohlrausch'schen laut seiner eigenen Berechnung[1]) um nicht weniger als 0.0033° bei 0.0089 Mol. im Liter und doch sagt er von ihnen (»meine eigenen Resultate zeigten eine annähernde Uebereinstimmung bis zu m = 0.14«)[2]).

Die Frage der genauen Uebereinstimmung meiner Resultate mit denen Kohlrausch's entscheidet nicht über den wahren streitigen Punkt: das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von »Knicken«. Eine genaue Uebereinstimmung, ich wies darauf hin[3]), lässt sich nicht erwarten. Der Gegenstand war hier gleichwohl mit zu erörtern, um die Aufstellungen Herrn Pickering's als mehr oder minder unbegründet erkennen zu lassen.

Bei der Berechnung von »Pickering's Minimalfehler« zwischen 0.001 ^{n} und 0.01 ^{n} auf 4—53.8 pCt. setzte ich meinen Fehler in dieser Region zu 0.0005° an und liess ihn stets nach der Seite hin liegen, dass sein Fehler sich dadurch verringerte. Dazu sagt Herr Pickering[4]): »aber er (Jones) vergisst dabei, dass die 0.0005°, welche er geneigt ist, sich selbst als seinen Fehler anzurechnen, in dieser selben Region 1.4—13.3 pCt. betragen.« Herr Pickering scheint sich des Unterschiedes zwischen einer Annahme zu seinen Gunsten und der einfachen Thatsache nicht bewusst zu sein, derzufolge mein Versuchsfehler in dieser Region wahrscheinlich beträchtlich geringer ist, vermuthlich um den halben Betrag. Es ist aber nicht leicht einzusehen, wie er sich dieses Umstandes nicht bewusst werden konnte, nachdem ich gesagt hatte[5]): »In den folgenden Vergleichen sei mein Versuchsfehler mit 0.0005° angesetzt, was mehr ist, als sich bei so hohen Verdünnungen behaupten lässt.«

Im Uebrigen bringt Herrn Pickering's Aufsatz nur Allgemeines gegen die Dissociationstheorie der Lösungen. Es hat sich somit

---

[1]) Pickering, diese Berichte 25, 1318.
[2]) Pickering, diese Berichte 26, 1225.
[3]) Diese Berichte 26, 550.
[4]) Pickering, diese Berichte 26, 1226.
[5]) Diese Berichte 26, 551.

herausgestellt, dass Alles, was Herr Pickering in seiner jüngsten Mittheilung festzustellen versucht hat, so weit es sich dabei um Punkte von irgend welcher Bedeutung handelt, ausnahmslos, gegenüber den experimentellen Thatsachen, als unbegründet erscheint.

Leipzig, Physik.-chem. Laboratorium.

---

307. Ossian Aschan: Zur Kenntniss des Bromcamphersäureanhydrids und der Camphersäure.

(Eingegangen am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Seit einiger Zeit war ich mit Versuchen über die Bromirung der Camphersäure und das Verhalten des Bromcamphersäureanhydrids beschäftigt. Eine in No. 9, S. 1200, dieser Berichte erschienene Mittheilung von Hans Rupe und Carl Maull veranlasst mich, die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse der noch keineswegs abgeschlossenen Versuche zu veröffentlichen.

Zuerst war ich, wie die HH. Rupe und Maull, darauf bedacht, das bis jetzt nicht bewiesene directe Derivatverhältniss des Bromcamphersäureanhydrids zu der Camphersäure festzustellen. Dies gelang unschwer durch die Reduction des Anhydrids mit Zinkstaub und Eisessig, doch sind die Resultate von denen der genannten Autoren etwas abweichend, was vielleicht auf einer abweichenden Verarbeitung des Materials beruht. Statt Camphersäure erhielt ich als Hauptproduct Camphersäureanhydrid (Schmp. 217—218°; gefunden C 66.23 pCt., H 7.31 pCt.; berechnet C 65.59 pCt., H 7.69 pCt.), welche ausfällt, wenn die abfiltrirte Eisessiglösung mit Wasser versetzt wird. In das Filtrat wurde nachher Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Zinksulfid abfiltrirt und die Lösung eingeengt. Die in Lösung befindliche Säure schied sich in der Wärme zuerst ölig aus, erstarrte aber bald. Beim Umkrystallisiren aus Wasser trübte sich die Lösung beim Erkalten milchig, setzte aber die Säure in concentrisch gruppirten, feinen Nadeln ab, welche bei etwa 120—125° schmolzen. Diese Modification (Mesocamphersäure von Wreden?) wandelte sich durch 3- bis 4-maliges Krystallisiren aus alkoholhaltigem Wasser in dicke, schiefwinklige Rhomboëder resp. Blätter um, welche den constanten Schmelzpunkt 172—173° zeigen und vielleicht die Isocamphersäure von Friedel[1]) (Schmp. 172.5°) darstellen. Diese Säure habe ich nur in kleiner Menge rein erhalten können, weil die Reinigung nur mit grossem Verlust

[1]) Diese Berichte 22, Ref. 403.

durchführbar war. Zum Vergleich wurde reine Rechtscamphersäure aus ihrem Anhydrid durch Kochen mit Wasser dargestellt; ihre Krystallform war eine andere und ihr Schmelzpunkt wurde zu 181—182° gefunden. Entgegen den Angaben von Rupe und Maull konnte ich gewöhnliche Camphersäure aus dem Reductionsgemische bis jetzt nicht isoliren, doch will ich keineswegs behaupten, dass sie nicht vorhanden ist; Friedel hat ja gefunden, dass die Mesosäure ein Gemenge der gewöhnlichen und der Isocamphersäure ist.

Weiter ging die Arbeit darauf hin, die dem Bromcamphersäureanhydrid entsprechende freie, bromirte Säure darzustellen und zu versuchen, ob es nicht möglich sei, noch ein zweites Wasserstoffatom in der Camphersäure durch Brom zu substituiren. Zu dem Ende wurde die Bromirung in der Weise ausgeführt, dass Camphersäure durch die berechnete Menge (2 Mol.) Phosphorpentachlorid nach 3- bis 4-stündigem Erhitzen im Wasserbade in das Chlorid verwandelt und das entstandene Gemenge desselben mit Phosphoroxychlorid in der Kälte mit resp. zwei, drei und vier Atomen Brom versetzt wurde. Hierbei entstand, besonders bei Anwendung der grösseren Brommengen, unter Erwärmung eine Abscheidung grosser, gelbrother Blätter, welche im isolirten Zustande an der Luft zerflossen und freies Brom abgaben. Wahrscheinlich liegt hier ein Additionsproduct vor, dem entsprechend, welches Wreden[1]) bei der Einwirkung von Brom auf das Anhydrid der Camphersäure erhielt. Beim Erhitzen der ursprünglichen Gemenge in geschlossenen Röhren bei 100° wurde der Inhalt nach 6—14 Stunden entfärbt, je nachdem weniger oder mehr Brom vorhanden war. Beim Oeffnen der Röhren entweicht reichlich Bromwasserstoff.

Zuerst wurde, um zu dem einfachen Chlorid der bromirten Camphersäure zu gelangen, die nöthige Menge von 2 Atomen Brom angewandt. Der flüssige Inhalt der Röhren wurde in Eiswasser gegossen und zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids einige Minuten damit umgeschwenkt, wobei eine geringe Trübung unter Abscheidung eines festen Körpers eintrat. Das rückständige Chlorid wurde in Aether aufgenommen, die unlösliche, feste Verbindung abfiltrirt und das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel in concentrirter Ameisensäure gelöst, um das Chlorid nach der Methode von Baeyer[2]) in die entsprechende Säure zu verwandeln. Beim Erwärmen trat eine heftige Reaction ein und ein Körper schied sich krystallinisch ab. Sowohl dieser als auch die durch Einwirkung des Wassers erhaltene Verbindung erwiesen sich als Bromcamphersäureanhydrid. In der Ameisensäure blieb ein zähes Oel gelöst, aus dem nichts Krystallinisches abgeschieden werden konnte.

[1]) Ann. d. Chem. 168, 330. [2]) Ann. d. Cem. 258, 20.

Das gleiche Resultat wurde erhalten, als 3 Atome Brom zur Einwirkung kamen, nur mit dem Unterschiede, dass die erhaltene Menge des Anhydrids ungleich grösser war, etwa 55 pCt. der auf die angewandte Camphersäure berechneten. Mit vier Atomen Brom erhielt ich wieder weniger Bromanhydrid, etwa 22 pCt. der berechneten Menge, und das schmierige Nebenproduct trat überwiegend auf. Dieses ist theilweise in Natronlauge löslich und zeigt übrigens die wenig erquicklichen Eigenschaften, welche dem von Reyher[1]) in ähnlicher Weise beim Bromiren des Camphersäureanhydrids erhaltenen zähflüssigen Oele zukommen. Beim Kochen desselben mit Wasser oder Natron entsteht eine kleine Menge Camphansäure (Schmp. 200—201). — Obige Versuche lehren, dass auch beim Bromiren des Chlorids der Camphersäure nachweislich nicht mehr als ein Atom Brom in dieselbe eingeführt werden kann.

Unter Zugrundelegung der Tetramethylen-Formel für Camphersäure kann die Bromirung ihres Chlorides in folgenden Phasen gedacht werden:

$$\begin{array}{l} CH_2 . C(C_3H_7)COCl \\ CH_2 . C(CH_3)COCl \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_2 . CBr(C_3H_7)COCl \\ CH_2 . CBr(CH_3)COCl \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2 . CBr(C_3H_7)COCl \\ CH_2 . CBr(CH_3)COCl \end{array} = \begin{array}{l} CH : C(C_3H_7)COCl \\ CH_2 . CBr(CH_3)COCl \end{array} + HBr$$

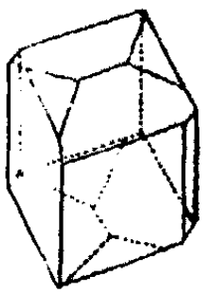
$$\begin{array}{l} CH : C(C_3H_7)COCl \\ CH_2 . CBr(CH_3)COCl \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CHBr . CBr(C_3H_7)COCl \\ CH_2 . CBr(CH_3)COCl \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CHBr . CBr(C_3H_7)COCl \\ CH_2 . CBr(CH_3)COCl \end{array} = \begin{array}{l} CHBr . C(C_3H_7)COCl \\ CH_2 - C(CH_3)COCl \end{array} + Br_2$$

Der Kürze wegen ist in diesen Formeln angenommen, dass die resultirende Bromsubstitution in der Nähe der Propylgruppe erfolgt, was noch einer weiteren Beweisführung bedarf. Da sie indess auch an der anderen (dem Methyl benachbarten) Methylengruppe eintreten kann, ist die Entstehung zweier isomerer Bromanhydride möglich. Es hatte deshalb einiges Interesse, die krystallographische Vergleichung des aus dem Chloride erhaltenen Anhydrides mit dem nach Wreden aus der Camphersäure, resp. deren Anhydride dargestellten, das früher von Grünling[2]) gemessen worden, auszuführen. Jenes krystallisirte aus seiner Chloroformlösung, bei freiwilligem Verdampfen desselben, in schönen, bis zu 2 g wiegenden, grossen Krystallindividuen vom Schmp. 215—216°, die von Hrn. Wilkman im hiesigen mineralogischen Institute gemessen wurden. Die Resultate sind die folgenden:

Die Krystalle sind rhombisch-hemiëdrisch, mit dem stumpfen Prismenwinkel: $\infty P : \infty P = 97°29'$.

[1]) Inaug.-Dissert. Leipzig 1891, S. 60. [2]) Ann. d. Chem. 227, 3.



	Gemessen von Grünling		von Wilkman
$P : P = (111) : (\bar{1}11) =$	58°47′	=	58°53′
$P : P = (111) : (1\bar{1}1) =$	51°35′	=	51°18′
$P : \infty P = (111) : (110) =$	49°6′	=	48°58′
$\infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) =$	83°23′	=	82°49′
$P : P = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	81°55′	=	82°9′

Hieraus ergiebt sich die Identität der beiden in verschiedener Weise erhaltenen Bromcamphersäureanhydride.

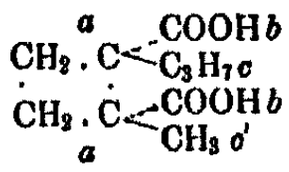
Wie oben hervorgehoben, geht das bromirte Chlorid beim Erhitzen mit Ameisensäure direct in das entsprechende Anhydrid über. Da dieses auf die wasserabspaltende Wirkung der concentrirten Ameisensäure zurückgeführt werden konnte, wurde das Chlorid mit Wasser unter Kühlung stehen gelassen, allein mit gleichem Resultat. Besonders schön tritt die Erscheinung hervor, wenn die ätherische Lösung über Wasser geschichtet wird. Binnen etwa 12 Stunden hat sich die ganze Menge des in Aether unlöslichen Bromcamphersäureanhydrides in ziemlich grossen Krystallen ausgeschieden; die ätherische Schicht enthält nunmehr nur das schmierige Nebenproduct. Versuche zur Darstellung des entsprechenden Chlorcamphersäureanhydrides durch Chlorirung des Säurechlorides stehen noch aus, werden aber noch ausgeführt.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die Bromcamphersäure in freiem Zustande gar nicht existirt; sie zeigt das den Pyrocinchonsäuren ähnliche Verhalten, dass sie auch in Gegenwart von Wasser spontan in das Anhydrid übergeht. Dieses scheint mir, nachdem die chemische Zusammengehörigkeit des Bromcamphersäureanhydrides mit der Camphersäure nachgewiesen, für die oben angewandte Tetramethylenformel der letzteren zu sprechen, denn zwischen Pyrocinchonsäure als Dimethylmalonsäure und einer an den α-Kohlenstoffatomen alkylirten Tetramethylen-o-dicarbonsäure ist eine structurelle Aehnlichkeit, die sich auch in dem chemischen Verhalten abspiegeln muss, nicht zu verkennen. In der Camphersäure selbst tritt die Uebereinstimmung des Verhaltens nicht so prägnant auf wie in ihrem bromirten Derivate.

Auch die Camphersäure spaltet indess, wie bekannt, ziemlich leicht Wasser ab, und das gebildete Anhydrid zeichnet sich durch grosse Beständigkeit gegen Wasser aus, wie besonders in diesem Sinne angestellte Versuche gelehrt haben. 10 g des Anhydrides gingen erst nach sechsstündigem Kochen vollständig in die Säure über. Bei kurzem Kochen ist die Einwirkung eine minimale; das Anhydrid löst sich, obwohl schwierig, auf und fällt beim Erkalten wieder unver-

ändert in stark glänzenden, platten Prismen aus. Es lässt sich demnach aus Wasser umkrystallisiren.

Dieses Ergebniss lässt sich für die Configurationsbestimmung der isomeren Camphersäuren verwerthen. Unter Zugrundelegung der nach den neuesten Untersuchungen sehr wahrscheinlichen Tetramethylendicarbonsäure-Formel



für die Camphersäure lässt sich voraussehen, dass sie in sechs verschiedenen Modificationen auftreten kann, nämlich in je zwei entgegengesetzt optisch activen und paarweise gleich stark drehenden, von denen das eine Paar ein stärkeres Drehungsvermögen (+ A + B resp. — A — B) durch Zusammenwirken der beiden asymmetrischen Gruppen besitzt, während es bei den zwei anderen theilweise compensirt ist (+ A — B resp. — A + B); diese vier Modificationen setzen sich noch paarweise zu zwei optisch inactiven, racemischen Formen zusammen. Da die gegenseitige Lage der vier asymmetrischen Gruppen durch den Tetramethylenring in einer bestimmten Lage fixirt sind, fällt die optische Isomerie theilweise mit der im Camphersäuremolekül vorhandenen geometrischen Isomerie zusammen. Nach v. Baeyer treten die symmetrisch disubstituirten Polymethylene, also auch Camphersäure in zwei stereoisomeren Formen, die mit »Cis-« und »Cistrans-« bezeichnet werden, auf. Da nun die verschiedenartige optische Isomerie von einer gewissen Anordnung der asymmetrisch gebundenen Gruppen abhängt, lässt sich auch voraussagen, welche optischen Modificationen die Cis-Form, welche die Cistrans-Form darstellen.

Werden die zwei dem Tetramethylenringe zugehörigen Affinitäten der beiden in dem Moleküle der Camphersäure befindlichen asymmetrischen Kohlenstoffatome (siehe obige Formel), mit *a*, die Carboxyle mit *b*, die Alkyle (Propyl und Methyl) mit resp. *c* und *c'* bezeichnet und die Substituenten vom Tetramethylenringe ab in der Richtung des Uhrzeigers gezählt, so werden die möglichen Modificationen in folgender Weise unterschieden:

1. $abc - ac'b$; stärker optisch activ; Citrans-Form.
2. $abc - abc'$; » » » ; » » .
3. Racemische Combination der beiden Obigen; optisch inactiv.
4. $abc - abc'$; schwächer optisch activ; Cis-Form.
5. $acb - ac'b$; » » » ; » » .
6. Racemische Combination der beiden Obigen; optisch inactiv.

1. und 2. resp. 4. und 5. stellen Spiegelbilder zu einander dar.

Die Formen 4. und 5. entsprechen unter den Weinsäuren der Mesosäure; die Ungleichheit der Alkyle in der Camphersäure bedingt aber nicht eine völlige optische Compensation der drehenden Systeme, die Mesoform tritt hier in zwei Modificationen auf, und auch diese Modificationen müssen eine optische Activität besitzen, wie schon oben hervorgehoben.

Was nun die Einreihung der bisher bekannten Camphersäuren unter die oben angegebenen Formen betrifft, so lässt sich vorläufig nichts Bestimmtes aussagen, dazu wird eine eben dahinstrebende Untersuchung des Materials und eine Revision der früheren Angaben nöthig sein. Die oben dargethane Beständigkeit des Anhydrides der gewöhnlichen Camphersäure und die Nichtexistenz der daraus derivirenden Bromcamphersäure lässt sie vorläufig als eine Cis-Form hervortreten. Darnach wäre auch die entsprechende Links-Camphersäure von Chautard[1]), weil sie nach demselben Autor[2]) durch Zusammenmischen mit Rechts-Camphersäure die inactive (racemische) Paracamphersäure giebt, als die zugehörige zweite Cis-Form aufzufassen. Gemäss den obigen Darlegungen kämen diesen drei Formen die Configurationen 3 resp. 4 und 5 zu. Aus der nicht einheitlichen sogen. Mesocamphersäure von Wreden hat Friedel[3]) unlängst eine neue Modification, die Iso-Camphersäure, welche stark linksdrehend ist, einen niedrigeren Schmelzpunkt (172.5°) besitzt und ein eigenes Anhydrid (Schmp. 221°) giebt, abgeschieden. Schliesslich ist noch die inactive Camphersäure von Armstrong und Tilden[4]), aus inactivem, festem Campher bekannt; sie zeichnet sich nach den Angaben ihrer Entdecker durch den höheren Schmelzpunkt (202°) und die Bildung eines Anhydrides (Schmp. 223°) aus. Ob diese Modificationen die der Theorie entsprechenden Eigenschaften zeigen werden, wird ihre erneute Untersuchung lehren. Gegenwärtig bin ich mit der genaueren Untersuchung der bei der Reduction des Bromcamphersäureanhydrides entstehenden Säuren, beschäftigt; speciell soll ihre Trennung vermittelst Acetylchlorid versucht werden.

Die Einwirkung von Brom auf das Camphersäurechlorid kann zur Darstellung des Bromanhydrides dienen, da ich gefunden habe, dass die Reaction auch beim Arbeiten in offenem Gefässe vor sich geht. Zu dem Ende wird die Mischung von Camphersäure mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) in einer untubulirten Retorte im Wasserbade 2 bis 3 Stunden erhitzt, bis das feste Phosphorchlorid vollständig zersetzt wird, 3 At. Brom hinzugefügt und weiter, anfangs vorsichtig, unter Rückfluss erhitzt, solange noch Bromwasserstoff entweicht, was

[1]) Jahresber. 1863, 556. [2]) Ann. d. Chem. 127, 121.
[3]) Diese Berichte 22, Ref. 403. [4]) Diese Berichte 12, 1756.

eine Zeit von 10 — 12 Stunden in Anspruch nimmt. Das gelbliche Reactionsproduct wird, wie oben angegeben, in Eiswasser gegossen, das bromirte Chlorid in wenig Aether aufgenommen und die Lösung mit Wasser stehen gelassen, bis das Anhydrid abgeschieden worden ist. Indess will ich bemerken, dass die Ausbeute hier keineswegs theoretisch ist; sie steigt höchstens auf etwas mehr als 50 pCt. derselben. Auch wurde mehrmals die genau ausgearbeitete Methode von Reyher[1]) angewandt, nach welcher die Camphersäure in Gegenwart von Phosphortribromid in offenem Gefässe bromirt wird, weshalb sie auch die Bearbeitung beliebiger Mengen zulässt. Auch hier steigt indess die Ausbeute selten über 50 pCt. der theoretischen. Die von Rupe und Maull in ihrer citirten Mittheilung angewandte Darstellungsweise beruht, wie ersichtlich, auf denselben Principien, wie die ältere Reyher'sche.

Wie Rupe und Maull war ich auch darauf bedacht, die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromcamphersäureanhydrid zu bewirken, um zu einer ungesättigten Säure (resp. deren Anhydrid) zu gelangen, deren Oxydation vielleicht weitere Schlüsse betreffend der Constitution der Camphersäuren geben würde. Da ich dieses nunmehr reservirte Feld nicht weiter betreten werde, mögen meine Erfahrungen hier kurz angeführt werden. Als Reagentien wurden alkoholisches Kali, Anilin, Chinolin, Kaliumacetat in Eisessiglösung und trocknes Kaliumacetat angewandt, aber in keinem Falle trat die gewünschte Reaction ein. Alkoholisches Kali führt das Bromcamphersäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur, fast momentan beim Kochen, in Camphansäure (Schmp. 200 — 201°) über. Mit Anilin entsteht schon im Wasserbade das von Rupe und Maull erhaltene Phenylamidocamphersäureanhydrid, dessen Schmelzpunkt ich zu 125° gefunden habe. Chinolin wirkt, wenigstens beim kürzeren Kochen, gar nicht ein. Kaliumacetat bildet in essigsaurer Lösung beim 2—3 stündigem Kochen ebenfalls Camphansäure, eine Reaction, welche vielleicht, wegen der quantitativen Ausbeute und der Reinheit des Productes zur Darstellung dieser Verbindung Anwendung finden kann. Beim Schmelzen des Bromcamphersäureanhydrides mit trocknem Kaliumacetat im Oelbade, wobei die Einwirkung schon bei ziemlich niedriger Temperatur vor sich geht, tritt eine eigenthümliche Umsetzung ein. Es destillirt Essigsäureanhydrid über und Kaliumcamphanat nebst Bromkalium und etwas eines dunklen Oeles bleibt zurück. Die Reaction kann durch die folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$C_8H_{13}Br(CO)_2O + 2\,C_2H_3O.OK = (C_2H_3O)_2O + C_9H_{13}O_2.COOK + KBr.$$

[1]) Inaug.-Diss. S. 21 ff.

308. B. Fischer und B. Grützner: Zur Kenntniss der homologen Phenole.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Reihe der homologen Phenole mit einer Fettseitenkette zeigt noch manche Lücke. Allerdings hat A. Liebmann[1]) vor mehreren Jahren gezeigt, dass es gelingt, durch Condensation von Phenol und gewissen Alkohlen mit Hülfe von Chlorzink ziemlich glatt zu homologen Phenolen zu gelangen, indessen blieben seine Mittheilungen auf das Isobutylphenol und das Isoamylphenol beschränkt.

Seit etwa 5 Jahren ist nun ein früher nur schwierig zu beschaffender Alkohol, das »Dimethyläthylcarbinol« oder »Amylenhydrat« im Zustande vollkommener Reinheit im Handel zu haben (von C. A. F. Kahlbaum-Berlin dargestellt). Unsere Versuche, von diesem tertiären Amylalkohol ausgehend nach dem von Liebmann angegebenen Verfahren das »tertiäre Amylphenol« darzustellen, haben ein günstiges Resultat ergeben.

Tertiäres Amylphenol, $C_6H_4 . OH (C . CH_3 . CH_3 . C_2H_5)$.

Zur Darstellung wurden 100 Th. Phenol in 90 Th. tertiärem Amylalkohol gelöst und unter Zusatz von 240 Th. geschmolzenem Chlorzink am Rückflusskühler im Paraffinbade auf 180° C. erhitzt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute empfiehlt es sich, nicht zu allmählich mit dem Erhitzen vorzugehen. Nach beendigter Reaction scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere eine concentrirte Chlorzinklösung darstellt. Man versetzt mit Wasser, hebt nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Krystallkuchen ab und löst ihn nach öfterem Abwaschen mit Wasser in Natronlauge. Diese alkalische Lösung wird nunmehr der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Man erhält hierbei im Destillat ein angenehm aromatisch riechendes Oel, welches noch nicht näher untersucht worden ist, voraussichtlich aber aus ätherartigen Verbindungen besteht. Aus der im Destillationsrückstand hinterbleibenden alkalischen Lösung scheidet man das Phenol durch Zusatz von Salzsäure ab. Die nach dem Erkalten resultirende Krystallmasse wird mit Wasser gewaschen und schliesslich der Destillation unterworfen. Man erhält so etwa 65 pCt. der theoretischen Ausbeute von dem erwarteten Amylphenol.

Dasselbe ist noch nicht völlig rein. Zur Reindarstellung empfiehlt es sich, die Verbindung aus heissem Petroleumäther umzukrystallisiren. Beim Erkalten scheidet es sich in Form langer, verfilzter, glänzend weisser Krystallnadeln aus. Ueberlässt man die Mutterlaugen

[1]) Diese Berichte 14, 1842; 15, 150.

der freiwilligen Verdunstung, so lassen sich spiessige Krystalle bis zu 10 cm Länge gewinnen.

In reinem Zustande schmilzt das tertiäre Amylphenol bei 93—94° C. und siedet (Thermometer ganz in Dampf!) bei 265—267° C. Es ist in Wasser ausserordentlich wenig löslich, dagegen mit Wasserdämpfen flüchtig; in Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Der besonders beim Erwärmen zu Tage tretende Geruch ist angenehm weihrauch- und thymolartig. Durch Eisenchlorid wird weder die wässrige noch die alkoholische Lösung gefärbt. Die Analyse ergab nachfolgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O$.

Procente: C 80.49, H 9.75.

Gef. » » 80.26, 80.31, 80.70, » 10.13, 9.98, 9.96.

Diese Zahlen, sowie die Darstellung der nachfolgenden Derivate beweisen, dass in der That ein Phenol der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O$ vorliegt.

Amylphenol-Natrium, $C_{11}H_{15}.ONa$. Dieses Salz bildet sich leicht, wenn man das Phenol in 10procentiger Natronlauge unter Erwärmen löst. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Magma reinweisser, schuppenförmiger Krystalle.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}ONa$.

Procente: Na 12.36.

Gef. » » 10.07, 11.84, 8.20.

Dieses Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, durch Einwirkung von viel Wasser scheint es zum Theil zersetzt zu werden. Aus der Luft zieht es ungemein leicht Kohlensäure an. Auf diese Complicationen dürften die Differenzen bei den Bestimmungen III und I zurückzuführen sein.

Aus einer stark verdünnten Lösung wurde einmal zufällig ein Natriumsalz in derben prismatischen Krystallen erhalten, welche sich nicht klar in Wasser lösten. Gefunden wurden in diesem Salze 7.72 pCt. Na. Es ist daher nicht unmöglich, dass eine Verbindung $C_{11}H_{15}ONa.C_{11}H_{16}O$ vorliegt, für welche sich 6.57 pCt. Na berechnen.

Acetylamylphenol, $C_6H_4.C_5H_{11}.OC_2H_3O$, entsteht durch mehrstündiges Kochen des Phenols mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, später mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, schliesslich destillirt. Ein klares, farbloses Oel, welches bei 264—266° siedet und einen schwach wanzenartigen Geruch besitzt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}O_2$.

Procente: C 75.72, H 8.73.

Gef. » » 75.58, 75.64, » 8.91, 8.82.

Mit Rücksicht darauf, dass der Siedepunkt der Acetylverbindung demjenigen des Phenols sehr nahe liegt, wurde dieselbe starken Kältemischungen ausgesetzt. Indessen trat keine Abscheidung einer krystallisirten Verbindung ein; selbst in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether erstarrte das Acetylproduct nicht krystallinisch, sondern es wurde nur gelatinös. Durch Natronlauge wird die Acetylverbindung übrigens schon in der Kälte leicht zerlegt. Mit Rücksicht darauf wurde versucht, den Essigsäuregehalt der Verbindung durch Verseifen mit Normal-Kalilauge zu bestimmen.

Analyse: Ber. für $C_9H_4O_2$.

Procente: 29.12.
Gef. » 29.33.

Mithin kann es einem Zweifel nicht unterliegen, dass wir die gesuchte Acetylverbindung unter den Händen hatten, und zwar — nach dem übereinstimmenden Ergebniss mehrerer Darstellungen — in analysenreinem Zustande.

Amylanisol, $C_6H_4 . C_5H_{11} . OCH_3$. Der Methyläther des Amylphenols wurde in der üblichen Weise dargestellt durch Erhitzen von Amylphenol mit berechneten Mengen Kalihydrat und einem Ueberschuss von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr bei 100°. Das Reactionsproduct wurde mit Natriumsulfit entfärbt, alsdann mit Wasserdampf destillirt. Zur Trennung von unverändertem Phenol wurde das übergegangene Oel wiederholt mit dünner Natronlauge geschüttelt, alsdann mit Wasser gewaschen und destillirt. In reinem Zustande bildet das Amylanisol ein schwach anisolartig riechendes Oel, welches bei 240—241° siedet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O$.

Procente: C 80.9, H 10.1.
Gef. » » 80.42, 80.57, 80.71, » 10.26, 10.32, 10.27.

Auch dieser Aether wird durch concentrirte Natronlauge leicht wieder in seine Bestandtheile zerlegt.

Es wurde nun versucht, zu entscheiden, in welcher Stellung die eingetretene Amylgruppe, C_5H_{11}, vorhanden ist. Wahrscheinlich ist es ja, dass sich dieselbe, nach Analogie des Isobutyl- und Isoamylphenols, in der Para-Stellung befindet. Indessen könnte der Beweis hierfür zunächst nur durch ein Studium der Oxydationsproducte erbracht werden.

Die Versuche, das freie Phenol zu oxydiren, schlugen, wie vorauszusehen, fehl. Dasselbe wurde zwar in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat sehr schnell oxydirt, aber die Oxydationsproducte liessen sich bisher nicht in krystallisirtem Zustande gewinnen. — Das Amylanisol dagegen erwies sich bisher als eine gegen Oxydationsmittel ausserordentlich resistente Verbindung.

Wir gedenken die Untersuchung des tertiären Amylphenols weiter fortzusetzen und die Einführung der tertiären Amylgruppe auch bei anderen Phenolen bezw. deren Derivaten zu versuchen.

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Breslau.

Pharmaceutisches Institut der Universität Breslau.

309. H. Kiliani und H. Sanda: Ueber die Zersetzung der Galactose durch Kalkhydrat.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Der eigenthümliche Umwandlungsprocess, welchen die Glycosen unter dem Einflusse von ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden schon bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, ist trotz zahlreicher Untersuchungen immer noch nicht genügend aufgeklärt. Denn dass die als Glucinsäure, Melassinsäure, Saccharinsäure u. s. w. beschriebenen Substanzen nach unseren heutigen Begriffen keine chemischen Individuen vorstellen, dürfte wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, und so bleiben denn als bestimmt charakterisirte Producte jenes Processes nur die Milchsäure und die verschiedenen Saccharine übrig. Die Ausbeute an letzteren beträgt aber im günstigsten Falle (beim Isosaccharin) nur 14 pCt. des Ausgangsmaterials, ist jedoch zumeist weit geringer; da ferner das Maximum der Milchsäurebildung von Nencki und Sieber[1]) zu 41 pCt. des betreffenden Zuckers ermittelt wurde, kann man behaupten, dass selbst im günstigsten Falle nur 50 pCt. der Zersetzungsproducte ihrer Natur nach erkannt wurden und dass in Folge dessen immer noch zu erforschen bleibt, was aus der übrigen Hälfte des Zuckers wird.

Wir haben nun versucht, diese Lücke wenigstens für eine Zuckerart, die Galactose, auszufüllen. Die gestellte Aufgabe konnte zwar wegen der grossen Schwierigkeit, krystallisirende Producte zu gewinnen, nicht im vollem Umfange gelöst werden; immerhin wurden aber zwei bemerkenswerthe Resultate erhalten, indem es einerseits gelang, eine Darstellungsmethode für das Metasaccharin aufzufinden, andererseits aber, indem die Isolirung eines bisher unbekannten Saccharins glückte.

Darstellung von Metasaccharin.

Die Metasaccharinsäure konnte bisher nur aus dem Milchzucker gewonnen werden. Nach Kiliani[2]) erhält man aus 1 kg Milchzucker regelmässig 30 g (3 pCt.) metasaccharinsaures Calcium. Nach

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 24, 498. [2]) Diese Berichte 16, 2629.

Beobachtungen von Wehmer und Tollens[1]) soll aber selbst diese minimale Ausbeute nicht immer sicher zu bekommen sein. Die Gewinnung von immer grösseren Mengen von Metasaccharin macht nun nicht die geringste Schwierigkeit, wenn man den Milchzucker durch Galactose ersetzt und in folgender Weise verfährt.

Eine Lösung von 1 Theil Galactose in 10 Theilen Wasser wird mit 0.5 Theilen frisch bereiteten Kalkhydrats vermischt und in einer gut verschlossenen Flasche, deren Stopfen zweckmässig durch Uebergiessen mit Paraffin abgedichtet wird, vier Wochen stehen gelassen. Am ersten Tage ist fleissig umzuschütteln, damit sich die Lösung möglichst mit Kalk sättigt. Dieselbe gerinnt dann bald vollständig zu einer gelblichweissen Gallerte; letztere wird mehr und mehr gelb bezw. roth, verflüssigt sich gleichzeitig und ist nach einigen Tagen ganz verschwunden. Unter Abscheidung einer voluminösen Masse von basischen Kalksalzen wird die Lösung nun fortwährend dunkler. Beim Oeffnen der Flasche nach vier Wochen macht sich ein starkes Vacuum bemerkbar; es ist also, wie dies auch schon früher anderweitig beobachtet wurde, der Sauerstoff der mit eingeschlossenen Luft absorbirt worden. Man filtrirt, wäscht den schleimigen Niederschlag mit möglichst wenig Wasser aus und erhitzt Filtrat und Waschwasser in einer Schale über freiem Feuer unter beständigem Umrühren und zeitweisem Ersatz des verdampften Wassers drei Stunden zum Kochen. Durch die bei dieser Operation eintretende erneute Abscheidung einer grossen Menge von basischen Kalksalzen erfährt die Lösung eine wesentliche Reinigung. Sie wird dann mit Kohlensäure gesättigt, wieder erhitzt, vom kohlensauren Kalk abfiltrirt und soweit eingedampft, dass ihr Gewicht nunmehr doppelt so gross ist, als jenes der angewandten Galactose. Nach dem Erkalten fügt man, wenn möglich, eine Spur von krystallisirtem, metasaccharinsaurem Calcium hinzu und lässt im kalten Raum etwa 10 Tage stehen. Die während dieser Zeit sich bildende Kruste von metasaccharinsaurem Kalk wird in üblicher Weise isolirt; ihr Gewicht beträgt 14 pCt. des der Zersetzung unterworfenen Zuckers.

Durch besondere Versuche wurde noch festgestellt, dass beim directen Kochen der Galactoselösung mit Kalk das Metasaccharin entweder gar nicht oder in verschwindend geringer Menge entsteht.

In Uebereinstimmung mit einer Angabe von Casinier[2]) beobachteten wir ferner beim Eindampfen der Kalksalzlösung niemals die geringste Ausscheidung von isosaccharinsaurem Calcium. Letzteres ist also nur aus Milchzucker zu erhalten.

---

[1]) Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate S. 295.

[2]) Moniteur scientifique 1882, 521.

Nachweis eines neuen Saccharins in den Mutterlaugen des metasaccharinsauren Kalkes.

Aus den Mutterlaugen des in oben beschriebener Weise gewonnenen metasaccharinsauren Kalkes wurde der Kalk durch Oxalsäure genau ausgefällt und hierauf die Milchsäure durch 40 maliges Ausschütteln des stark concentrirten Säuregemisches mit Aether entfernt. Der hierbei verbleibende in Aether unlösliche Säuresyrup bildete das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche.

Zunächst hofften wir durch Sättigung der Säuren mit organischen Basen, wie Chinolin, Chinaldin, Pyridin, Strychnin, Chinin krystallisirte Salze gewinnen zu können. Aber nur mittels Chinin wurde eine Krystallisation erzielt, welche scheinbar sogar recht ergiebig, in Wirklichkeit aber äusserst voluminös war und in Folge dessen beim Umkrystallisiren auf eine verschwindend kleine Quantität zusammenschrumpfte, sodass sich eine genaue Untersuchung als undurchführbar erwies.

Bei vollständiger Neutralisation der Säuren mit Baryum-, Zink-, Blei- oder Cadmiumcarbonat entstehen lediglich ganz amorphe Salze.

Als jedoch von einer Probe des Säuregemisches nur $^1/_3$ derselben durch Kochen mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und die erhaltene Lösung nach Zusatz der übrigen $^2/_3$ und nach vorsichtiger Sättigung mit Alkohol im verschlossenen Kolben stehen gelassen wurde, bildeten sich im Verlaufe von mehreren Monaten hübsche, weisse Krystallwarzen. Nun wurde die Hauptportion des Säuresyrups ebenso behandelt und die wässrig-alkoholische Lösung des Barytsalzes mit einer Spur obiger Krystalle versetzt. Hierdurch sowie durch fleissiges Reiben der Gefässwände konnte jetzt schon in 10—12 Tagen eine ziemlich beträchtliche Krystallisation erzielt werden; die Mutterlauge lieferte nach weiterer Sättigung mit Alkohol nochmals eine gleichartige Ausscheidung, sodass im Ganzen aus 500 g Galactose 48 g lufttrockenes Rohproduct erhalten wurden.

Dasselbe wird am besten durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser gereinigt. Es scheidet sich dann in sehr kleinen, meist zu Warzen vereinigten Nadeln bezw. feinen Prismen ab, welche Krystallwasser enthalten und dieses im Vacuum nur äusserst schwer vollständig verlieren. Eine directe Bestimmung des Wassers bei 100° C. ist aber deshalb nicht möglich, weil das Salz schon bei 86—87° C. erweicht. Das Aussehen des gereinigten Salzes sowie die Resultate der Analyse liessen anfangs nicht den mindesten Zweifel darüber aufkommen, dass eine völlig einheitliche Substanz und zwar das Baryumsalz einer Saccharinsäure vorlag.

Analyse: Ber. für $(C_6H_{11}O_6)_2Ba + 4\,H_2O$.

Procente: C 25.39, H 5.29, Ba 24.15, H_2O 12.69.

Gef. » » 25.30, » 5.44, » 23.88, » [1]) 11.64.

Das Baryumsalz der von Peligot entdeckten Saccharinsäure krystallisirt nach Scheibler[2]) nicht und an Isosaccharinsäure war nach den oben mitgetheilten Erfahrungen nicht zu denken. Dagegen musste das bisher nicht beschriebene metasaccharinsaure Baryum dargestellt und mit unserem Salze verglichen werden.

Thatsächlich ergab sich nun völlige Uebereinstimmung in dem Aussehen, dem Schmelzpunkte und der Zusammensetzung der beiden Salze. Auch das aus reinem Metasaccharin gewonnene Baryumsalz krystallisirt in feinen Prismen bezw. Nadeln mit 4 Mol. Wasser, ist in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem und erweicht bei 85° C. Als wir aber das oben beschriebene, aus den Zersetzungsproducten der Galactose gewonnene Baryumsalz durch Schwefelsäure zerlegten und die zum Syrup verdampfte Lösung der Säure bezw. des zu erwartenden Lactons zum Krystallisiren veranlassen wollten, entstand erst nach anhaltendem, kräftigem Umrühren eine ganz schwache Krystallausscheidung, welche beim Kochen des Syrups mit absolutem Alkohol verschwand, beim Erkalten aber in schönerer Form wieder zum Vorschein kam. Dieselbe bestand allerdings aus reinem Metasaccharin, aber die Mutterlauge davon, welche die überwiegende Menge Säure bezw. Lacton enthalten musste, zeigte nicht mehr die geringste Neigung, zu krystallisiren, und deshalb musste man schliessen, dass jenes erste Baryumsalz ein Gemenge war von metasaccharinsaurem Baryum mit dem Barytsalze einer anderen, bisher unbekannter Saccharinsäure. Die weitere Untersuchung hat dies völlig bestätigt.

Verwandelt man nämlich den obigen, nicht mehr direct krystallisirbaren Säuresyrup in das Kalksalz, sättigt dessen mässig verdünnte wässrige Lösung mit Alkohol, fügt ein Körnchen metasaccharinsauren Kalks hinzu und lässt im verschlossenen Kolben unter fleissigem Umschütteln einige Wochen stehen, so scheidet sich der Rest der Metasaccharinsäure vollständig in Form des krystallisirten Kalksalzes ab.

Das Filtrat hiervon, welches noch sehr viel Kalk enthält, liefert keine Krystallisation mehr, ebenso wenig wie die aus diesem Kalksalz gewonnene Säure bezw. deren Lacton. Wohl aber lässt sich aus dieser Säure mit Leichtigkeit ein Baryumsalz gewinnen, welches wieder alle Eigenschaften des ursprünglichen Barytsalzes und vor allem die gleiche Zusammensetzung zeigt.

---

[1]) Verlust im Vacuum über Schwefelsäure. [2]) Diese Berichte 13, 2215.

Analyse: Ber. für $(C_6H_{11}O_6)_2Ba + 4\,H_2O$.

Procente: C 25.39, H 5.29, Ba 24.15.

Gef. » » 25.29, » 5.42, » 24.29.

Demnach liegt hier zum ersten Male eine Saccharinsäure vor, welche kein krystallisirtes Lacton liefert. Sie soll Parasaccharinsäure heissen.

Ihr Baryumsalz unterscheidet sich merkwürdigerweise in nichts von jenem der Metasaccharinsäure.

Ferner scheint auch das Drehungsvermögen der beiden Saccharine annähernd dasselbe zu sein. Denn als eine unter möglichst gleichen Bedingungen hergestellte, mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung des metasaccharinsauren Baryums einerseits und des parasaccharinsauren Salzes andererseits polarisirt wurde, ergab sich, auf das Lacton berechnet, im ersten Falle $[\alpha]_D = -27.7$, im zweiten Falle $[\alpha]_D = -26.1^0$.

Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich jedoch bei den Kalksalzen. Jenes der Metasaccharinsäure krystallisirt bekanntlich sehr leicht, das Salz der Parasaccharinsäure entweder gar nicht oder jedenfalls nur äusserst schwer.

Ebenso wenig vermochte man ein krystallisirtes Parasaccharinsäurephenylhydrazid zu erhalten, während sich aus der Metasaccharinsäure eine krystallisirte Verbindung allerdings von abnormer Zusammensetzung in folgender Weise gewinnen lässt:

Man erhitzt nach der allgemeinen Vorschrift von E. Fischer und Passmore[1]) Metasaccharin mit essigsaurem Phenylhydrazin, dampft ein und löst den syrupösen Rückstand in möglichst wenig heissem absoluten Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich dünne, noch gelblich gefärbte Blättchen ab; sie werden durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol nahezu reinweiss und schmelzen dann beim raschen Erhitzen zwischen 100° und 105° C. unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O_6N_2 + H_2O$.

Procente: C 50.35, H 6.99, N 9.79.

Gef. » » 50.58, » 7.20, » 10.02.

Nach der Analyse könnte die Substanz auch das Phenylhydrazinsalz der Metasaccarinsäure sein. Dieselbe giebt jedoch deutlich die Bülow'sche Reaction.

Einige Beiträge zur Kenntniss der Constitution der Parasaccharinsäure.

Kocht man den durch Aufbewahren im Vacuum möglichst ausgetrockneten Syrup, welchen man durch Zersetzung von reinem parasaccharinsaurem Baryum mittels Schwefelsäure und Eindampfen

[1]) Diese Berichte 22, 2728.

der sauren Lösung erhält, unter den bekannten Bedingungen mit Jodwasserstoff, so entsteht ein Caprolacton, welches nach entsprechender Reinigung constant bei 217.5° C. (corrig.) siedet. Annähernd den gleichen Siedepunkt (215° C.) beobachtete Chaularoff[1]) bei dem α-Aethylbutyrolacton. Nach der gleichen Quelle zeichnet sich dieses Lacton vor seinen Isomeren dadurch aus, dass das entsprechende Baryumsalz aus absolut alkoholischer Lösung leicht krystallisirt. Ganz ebenso verhält sich aber auch das aus Parasaccharin dargestellte Lacton. Das betreffende Baryumsalz krystallisirte beim Erkalten der heiss gesättigten absolut-alkoholischen Lösung sehr rasch in hübschen, zu Warzen vereinigten Blättchen bezw. dünnen Prismen.

Die Parasaccharinsäure muss also die gleiche Kohlenstoffkette enthalten wie das α-Aethylbutyrolacton, und es kann ihr, wenn man vorläufig von Stereoisomerie absieht, nur eine der folgenden drei Constitutionsformeln zukommen:

I. $CH_3 \cdot CHOH \cdot COH(COOH) \cdot CH_2OH \cdot CHOH$

II. $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2OH \cdot CHOH$

III. $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COH(COOH) \cdot CH_2OH \cdot CHOH$

Ob Formel I. richtig ist oder nicht, liess sich leicht ermitteln durch Erhitzen der Parasaccharinsäure mit Silberoxyd[2]). Der Versuch hat ergeben, dass hierbei keine Spur von Essigsäure entsteht, sondern nur Kohlensäure und Glycolsäure neben geringen Mengen einer Säure, welche ein Zwischenproduct zwischen Parasaccharinsäure und Glycolsäure zu sein scheint; ihr Kalksalz krystallisirt gut in farblosen Täfelchen, wurde aber bisher nur in minimaler Menge gewonnen.

Demnach bleibt nur die Wahl zwischen den Formeln II. und III., d. h. die Parasaccharinsäure ist entweder 1, 2, 4, 5-Pentanol, 3-Säure oder 1, 3, 4, 5-Pentanol, 3-Säure. Welche von diesen beiden Formeln die zutreffende ist, werden spätere Versuche zu entscheiden haben.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen berechtigen zu der Vermuthung, dass unter den Zersetzungsproducten der Glycosen durch Aetzkalk noch mancher andere interessante Körper aufzufinden sein dürfte, um so mehr als bei jedem einzelnen Zucker wieder zweierlei Producte zu erwarten sind, je nachdem man den Aetzkalk unter Abschluss oder unter reichlicher Zufuhr von Sauerstoff zur Wirkung gelangen lässt. Die von uns benutzte Methode der par-

[1]) Ann. d. Chem. 226, 338.

[2]) Vergl. Kiliani, diese Berichte 15, 701.

tiellen Sättigung des Säuregemisches mit Basen wird voraussichtlich für die Erforschung dieses Gebietes im Allgemeinen gute Dienste leisten.

Die Details obiger Untersuchung sind in der Dissertation von H. Sanda (München 1893) niedergelegt.

310. Otto Fischer und Eduard Hepp: Notiz über die Beziehungen der Safranine und Induline.

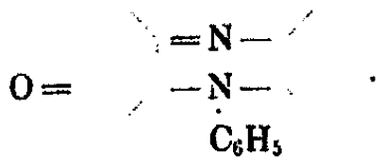
(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wie wir vor Kurzem (diese Berichte 26, 1194) mittheilten, haben wir die Mauveïne als sym. Induline erkannt, während man bisher diese Mauveïnfarbstoffe den Safraninen angereiht hat. Da die Mauveïne durch Phenyliren der Safranine entstanden gedacht werden können, so musste nothwendigerweise das Studium der Einwirkung von Anilin auf die einfachsten Safranine in Angriff genommen werden. Man weiss nun schon lange, dass beim höheren Erhitzen der Safraninsalze mit Anilin indulinartige blaue Farbstoffe entstehen, jedoch ist noch keine etwaige Identificirung derselben mit bekannten Indulinen der Amidoazobenzolschmelze bekannt geworden. Diese Lücke haben wir inzwischen ausgefüllt.

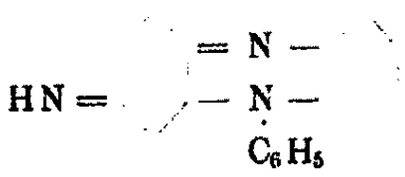
Um die Sachlage nicht unnöthiger Weise zu compliciren, sind wir von dem einfachsten Safranin[1]), $C_{18}H_{14}N_3Cl$, welches aus Phenosafranin durch Entamidiren entsteht, ausgegangen. Das schön krystallisirende salzsaure Salz lässt sich direct durch Diazotiren des Phenosafranins in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure gewinnen. Wir nennen den Körper Aposafranin. Erwärmt man dieses Salz mit etwa dem $2^1/_2$fachen Gewicht Anilin auf dem Wasserbade, so bemerkt man nach einiger Zeit, dass eine Veränderung eintritt. Eine Probe der Schmelze löst sich nämlich in conc. Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe, das ursprüngliche Product dagegen grünbraun. Nach etwa 3 Stunden ist die Reaction beendigt; die Masse wird mit Benzol ausgekocht, wodurch eine kleine Menge Phenylindulin (Schmp. 231°) ausgezogen wird. Zurück bleibt ein grünlich schimmerndes krystallinisches Pulver, welches hauptsächlich aus dem salzsauren Salz des Indulins $C_{18}H_{13}N_3$ besteht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure wurde dieses Salz in schönen grünglänzenden Prismen gewonnen. Es löst sich in

[1]) R. Nietzki und R. Otto diese Berichte 21, 1590.

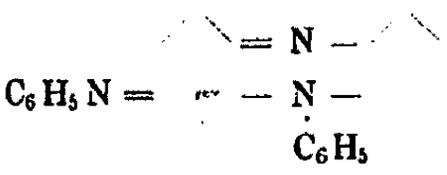
conc. wie in verd. Mineralsäuren rothviolet, in Essigsäure und Wasser dagegen gelbstichiger, ungefähr wie das von uns beschriebene Benzolindon



Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck wurde das früher beschriebene Benzolindonhydrat [1]) erhalten. Nach diesen Eigenschaften scheint es sicher zu sein, dass wir in diesem Körper das einfachste Indulin



in Händen haben, zumal da dasselbe durch höheres Erhitzen mit Anilin fast glatt in Phenylindulin



übergeht.

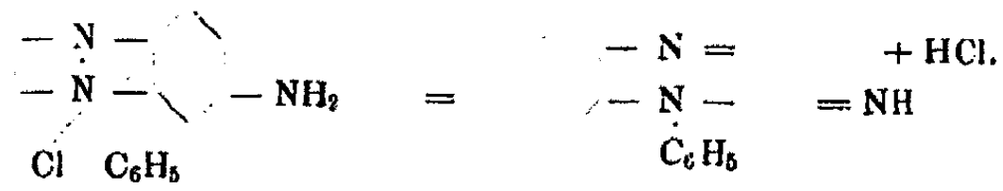
Erhitzt man z. B. 3 g salzsaures Salz des Indulins $C_{18}H_{13}N_3$ mit 9 g Anilin im Oelbade auf 140—150°, bis die Schmelze in conc. Schwefelsäure sich rein blau löst, was nach etwa einer Stunde erreicht ist, so geht beim Auskochen mit Benzol neben Anilin das schwach basische Phenylindulin in die Benzollösung, während geringe Mengen höher phenylirter Substanzen als salzsaure Salze zurückbleiben. Die braungelbe Benzollösung wurde solange mit Wasserdampf behandelt, bis Benzol und Anilin abgetrieben waren; der Rückstand, in Benzol-Methylalkohol gelöst, schied bei geeigneter Concentration prächtige Krystalle des Phenylindulins (Schmp. 231°) ab. Aus den angewendeten 3 g wurden 2 g der reinen Phenylindulinbase gewonnen. Da dieses Phenylindulin sich in jeder Beziehung als identisch erwies mit dem von uns früher aus Azophenin, sowie aus dem Amidophenylindulin (Ann. d. Chem. 262) der Amidoazobenzolschmelze erhaltenen Phenylindulin, so ist hierdurch in der That der Nachweis gebracht, dass Safranine durch Behandeln mit Anilin in Induline übergehen. Es stimmt ferner diese Thatsache mit der Beobachtung überein, dass bei Indulinschmelzen aus Amidoazobenzol im Anfang stets Safranine auftreten, welche im Verlauf des Processes wieder verschwinden.

Die umlagernde Wirkung des Anilins auf die Safranine scheint uns im höchsten Grade interessant zur Aufklärung einer grossen

[1]) Ann. d. Chem. 266, 253.

Anzahl von bisher unerklärlichen Vorgängen bei der Bildung der Induline und Safranine.

Der Vorgang bei der Ueberführung des Azosafranins in Benzolindulin lässt sich durch Abspaltung von Salzsäure erklären, vorausgesetzt, dass die für die Safraninconstitution zur Zeit angenommene Ammoniumtheorie richtig ist.



Durch die Wegnahme von Salzsäure aus dem Safraninmolekül geht somit gleichzeitig die Orthochinonform in die Parachinonform über.

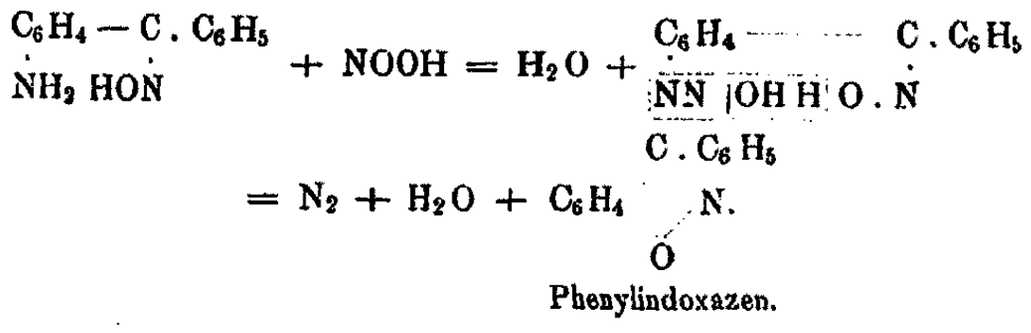
Wir hoffen an anderer Stelle alsbald ausführlichere Versuche veröffentlichen zu können.

311. F. v. Meyenburg: Synthese von α-Phenylindoxazen aus o-Amidobenzophenonoxim.

(Eingegangen am 24. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte V. Meyer[1]) in Gemeinschaft mit Cathcart eine interessante Synthese von α-Phenylindoxazen durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Oxim des *o*-Brombenzophenons. (Erst kurz vor Abschluss der hier mitzutheilenden Versuche wurden vom selben Verfasser einige ähnlich verlaufende Reactionen[2]) beschrieben.) Der Gedanke lag nahe, die Bildung des Indoxazenringes durch indirecte Abspaltung von Ammoniak aus dem Oxim des *o*-Amidobenzophenonoxims zu versuchen, welches leicht durch Wasserabspaltung in ein Isindazolderivat[3]) übergeführt werden kann.

Es war zu erwarten, dass man durch Diazotiren dieses Oxims zu dem entsprechenden Phenol gelangen würde, welches durch Austritt von einem Molekül Wasser das gewünschte Indoxazen liefern würde; entsprechend der Formel:



Phenylindoxazen.

[1]) Diese Berichte 25, 1498. [2]) Diese Berichte 26, 1250.
[3]) K. Auwers und F. v. Meyenburg, diese Berichte 24, 2383.

Beide Reactionen vollziehen sich in überraschend glatter Weise in einer einzigen Operation. Die günstigsten Versuchsbedingungen sind folgende. Man löst ein Molekül Oxim in einem Ueberschuss von sehr verdünnter Salzsäure, lässt bei Zimmertemperatur etwas mehr als ein Molekül Natriumnitrit rasch zufliessen, filtrirt, ehe die Abscheidung der Diazoverbindung beginnt von etwa ausgeschiedenem Harze ab und erhitzt sofort auf freier Flamme. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich ein gelbes bis rothbraunes Oel ab, das in der Kälte bald erstarrt.

Nach dem Abpressen, Destilliren und Krystallisiren aus Alkohol wurden daraus wohlausgebildete Krystalle von Phenylindoxazen erhalten. Schmp. 83—84°.

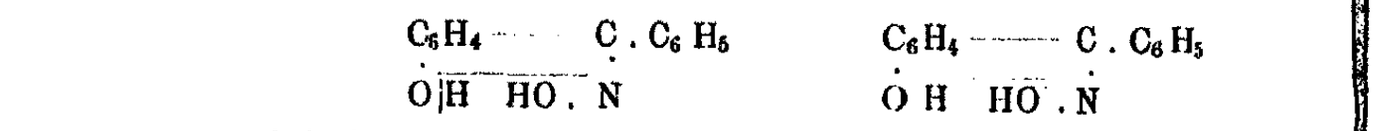
Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO$.

Procente: N 7.18.

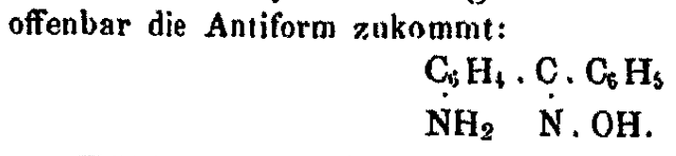
Gef. » » 7.32.

Jede Abänderung der Versuchsbedingungen — auch Eiskühlung beim Diazotiren — erwies sich als unvortheilhaft. Es wurden dann immer dunkle Oele erhalten, aus denen sich erst nach wochenlangem Stehen sehr geringe Mengen von Phenylindoxazenkrystallen abschieden, die bei der grossen Krystallisationsfähigkeit der Verbindung immerhin noch durch den Schmelzpunkt charakterisirt werden konnten.

Wie im Voraus zu erwarten, verhalten sich die beiden *o*-Amidobenzophenonoxime bei dieser Reaction ganz verschieden, nur das reine hochschmelzende, schwer lösliche geht glatt in Phenylindoxazen über. Die früher bei Anlass der Isindazolsynthese[1]) geäusserte Vermuthung, dass es in Bezug auf die Amidogruppe die Synconfiguration darstellt, findet hierin eine weitere Stütze; denn offenbar wird nur bei benachbarten Hydroxylgruppen aus dem entstandenen Phenol leicht Wasser austreten:



bei abgewandten dagegen nicht. Versuche mit dem Rohproduct oder dem nun nur einmal krystallisirten Oxim lieferten weit schlechtere Ausbeute, während aus den letzten aus den Mutterlaugen gewonnenen Fractionen, welche fast nur das niedrigschmelzende Oxim enthalten, kein Phenylindoxazen gewonnen werden konnte, sodass diesem offenbar die Antiform zukommt:



Tübingen, den 21. Juni 1893.

[1]) v. Meyenburg, Dissertation Heidelberg 1891.

312. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Trennung des Zimmtsäuredibromids in optisch active Componenten.

(Eingegangen am 13. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wie ich in meiner Abhandlung in den Ann. d. Chem. 271, 137 mitgetheilt habe, ist mir die Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in optisch active Componenten ebenso wie die Trennung der Phenylbrommilchsäure gelungen. Hr. Liebermann hat sich nun, obgleich ich ihn sowohl mündlich als schriftlich von diesem Resultat in Kenntniss gesetzt hatte, ebenfalls mit der Zerlegung des Zimmtsäuredibromids beschäftigt und hat seine Untersuchungen vermöge der ihm zu Gebote stehenden reichlicheren Hülfsmittel und Hülfskräfte rascher fortgeführt, als es mir in meinen Verhältnissen möglich war.

Ich kann mich deshalb darauf beschränken, nur kurz die bisher von mir gewonnenen Resultate mitzutheilen.

Zunächst habe ich versucht, die Trennung genau so auszuführen, wie bei der Phenylbrommilchsäure, indem ich in absolut alkoholischer kalter Lösung 1 Mol.-Gew. Cinchonin und 1 Mol.-Gew. Dibromid auf einander wirken liess. Unter dieser Bedingung erhält man aber die Gesammtmenge der zu erwartenden Salze ausgeschieden und die aus dem Salze abgeschiedene Säure ist natürlich inactiv. Ich dachte mir nun, dass wenn man auf 2 Mol.-Gew. Dibromid nur 1 Mol.-Gew. Cinchonin zusammenbrächte, es gelingen könnte, nur das Salz der einen Säure zu erzeugen und die andere Säure in der alkoholischen Lösung zu halten. In der That erhält man auf diese Weise active Dibromide von entgegengesetzter Drehungsrichtung. Ich habe l. c. die Stärke der Drehung »etwa so stark, wie die der Weinsäure« angegeben, da ich von vornherein der Ueberzeugung war, dass die Trennung keine vollständige sei und eine genaue Bestimmung von α_D zunächst überflüssig wäre.

Die Anordnung des Versuchs war die folgende:

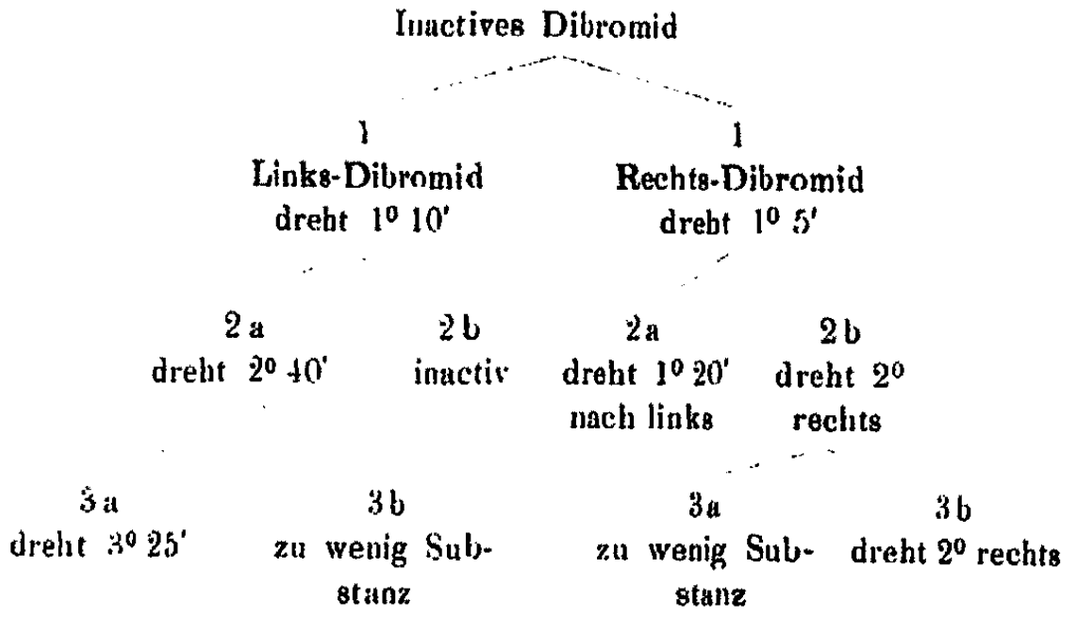
Man bringt 10 g Zimmtsäuredibromid und 5 g trockenes präcipitirtes Cinchonin in 30 ccm kaltem absoluten Alkohol zusammen. Nach einigen Augenblicken findet fast vollständige Lösung statt und einige Zeit später beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen Cinchoninsalzes. Nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und endlich auf porösem Thon getrocknet.

Giesst man das alkoholische Filtrat in viel Wasser, so scheidet sich ein dicker, flockiger Niederschlag ab, der sich gut absaugen und trocknen lässt, während man beim umgekehrten Verfahren, wenn man zu dem alkoholischen Filtrat Wasser giesst, eine dicke, ölige, stark klebrige Ausscheidung erhält, die erst sehr langsam fest wird.

Diese Ausscheidung besteht zum Theil aus freiem rechtsdrehenden Dibromid und zum Theil aus Dibromidcinchoninsalz, aus dem ebenfalls rechtsdrehendes Dibromid gewonnen wird. Die direct abgeschiedene Substanz ist reines Salz ohne Beimengung von freiem Dibromid und ergiebt beim Zersetzen linksdrehendes Dibromid.

Die Zersetzung wird am besten durch verdünnte Salzsäure in der Kälte hervorgebracht. Die aus den beiden Abscheidungen durch Behandeln mit Salzsäure erhaltenen Mengen von Dibromid sind wechselnd, doch überwiegt stets die Menge des nach rechts drehenden Dibromids.

Das folgende Beispiel erläutert die Zunahme der Drehungswinkel durch wiederholte Behandlung der Dibromide mit Cinchonin in den oben angegebenen Verhältnissen. Die Drehungswinkel beziehen sich auf 10procent. Lösungen in absolutem Alkohol und auf eine Röhrenlänge von 2 dm.



Auf diese Weise durfte man also nicht erwarten, leicht zu der endgültigen Spaltung zu gelangen.

Während ich bei der Behandlung der Phenylbrommilchsäure mit Cinchonin niemals das Auftreten des Cinchoninsalzes der inactiven Säure beobachten konnte, scheint sich dieses Salz bei dem Zimmtsäuredibromid hauptsächlich zu bilden. Der Vorgang der Trennung von Säuren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Cinchonin scheint mir derart zu sein, dass sich zunächst immer das Cinchoninsalz der inactiven Säure bildet und dieses Salz dann durch die Wirkung des Lösungsmittels in die Salze der Rechts- und der Linkssäure zerfällt. Dieser Zerfall in die beiden Salze findet offenbar bei den Inactiv-Salzen (so will ich die Salze der inactiven Säure mit dem Alkaloïd nennen) der verschiedenen Säuren sehr verschieden leicht statt und wahrscheinlich spielt neben dem Lösungsmittel die angewandte Temperatur dabei die wichtigste Rolle.

Von diesem Gesichtspunkt aus strebte ich darnach, durch Steigerung der Temperatur die Spaltung zu erleichtern.

Zunächst stellte ich fest, dass man das Cinchoninsalz des Zimmtsäuredibromids, ohne dass dasselbe Zersetzung erleidet, mit absolutem Alkohol kochen kann. Ich bediente mich bei diesem Versuche des zuerst erhaltenen Salzes des inactiven Dibromids und erhitzte dasselbe mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge absoluten Alkohols längere Zeit bis zum Sieden. Als nun von dem ungelösten Salz abfiltrirt und das Filtrat in der Kälte mit Wasser behandelt wurde, fiel eine beträchtliche Menge Cinchoninsalz krystallisirt aus. Das so erhaltene Salz wurde nun zerlegt und das daraus gewonnene Dibromid war nicht nur activ, sondern zeigte direct ein viel höheres Drehungsvermögen als bisher beobachtet worden war.

Da nun bei den Versuchen, bei denen auf 2 Mol.-Gew. Zimmtsäuredibromid 1 Mol.-Gew. Cinchonin angewandt worden war, das Linkssalz sich ausschied und das Rechtssalz und die Rechtssäure in Lösung blieb, so hätte man denken können, dass das Linkssalz schwerer löslich sei. Nach dem obigen Versuche aber scheint es umgekehrt zu sein, indem hier zuerst Linkssalz in die alkoholische Lösung geht. Diese Thatsache stimmt mit den Beobachtungen, die Liebermann[1]) bei der Behandlung des Dibromids mit Strychnin gemacht hat, überein. Derselbe hat gefunden, dass wenn man auf 1 Mol.-Gew. Dibromid 1 Mol.-Gew. Strychnin wirken lässt, das Linkssalz abgeschieden wird und das Rechtssalz in Lösung bleibt, dass dagegen beim Zusammenbringen von 2 Mol.-Gew. Dibromid mit 1 Mol.-Gew. Strychnin stets das Salz der rechtsdrehenden Säure ausfällt und linksdrehende Säure in Lösung bleibt.

Da also das Cinchoninsalz des Dibromids beim Kochen mit Alkohol nicht verändert wird, bemühte ich mich, das durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Dibromid auf 1 Mol.-Gew. Cinchonin erhaltene Linkssalz durch Umkrystallisiren von dem Rechtssalz zu scheiden. Nach zweimaligem Lösen erhielt ich aus dem schön krystallisirten Salz eine Säure, die in 10proc. Lösung $4^0\,37'$ nach links drehte. Die bei derselben Reaction erhaltene Rechtssäure aber suchte ich in der folgenden Weise in ihrem Drehungsvermögen zu erhöhen: Ich brachte jedesmal 1 Mol.-Gew. = 10 g dieser Säure mit 1 Mol.-Gew. = 10 g Cinchonin in 100 ccm absoluten Alkohols zusammen, erwärmte bis zur vollständigen Lösung und liess dann etwa 20 Stunden stehen. Aus dem ausgeschiedenen Salz erhielt ich eine Säure, die in 10proc. Lösung $3^0\,42'$ rechts drehte, aus dem gelösten Salz aber wurde eine $6^0\,26'$ rechtsdrehende Säure gewonnen. Die letztere Säure, noch einmal so behandelt, lieferte ein Zimmtsäuredibromid, welches in

[1]) Diese Berichte 26, 248; dritter Absatz.

10 proc. Lösung $7^0\,30'$ rechts drehte und dessen specifisches Drehungsvermögen $\alpha_D = 48.15^0$ gefunden wurde.

Aus diesen Versuchen geht klar hervor, dass sich das Zimmtsäuredibromid, entgegen den Angaben von Liebermann, ebenfalls mit Cinchonin in optisch active Componenten zerlegen lässt. Es dürfte wohl unschwer gelingen, durch Wiederholung der zuletzt angegebenen Methode auch mit Cinchonin zu den definitiven Drehungswinkeln zu gelangen. Ich habe jedoch geglaubt, dahin zielende Versuche unterlassen zu können, da dieselben zu wenig Interesse boten, nachdem Hr. Liebermann, wenn auch gegen meinen Willen, mir diese mühevolle Arbeit abgenommen hat.

Die Versuche über die Trennung der Phenylhalogenmilchsäuren hoffe ich demnächst in einer ausführlichen Abhandlung in den Annalen beschreiben zu können.

Hrn. Dr. E. Früstück sage ich für die eifrige Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank.

313. C. Liebermann: Zu den Untersuchungen über optisch active Zimmtsäuredibromide.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Auf die Bemerkungen des Hrn. E. Erlenmeyer jun. (siehe die vorsteh. Abhandl.) bezüglich meiner Berechtigung zur Untersuchung der optisch activen Zimmtsäuredibromide muss ich folgenden Sachverhalt feststellen.

Gegen Ostern 1892 hatte ich im Anschluss an meine Arbeiten über Allozimmtsäure[1]) Hrn. stud. L. Meyer die Aufgabe gestellt, die Alkaloïdsalze des Zimmtsäuredibromids zugleich mit Rücksicht auf eine etwaige Spaltbarkeit der Säure in optisch active Modificationen zu untersuchen. Als diese Arbeit im Laufe des Sommersemesters 1892 zu einer Spaltung der Säure durch das Strychninsalz führte, theilte ich, da ich inzwischen, etwas verspätet, eine Notiz[2]) des Hrn. Erlenmeyer jun. über die Zerlegbarkeit der Phenylbrommilchsäure in optisch Active gefunden hatte, diesem die Befunde Meyers in der Absicht mit, Hrn. Erlenmeyer, falls er etwa zufällig auch nach der Richtung des Zimmtsäuredibromids gearbeitet haben sollte, den Vortritt für seine Veröffentlichung zu lassen. Aus Hrn. Erlenmeyer's Antwort ging hervor, dass er der Ansicht ist, mir bei einer kurzen Reisebegegnung im Herbst 1891 Mittheilung von einer von ihm bewirkten

[1]) Die näheren Motive siehe diese Berichte 26, 250.

[2]) Diese Berichte 24, 2890. (Jahrg. 1891.)

Trennung des Zimmtsäuredibromids gemacht zu haben, die ich, bei der Flüchtigkeit unseres Gesprächs, vielleicht überhört oder vergessen haben mag, da ich mich ihrer nicht entsinne.

Die Meyer'sche Arbeit hielt ich daraufhin absichtlich so lange von der Veröffentlichung zurück, bis Hr. Erlenmeyer seine Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in den Annalen[1]) mitgetheilt hatte — was leider ohne jede Angabe bezüglich der Art der Ausführung geschah — erst dann wurde Meyer's Arbeit[2]) publicirt unter voller Anerkennung der Priorität des Hrn. Erlenmeyer bezüglich der Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in die activen Modificationen.

Als ich, nachdem Meyer seine Arbeit aufgegeben hatte, bei einer Wiederholung derselben fand, dass sein Verfahren schwankende Resultate lieferte, und dass das Drehungsvermögen der Spaltsäuren nach Abänderung der Methode und allerdings recht langwierigen und mühevollen Operationen sich erhöhte, und zwar auf etwa das Fünffache des von L. Meyer wie von Erlenmeyer beobachteten Drehungsvermögens (von $\alpha_D = \pm 13—14^0$ auf $\alpha_D = \pm 65—67^0$) stieg, und dann constant wurde, durfte ich diese Resultate, abgesehen von ihrem wissenschaftlichen Interesse, gar nicht zurückhalten, um nicht einen Fehler in die Literatur übergehen zu lassen, der dann wenigstens theilweise meinem Laboratorium zur Last gelegt und der möglicher Weise erst nach vielen Jahren aufgedeckt worden wäre.

Letzteres erscheint nur zu wahrscheinlich, wenn man die Resultate der neuesten Mittheilung Erlenmeyer's ansieht. Derselbe bedient sich, wie sich jetzt herausstellt, zur Trennung gar nicht des Strychnins, sondern des relativ recht unwirksamen Cinchonins[3]), und ist dann auch trotz des Vorliegens meiner Erfahrungen in der fünfmonatlichen Zwischenzeit selbst für die leicht zu reinigende Rechtssäure über eine einmal beobachtete Höchstdrehung von $\alpha_D = +48^0$ (statt $\alpha_D = +67^0$), unter sehr geringem Drehungszuwachs der Einzelfractionen, nicht hinausgekommen.

Ich bin daher der Ansicht, dass Hrn. Erlenmeyer's Bemerkungen gegen mich doch wohl nicht zutreffend sind.

[1]) Ann. d. Chem. 271, 137. (Aug. 1892.)

[2]) Diese Berichte 25, 3121. (Octob. 1892.)

[3]) Die Spaltung des Zimmtsäuredibromids durch Cinchonin vollzieht sich nur unter günstigen Umständen; bei meinen ersten Versuchen erhielt ich daher nur inactive Säure. Später habe ich dann die Spaltung mit Cinchonin auch beobachtet, und mit Hrn. stud. Rob. Hirsch, der die Arbeit von L. Meyer fortsetzt, auch etwas weiter verfolgt.

314. C. Liebermann und A. Hartmann: Ueber die optisch-activen Zimmtsäuredibromide.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im Anschluss an die obige Auseinandersetzung wollen wir hier über das Endresultat unserer weiter fortgesetzten Versuche berichten. Durch dieselben wünschten wir die Frage zu entscheiden, ob das Zimmtsäuredibromid sich, wie theoretisch denkbar, in vier oder nur zwei optisch-active Säuren spalten lässt. Die Arbeit, welche schliesslich auf eine quantitative Spaltung des Gesammtmaterials in constant drehende Endfractionen hinausläuft, haben wir unter sehr grossem Arbeitsaufwand, für welchen wir Hrn. cand. H. Finkenbeiner zu ganz besonderem Dank verpflichtet sind, nur bis zu einer gewissen Grenze durchführen können, obwohl in ununterbrochener mehrmonatlicher Arbeit mit dem schon früher[1]) getrennten Material noch 45 neue Fractionirungen mittels Strychnin vorgenommen worden sind.

Aus folgenden Gründen lässt sich eine ganz quantitative Zurückgewinnung des Ausgangsmaterials nicht erreichen.

Bei jeder Fractionirung, Freimachen, Polarisation und Zurückgewinnung der Säure ist ein, wenn auch kleiner, mechanischer Verlust — von wenigen Procenten — unvermeidlich, der sich naturgemäss mit der Zahl der Fractionirungen summirt. Ferner wird nach einigen aufeinanderfolgenden Krystallisationen (durch Einstreuen, siehe die vorige Abhandlung), das Mischungsverhältniss der Bestandtheile soweit gestört, dass, namentlich bei niedriger drehender Säure, nur noch höchst spärliche Ausscheidungen erfolgen, und man nun die gesammte Säure behufs Herstellung neuer Ansätze frei machen muss, was stets grössere Verluste involvirt. Das grösste Hinderniss für eine quantitative Ausbeute liegt aber darin, dass das Zimmtsäuredibromid bei derartiger vielmonatlicher Behandlung in alkoholischer Lösung doch nicht absolut beständig ist, und sich theilweise in Bromwasserstoffsäure und Bromzimmtsäure zerlegt. Dieser Zerfall schreitet, einmal im Gang, progressiv weiter. Hauptsächlich leidet darunter die Ausbeute an der am längsten in Lösung verbleibenden negativen Säure. Dieser Zerfall verändert auch mittels der sich abspaltenden Bromwasserstoffsäure alsbald das Verhältniss von Strychnin zum Dibromid. Es bleibt dann auch hier nichts übrig, als die Gesammtsäure zu regeneriren, um sie darauf durch Ausziehen mit kaltem Schwefelkohlenstoff zu reinigen, der die Bromzimmtsäure löst und das Zimmtsäuredibromid ungelöst zurücklässt, und dann von Neuem zu verarbeiten.

[1]) Diese Berichte 26, 832.

Auf diese Weise haben wir die nach der Fractionirungstabelle (S. 832) unserer vorigen Mittheilung erhaltenen:

45 g Rechtssäuren m. d. durchschnittl. Drehungsverm. $\alpha_D = +30^0$ und
65 g Linkssäuren » » » $\alpha_D = -25^0$

noch 45 neuen[1]) Fractionen unterworfen, welche uns schliesslich 80 g Säuren von folgenden Einzelfractionen übrig liessen:

Plus			Minus		
g	$\alpha_D = +$	$g \times \alpha_D$	g	$\alpha_D = -$	$g \times \alpha_D$
18.7	64—67	1265	3.2	64—65	210
3	61	183	2.8	61—62	172
7.5	57	428	7.7	54—56	380
3.8	52	198	3.4	44—47	156
3.0	44	132	10.2	34—36	370
7.0	6.4	45	9.6	21	202
43.0		+ 2249	36.9		— 1490

Das Drehungsvermögen ist dabei sehr beträchtlich erhöht worden, indem die Rechtssäure jetzt durchschnittlich auf + 52°, die Linkssäure durchschnittlich auf — 41° gebracht ist.

In einer sehr grossen Zahl von Einzelfällen haben wir uns ausserdem während dieser Arbeit überzeugt, dass Säuren jedes Drehungsgrades, sobald sie nur event. durch Schwefelkohlenstoff wieder gereinigt waren, ausnahmslos wieder sich in hohe Rechts- und Linkssäure zerlegen liessen.

Aus den vorstehenden Thatsachen kann man, wie wir glauben, schon mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen, dass das Zimmtsäuredibromid nur aus zwei, nicht aus den vier theoretisch denkbaren, activen Modificationen besteht.[2])

Macht man nämlich die wohl zulässige und im Lauf der Arbeit mehrfach bestätigte Annahme, dass an den mechanischen Verlusten wie an den chemischen (durch Zerfall in Bromwasserstoff und Bromzimmtsäure) die inactive Säure und die activen in gleichem Maasse Theil haben, und berücksichtigt man ferner, dass die beiden theoretisch denkbaren activen Modificationen, bei denen die Drehung schon innerhalb desselben Moleküls theilweise ausgeglichen ist, doch wohl ein relativ recht niedriges Drehungsvermögen haben sollten, so ergiebt sich folgendes Endresultat:

[1]) Diese grosse Zahl Fractionen wurde hauptsächlich dadurch nöthig, dass wir etwas grössere Mengen reiner Linkssäure gewinnen wollten, bei der die Drehungssteigerung mittels des, ja selbst links-activen Strychnins, viel unvollkommener verläuft als bei der Rechtssäure, die daher viel weniger Fractionirungen erfordert.

[2]) Von diesen sollten allerdings die beiden schwächer drehenden der Allozimmtsäure angehören.

Bei vier activen Säuren dürfte wohl jede ein Viertel des Gesammtgewichtes ausmachen. Nun haben wir aber, unter Berücksichtigung der erwähnten Verluste, mehr als $^1/_4$ — nahezu fast $^1/_3$ — des gesammten in Arbeit genommenen Zimmtsäuredibromids an sehr hoch polarisirender Rechtssäure gehabt[1]), und auch in der niedriger (von $\alpha_D = +52$ bis 44°) polarisirenden Rechtssäure muss, wie schon die fortgesetzte gleiche Spaltungsfähigkeit ergiebt, sowie nach der obigen Annahme über die relativen Drehungsvermögen noch der Hauptheil hochpolarisirende Rechtssäure gewesen sein.

Der sichere Beweis bleibt allerdings vorläufig von der Richtigkeit der obigen Schlussfolgerungen abhängig.

Beiläufig sei, zusätzlich zu dem letzthin erwähnten Methyläther, noch angeführt, dass der Rechtszimmtsäuredibromidäthylester, der aus Schwefelkohlenstoff in hübschen wasserklaren Krystallen erhalten wird und bei 71° schmilzt, das Drehungsvermögen $\alpha_D = +59.1°$ besitzt.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

315. Th. Zincke und O. Fuchs: Ueber Imidoderivate gechlorter Diketo-*R*-pentene.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingeg. am 26. Juni).

Wie wir in diesen Berichten 26, 317 kurz erwähnt haben, reagiren die aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins dargestellten gechlorten δ-Ketonsäuren in eigenartiger Weise mit Ammoniak, 1 Mol. CO_2 und 3 Mol. HCl werden frei, während NH eintritt, z. B.:

$$C_6Cl_5H_3O_3 + NH_3 = C_5Cl_2H_3ON + 3HCl + CO_2.$$

Säure aus Pentachlorresorcin.

Es gehen indessen nicht alle auf S. 513 aufgeführten δ-Ketonsäure diese Reaction ein, bei den Säuren III, V und VII hat sie beispielsweise versagt, so dass nur die folgenden vier Ketonsäuren in die Ammoniakderivate haben übergeführt werden können.

I. $CCl_2H . CO . CCl : CH . CCl_2 . COOH$, } aus Pentachlor-
II. $CCl_3 . CO . CCl : CH . CCl_2 . COOH$, } resorcin,
III. $CCl_3 . CO . CCl : CCl . CCl_2 . COOH$, aus Hexachlorresorcin,
VI. $CCl_3 . CO . CCl : C(CH_3) . CCl_2 . COOH$, aus Pentachlororcin.

Was den Verlauf der Reaction angeht, so liegt die Annahme, dass hier Bildung von Pyridonderivaten stattfindet, sehr nahe; aus

[1]) Die Fractionen bis 57° dürfen als so gut wie rein angesehen werden.

der Säure I kann die Verbindung: $\begin{matrix} C\,Cl_2 . CO . C\,Cl \\ \dot{N} \quad\quad CH-\ddot{C}H \end{matrix}$ sich bilden, ihre Entstehung würde ohne Schwierigkeiten zu verstehen sein. Wie leicht sich derartige Derivate aus offenen 5gliedrigen Kohlenstoffketten mit Ammoniakresten bilden, haben wir selbst gelegentlich unserer Untersuchung über das Hexachlordiketo-*R*-hexen gezeigt [1]).

Allein der Umstand, dass die entstehenden stickstoffhaltigen Derivate schwachsauren Charakter besitzen, im Stande sind, Natriumsalze zu bilden, sowie das später zu besprechende Verhalten bei der Reduction, waren wenig geeignet, dieser Ansicht Vorschub zu leisten, es mussten bei der Untersuchung andere Gesichtspunkte geltend gemacht werden.

Es kam hinzu, dass wir die aus Säure III nach dem gegebenen Schema entstehende Verbindung auch auf anderem Wege, nämlich durch Entziehung von Wasser aus einem Amid, $C_5Cl_4H_3ON$, erhielten, dieses Amid entsteht aus dem Diketon $\begin{matrix} CCl . CO \\ \ddot{C}Cl . CO \end{matrix}\!>\!CCl_2$ durch Einwirkung von Ammoniak, wahrscheinlich entspricht es der Formel: $CCl_2H . CO . CCl : CCl . CONH_2$, doch hat dieselbe noch nicht scharf bewiesen werden können [2]), so dass auch an eine Verbindung: $\begin{matrix} CCl . C(NH_2) . OH \\ CCl . CO \end{matrix}\!>\!CCl_2$ gedacht werden kann, aber weder aus dieser, noch aus dem Säureamid lässt sich die Bildung eines Pyridonderivats in verständlicher Weise herleiten.

Man kommt in der That bei der Untersuchung dieser aus den obigen Säuren entstehenden Ammoniakderivaten sehr bald zu der Ueberzeugung, dass das Stickstoffatom sich nicht innerhalb eines sechsgliedrigen Rings befinden kann, es lässt sich auf verschiedenen Wegen als Ammoniak eliminiren und man erhält dann Säuren, welche als Spaltungsproducte fünfgliedriger gechlorter Diketone erscheinen; mit anderen Worten, die Ammoniakproducte sind Derivate der früher von uns beschriebenen Diketo-*R*-pentene [3]), es sind Imidoverbindungen derselben, denen wir die folgenden Formeln geben:

I.	II.	III.	IV.
$\begin{matrix} CH . C:NH \\ \| \quad\quad >CClH \\ CCl . CO \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH . C:NH \\ \| \quad\quad >CCl_2 \\ CCl . CO \end{matrix}$	$\begin{matrix} CCl . C:NH \\ \| \quad\quad >CCl_2 \\ CCl . CO \end{matrix}$	$\begin{matrix} C(CH_3) . C:NH \\ \| \quad\quad >CCl_2 \\ CCl . CO \end{matrix}$

Die Verbindung I entsteht aus der Säure I, die Verbindung II aus Säure II u. s. w.

[1]) Ann. d. Chem. **267**, 1.
[2]) Zinke und Rabinowitsch, diese Berichte **24**, 920.
[3]) Diese Berichte **26**, 513.

Der Verlauf der Reaction ist leicht zu deuten, er entspricht dem Uebergang jener Säuren in Diketo-*R*-pentene unter dem Einfluss von kohlensaurem Natron, nur dass hier sich NH an Stelle von Cl_2 stellt, während dort 1 At. O eintritt.

Die Säure I würde als erstes Product die Verbindung: $CCl_2H . CO . CCl . CH . C(NH) . COOH$ liefern, welche nun CO_2 und HCl abgiebt und in das Diketoimid: $CHCl . CO . CCl : CH . C(NH)$ übergeht. Unentschieden bleibt es, in welcher Reihenfolge dieser Austritt stattfindet.

Die Bildung eines Imidoketons aus dem Amid $C_3Cl_4H_3ON$ ist ebenfalls leicht zu verstehen; kommt letzterem die Oxyformel zu, so leuchtet die Bildung eines Imids ohne Weiteres ein, ist es dagegen, wie wir glauben, ein Säureamid[1]), so findet der Wasseraustritt in der Weise statt, dass die NH_2-Gruppe nur 1 At. H verliert — andernfalls hätte ein Cyanid entstehen müssen — und das zweite H-Atom von der Gruppe CCl_2H genommen wird.

$$\begin{matrix} CCl . CO . NHH \\ \| \\ CCl . CO . CCl_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CCl—C : NH \\ \| \\ CCl . CO . CCl_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Für die Ansicht, dass hier Imidoderivate von Diketonen vorliegen, spricht ganz wesentlich eine Reihe von Umwandlungen, welche wir mit den vier Derivaten haben vornehmen können.

Beim Erhitzen mit Salzsäure spalten sie Ammoniak ab und nehmen 2 At. O und 2 At. H auf, die entstehenden Verbindungen[2]) sind Ketosäuren von der Formel: $CCl_2H . CO . CCl : CO . COOH$, welche durch Aufnahme von Chlor übergehen in die schon früher von uns beschriebenen Säuren: $CCl_3 . CO . CCl : CR . COOH$ ($R = H, Cl, CH_3$).

Werden die fraglichen Derivate mit Chlor behandelt, so findet Aufnahme von 2 At. Chlor statt, die entstehenden Verbindungen zeigen das Verhalten von Imidchloriden, sie enthalten augenscheinlich die Gruppe C(NH)Cl. Es muss somit eine Spaltung der fünfgliedrigen Kette zwischen CCl_2 und C(NH) eingetreten sein, z. B.

$$\begin{matrix} CCl . C : NH \\ \| \quad >CCl_2 \\ CCl . CO \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CCl . C : NH . Cl \\ \| \\ CCl . CO . CCl_3 \end{matrix}$$

Diese Imidchloride können leicht übergeführt werden in Säureamide und weiter in Säuren (C(NH)Cl geht dabei in CO.

[1]) Wir halten diese Auffassung für die richtige, weil sich das Amid in die zugehörige Säure umwandeln lässt (vgl. d. exp. Theil).

[2]) Bei dem Imidketon I ist diese Umwandlung nicht gelungen, wahrscheinlich zersetzt sich die entstehende Säure.

NH_2 und COOH über) und diese Säuren sind identisch mit den eben besprochenen von der Formel: $CCl_3 . CO . CCl : CR . COOH$.

In einem Fall — bei der Verbindung I — haben wir das Imidchlorid auch in das zugehörige Amidin, welches $C(NH) . NH_2$ enthält, umgewandelt.

Die folgende Zusammenstellung ergiebt die beobachteten Uebergänge, als Beispiele sind die Verbindungen I und III gewählt worden:

I.

$$\begin{array}{l} CCl . CO \\ \quad >CClH \\ CH . C : NH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CCl . CO . CCl_2H \\ | \\ CH . C(NH)Cl \\ \downarrow \\ CCl . CO . CCl_2H \\ \vdots \\ CH . C(NH)NH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CCl . CO . CCl_2H \\ \vdots \\ CH . CONH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CCl . CO . CCl_2H \\ \vdots \\ CH . COOH \\ \downarrow \\ CCl . CO . CCl_3 \\ \vdots \\ CH . COOH \end{array}$$

III.

$$\begin{array}{l} CCl . CO \\ \quad >CCl_2 \\ CCl . C : NH \\ \downarrow \\ CCl . CO . CCl_3 \\ \vdots \\ CCl . C(NH)Cl \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CCl . CO . CCl_2H \\ \vdots \\ CCl . COOH \\ \\ CCl . CO . CCl_3 \\ \vdots \\ CCl . CONH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CCl . CO . CCl_3 \\ \vdots \\ CCl . COOH \\ \\ CCl . CO . CCl_3 \\ \vdots \\ CCl . COOH \end{array}$$

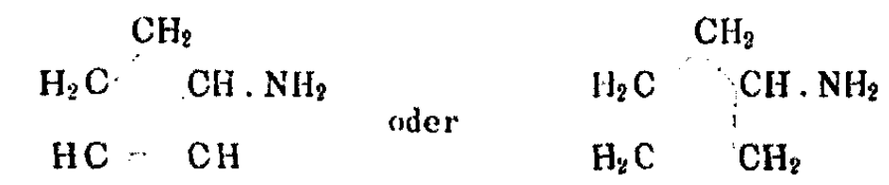
Wie man sieht, enthalten alle Spaltungsproducte offene Ketten; in Bezug auf ihre Interpretation ist ein Irrthum wohl ausgeschlossen, da die Endproducte der Umwandlung uns bereits gut bekannt sind. Höchstens könnte man bei den Imidchloriden zweifelhaft sein, aber die Umwandlung, einerseits in ein Amidin (Ersatz von Cl durch NH_2), andererseits in Säureamide und Säuren darf als ausreichender Beweis angesehen werden.

In den ursprünglichen Verbindungen kann eine offene Kette nicht vorhanden sein; macht man diese Voraussetzung, so können die betreffenden Verbindungen nur die Nitrile der zugehörigen Säuren sein. Die Verbindung III müsste durch die Formel: $CCl_2H . CO . CCl : CCl . CN$ ausgedrückt werden. Der Uebergang in die Säure steht damit natürlich ganz im Einklang, nicht aber das Verhalten gegen Chlor; die Addition von 2 At. Chlor unter Bildung von Verbindungen, welche $CCl_3 . CO$ und ausserdem ein leicht austauschbares Chloratom enthalten, kann dann nur durch die Annahme, dass das Chlor auf die Gruppe $CCl_2H . CO$ substituirend wirkt und nun Addition von HCl an CN eintritt, erklärt werden. Auch ist die Herleitung solcher Nitrile aus den angewandten δ-Ketonsäuren nur mit Hülfe von Atomverschiebungen möglich, während sie bei unserer Auffassung keinen

Schwierigkeiten begegnet, wir vergleichen die Einwirkung von Ammoniak mit der von Soda, worauf schon hingewiesen wurde.

Auffällig ist allerdings die leichte Spaltbarkeit dieser Imidoketone; während das zugehörige Diketon: $\begin{matrix}CCl.CO\\ \vdots\\ CCl.CO\end{matrix}>CCl_2$ erst bei 180—200° in das Säurechlorid: $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$ übergeht [1]), erfolgt hier die Spaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur in essigsaurer Lösung; sie tritt aber nicht zwischen CO und CCl_2 ein, sondern CCl_2 und C:NH werden getrennt, gerade die Bindung zwischen diesen beiden Gruppen wird am leichtesten gelöst, leichter jedenfalls, als die zwischen CCl_2 und CO, wie dieses auch das Verhalten der Imidoketone gegen Salzsäure zeigt.

Von Interesse ist jetzt noch die Reduction unserer Imidoketone, lässt sich dieselbe in einfacher Weise erreichen, so wird man Amidoderivate ringförmiger Kohlenwasserstoffe, des *R*-Pentens oder des *R*-Pentylens (Pentamethylens) erhalten:



bei partieller Reduction vielleicht auch die Alkohole dieser Amine.

Einige Vorversuche sind bereits ausgeführt worden; bei Anwendung von Natriumamalgam und von Jodwasserstoff als Reductionsmittel haben wir als einzig fassbares Product Ammoniak erhalten, bei Anwendung von Natrium und absolutem Alkohol erhält man dagegen in anscheinend guter Ausbeute eine flüssige Base von charakteristischem piperidinartigen Geruch, sie raucht stark an der Luft und giebt ein pikrinsaures Salz, welches bei 274° schmilzt, also viel höher, wie das entsprechende Piperidinsalz.

Diese Versuche sollen jetzt weiter geführt und auch auf das Orcinderivat ausgedehnt werden. Hoffentlich gelingt es uns, ausreichende Mengen dieser nach verschiedenen Richtungen hin interessanten Basen zu gewinnen.[2])

Hervorheben wollen wir noch, dass auch die Kenntniss der gechlorten Acetylacrylsäuren durch diese Arbeit erweitert ist, wir kennen jetzt die folgenden:

$CCl_3.CO.CH:CH.COOH$
$CCl_2H.CO.CCl:CH.COOH$
$CCl_3.CO.CCl:CH.COOH$

[1]) Zincke und Lohr, diese Berichte 25, 2227.

[2]) Das Amidopentamethylen ist inzwischen von J. Wislicenus beschrieben worden (Ann. 275, 315) und wird es sich jetzt leicht entscheiden lassen, welcher Reihe unsere Verbindung angehört.

$CCl_2H.CO.CCl:CCl.COOH$
$CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$
$CCl_2H.CO.CCl:C(CH_3).COOH$
$CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).COOH$

Die Säure $CCl_2H.CO.CCl:CCl.COOH$ haben wir auch aus dem Amid $C_5Cl_4H_3NO$ darstellen können, welches Zincke und Rabinowitsch aus dem Diketon $C_5Cl_4O_2$ durch Einwirkung von Ammoniak erhielten. Hiernach erscheint es als das Amid jener Säure, es ist nicht wahrscheinlich, dass es ein Additionsproduct des Diketons ist (vergl. im Uebrigen weiter oben).

Experimenteller Theil.

Die Umwandlung der gechlorten Ketonsäuren in gechlorte Imidoketone bereitet keine Schwierigkeiten, man lässt entweder Ammoniak auf die freie Säure einwirken oder man löst die Säure vorher in essigsaurem Natron. Im ersteren Fall muss die Säure in Wasser gut vertheilt werden, dann fügt man langsam und unter guter Kühlung mit Eis so lange verdünntes Ammoniak hinzu, bis dasselbe vorwaltet. Die Bildung der Imidoverbindung tritt schon ein, noch ehe alle Säure neutralisirt ist. Sie ist beendet, sobald Ammoniak im Ueberschuss vorhanden ist, man setzt dann Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zu und krystallisirt das abgeschiedene Product nach dem Absaugen und Auswaschen aus heissem Alkohol um, eventuell unter Zusatz von Thierkohle.

Bei dem zweiten Verfahren löst man die Säure in überschüssigem Natriumacetat (10procentige Lösung), fügt Eisstücke hinzu und dann langsam verdünntes Ammoniak bis zum Stehenbleiben der alkalischen Reaction.

Die Ausbeute ist im Ganzen eine gute, doch lassen sich auch bei sorgfältiger Kühlung nicht Nebenreactionen vermeiden, so namentlich bei den Säuren, welche $CCl_3.CO$ enthalten, hier spaltet sich immer etwas Chloroform ab, das Ammoniak wirkt wie freies Alkali.

In ihrem Habitus zeigen die vier Verbindungen grosse Aehnlichkeit.

Dichlorimidoketo-*R*-penten, $\begin{matrix} CH.C:NH \\ \quad\quad >CClH. \\ CCl.CO \end{matrix}$

Aus der Säure $CCl_2H.CO.CCl:CH.CCl_3.COOH$ in Natriumacetatlösung dargestellt. Krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 174° schmelzen, aber schon

bei niederer Temperatur sublimiren. Ausser im Wasser ist es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; mit Natron bildet es ein leicht lösliches Salz.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5Cl_2H_3NO$.

Procente: C 36.60, H 1.86, Cl 43.25.

Gef. » » 36.76, » 2.31, » 42.95.

Beim Erhitzen mit Salzsäure tritt eine weitgehende Zersetzung ein, eine Umwandlung in die Säure: $CH_2Cl.CO.CCl:CH.COOH$ ist nicht gelungen, wohl aber die Ueberführung in das Imidchlorid, $CCl_2H.CO.CCl:CH.C(NH)Cl$, in das Säureamid, $CCl_2H.CO.CCl:CH.CO.NH_2$ und in die Säure $CCl_2H.CO.CCl:CH.COOH$; auch das Amidin, $CCl_2H.CO.CCl.CH.C(NH)NH_2$, haben wir aus obigem Imidchlorid dargestellt.

Ueberführung in das Imidchlorid, $CCl_2H.CO.CCl:CH.C(NH)Cl$. Man vertheilt das Imidoketon in 10 Th. Chloroform und leitet Chlor ein, das Keton geht bald in Lösung, nach mehrstündigem Stehen lässt man rasch verdunsten, streicht den krystallinischen Rückstand auf Thonplatten und krystallisirt aus Benzol-Benzin um.

Das Imidchlorid krystallisirt in farblosen Prismen, welche bei 130° schmelzen, in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich, in Wasser, Salzsäure, sowie in Sodalösung unlöslich. Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raum getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5Cl_4ONH_3$:

Procente: C 25.55, H 1.28, Cl 60.38.

Gef. » » 25.73, » 1.38, » 59.95.

Das Imidchlorid ist sehr reactionsfähig, es lässt sich leicht in das Amid und in das Amidin überführen.

Ueberführung in das Amid, $CCl_2H.CO.CCl:CH.CONH_2$. Aus dem eben beschriebenen Imidchlorid erhält man das Amid, indem man in Natronlauge löst, mit Salzsäure ansäuert und mit Aether auszieht. Einfacher ist die directe Darstellung aus dem Imidoketon, $C_5Cl_2H_3NO$, man suspendirt in Eisessig, sättigt mit Chlor und lässt einige Stunden stehen, beim Abdunsten hinterbleibt das Amid, welches nach dem Trocknen auf Thonplatten aus Aether-Benzin umkrystallisirt wird. Als erstes Product entsteht natürlich das Imidochlorid, welches aber unter den gegebenen Verhältnissen Wasser aufnimmt und in das Amid übergeht.

Das Amid krystallisirt in farblosen, schönen Prismen oder dicken, concentrisch gruppirten Nadeln, es schmilzt bei 167 — 168°, in Alkohol und Eisessig ist es ziemlich löslich, in Aether und Benzol weniger leicht, in Wasser und in Salzsäure so gut wie unlöslich. Natronlauge löst es in der Kälte ohne Zersetzung, beim Ansäuern scheidet es sich aber nicht ab, man muss mit Aether ausziehen.

Analyse: Ber. für $C_5Cl_3O_2NH_4$.

Procente: C 49.15, H 1.84, Cl 49.15.

Gef. » » 48.73, » 2.00, » 48.73.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° geht das Amid in die entsprechende Säure über. Man verdünnt den Inhalt der Röhre mit Wasser, zieht mit Aether aus und lässt verdunsten. Der anfangs ölige Rückstand wird beim Anrühren mit Benzin fest und giebt aus Benzol-Benzin umkrystallisirt schöne, farblose, bei 106—107° schmelzende Tafeln, welche sich als identisch mit der aus dem Imidoketon, $C_5Cl_3H_2NO$, erhaltenen Säure: $CCl_2H.CO.CCl.CH.COOH$ erwiesen (vergl. weiter unten).

Ueberführung des Imidchlorids in das Amidin, $CCl_2H.CO.CCl:CH.C(NH)NH_2$. Man löst das Imidchlorid in alkoholischem Ammoniak, verdampft im Wasserbad zur Trockne, zieht den entstehenden Salmiak mit Wasser aus und krystallisirt das hinterbleibende Amidin aus Benzol-Benzin. Farblose, concentrisch gruppirte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 143—144° liegt, in Aether und in Benzol ziemlich löslich, leichter in Alkohol und Eisessig, in Benzin fast unlöslich. Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften, sie ist in Salzsäure leicht löslich, mit Platinchlorid entsteht in der Lösung keine Fällung. Kohlensaures Natron bewirkt beim Erhitzen unter Bräunung Abspaltung von Ammoniak. Die im luftverdünnten Raum getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_5Cl_3N_2H_5O$.

Procente: C 27.85, H 2.32, Cl 49.38, N 13.04.

Gef. » » 27.88, » 2.43, » 49.05, » 12.84.

Trichlorimidoketo-*R*-penten, $\begin{matrix} CH.C:NH \\ \| \quad\quad > CCl_2 \\ CCl.CO \end{matrix}$.

Aus der Säure $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$ durch directe Einwirkung von Ammoniak erhalten. Krystallisirt wie das chlorärmere Imidoketon aus heissem Alkohol in langen, weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 207° schmelzen. In der Hitze ist es in gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser, ziemlich löslich, weit weniger in der Kälte. Mit Natron bildet es ein in langen, feinen Nadeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Salz.

Analyse: Ber. für $C_5Cl_3H_2NO$.

Procente: C 30.27, H 1.02, Cl 53.62.

Gef. » » 29.89, » 1.19, » 53.84.

Das Imidoketon wird weder von Essigsäureanhydrid, noch von Acetylchlorid in eine Acetylverbindung übergeführt, auch Jodmethyl wirkt nicht ein. Beim Kochen mit Natronlauge tritt weitgehende Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak ein. In der Kälte mit

Natriumamalgam behandelt, wird ebenfalls Ammoniak frei, welches zum sicheren Nachweis durch Destillation abgeschieden und in Platinsalmiak übergeführt wurde.

Wird das Imidoketon mit Salzsäure erhitzt, so geht es in Dichloracetyl-β-chlorakrylsäure, $CCl_2H.CO.CCl:CH.COOH$, über; Chlor verwandelt es leicht in das Imidochlorid, $CCl_3.CO.CCl:CH.C(NH)Cl$, welches durch Natronlauge in das Amid, $CCl_3.CO.CCl:CH.CONH_2$, übergeht, aus dem schliesslich die schon auf anderm Wege dargestellte Säure, $CCl_3.CO.CCl:CH.COOH$ (Trichloracetyl-β-chloracrylsäure) erhalten werden kann.

Ueberführung in das Imidchlorid: $CCl_3.CO.CCl:CH.C(NH)Cl$. Das Imidoketon, $C_5Cl_3H_2NO$, wird in der zehnfachen Menge Eisessig vertheilt, Chlor bis zur Sättigung eingeleitet und die Flüssigkeit einige Stunden stehen gelassen; das Imidoketon geht bald in Lösung und beim Verdunsten hinterbleibt ein aus gut ausgebildeten Krystallen bestehender Rückstand; durch Auspressen von etwas anhaftendem Oel befreit, stellt er das Imidchlorid in nahezu reinem Zustande dar. Aus 5 g des Imidoketons wurden auf diese Weise 6 g Imidchlorid gewonnen. Zur Reinigung krystallisirt man aus Benzol-Benzin.

Das Imidchlorid bildet schöne perlmutterglänzende Blättchen oder Tafeln, vom Schmelzpunkt 141—142°, in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol ist es leicht, in Benzin schwerer löslich, Wasser und kohlensaures Natron lösen es nicht. Wird es mit Wasser erhitzt, so tritt Zersetzung ein. Natronlauge verwandelt es in der Kälte in das entsprechende Amid.

Analyse: Ber. für $C_5Cl_5H_2NO$.

	Procente:	C 22.30,	H 0.79, Cl 65.82.
Gef.	»	» 22.58,	» 1.03, » 65.41.

Ueberführung in das Amid, $CCl_3.CO.CCl:CH.CONH_2$. Das Imidchlorid, $C_5Cl_5H_2NO$, wird in kalter Natronlauge gelöst und die Lösung sofort angesäuert, wobei sich das Amid als dicker krystallinischer Niederschlag abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure oder Benzol-Benzin wird es gereinigt.

Das Amid krystallisirt aus heisser verdünnter Essigsäure in breiten Spiessen, aus Benzol-Benzin in gut ausgebildeten, grossen, farblosen Prismen, es schmilzt bei 107—108° und löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht; auch von heissem Wasser und heisser verdünnter Salzsäure wird es gelöst.

Im luftverdünnten Raum getrocknet ergab die Analyse:

Analyse: Ber. für $C_5Cl_4H_3NO$.

	Procente:	C 23.94,	H 1.20, Cl 56.53,	N 5.60.
Gef.	»	» 24.05,	» 1.26, » 56.17, 56.18,	» 6.20.

Ueberführung in die Trichloracetyl-β-chloracrylsäure: $CCl_3.CO.CCl:CH.COOH$. Das eben beschriebene Amid wird mit etwa der

zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Erkalten des Röhreninhalts scheiden sich perlmutterglänzende Blättchen der Säure aus, denen meist noch etwas unzersetztes Amid beigemischt ist. Durch Ausziehen mit essigsaurem Natron und Ausfällen mit Salzsäure lässt sich die Säure leicht reinigen; man erhält sie dann in schönen, glänzenden, bei 126° schmelzenden Blättchen, übereinstimmend in Eigenschaften und Verhalten mit der früher von uns aus Pentachloresorcin erhaltenen Säure[1]).

Tetrachlorimidoketo-*R*-penten, $\begin{matrix}CCl\,.\,C:NH\\ \|\quad\quad >CCl_2.\\ CCl\,.\,CO\end{matrix}$

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt weniger gut wie die der beiden chlorärmeren Imidoketone, da sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Säure, $CCl_3\,.\,CO\,.\,CCl:CCl\,.\,CCl_2\,.\,COOH$, neben dem Imidoketon unter Abspaltung von Chloroform eine saure Substanz bildet, welche in Wasser löslich ist und der angesäuerten Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des Imidoketons durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann[2]).

Wie schon in der Einleitung angegeben worden ist, kann das Tetrachlorimidoketon noch auf einem anderen Wege erhalten werden, nämlich aus dem Amid, $CCl_2H\,.\,CO\,.\,CCl:CCl\,.\,CONH_2$ durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Das Amid erhält man nach Zincke und Rabinowitsch aus dem leicht zugänglichen Tetrachlordiketo-*R*-penten, $\begin{matrix}CCl\,.\,CO\\ \vdots\\ CCl\,.\,CO\end{matrix}>CCl_2$ durch Einwirkung von Ammoniak.

[1]) Diese Berichte 26, 506.

[2]) Beim Verdunsten hinterlässt der Aether eine stickstoffhaltige, krystallinische Masse, welche in Wasser unlöslich ist; man reinigt sie nach dem Auspressen durch Lösen in wenig Alkohol und Zusatz von Wasser; es scheiden sich ölige Tropfen aus, welche aber bald krystallinisch erstarren. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 80°. In Alkali ist die Verbindung löslich, Salzsäure bewirkt keine Fällung, Aether zieht aus der sauren Flüssigkeit die unveränderte Substanz aus. Die Analyse führt zu der Formel: $C_5Cl_4O_2NH$.

Analyse: Ber. Procente: C 24.15, H 0.39, Cl 57.07.
Gef. » » 24.46, » 0.09, » 57.03.

Danach dürfte die Verbindung das Imid der Perchlorglutaconsäure: $\begin{matrix}CCl\,.\,CO\,.\,NH\\ \vdots\\ CCl\,.\,CCl_2\,.\,CO\end{matrix}$ sein, entstanden aus der Perchlorglutaconaminsäure, welche aus der angewandten Säure nach folgender Gleichung entsteht:

$$CCl_3\,.\,CO\,.\,CCl:CCl\,.\,CCl\,.\,COOH + NH_3 = NH_2\,.\,CO\,.\,CCl:CCl\,.\,CCl_2\,.\,COOH + CCl_3H.$$

Diese Aminsäure ist in Wasser löslich und bildet sich wahrscheinlich zurück beim Lösen des Imids in Natronlauge.

Zur Umwandlung in das Imidoketon wird das Amid mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis es vollständig in Lösung gegangen ist, man lässt dann die bräunlich gewordene Lösung erkalten, giesst in kaltes Wasser und krystallisirt das ausgeschiedene Imidoketon aus heissem Alkohol um. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $C_5Cl_4H_3NO_2 = C_5Cl_4HNO + H_2O$, sie ist bereits vorn besprochen worden.

Das Imidoketon, C_5Cl_4HNO krystallisirt in langen, farblosen filzigen Nadeln, welche bei 203° schmelzen. Alkohol und Eisessig lösen die Verbindung in der Hitze reichlich, weniger in der Kälte, verdünnte Salzsäure und Wasser wirken nicht lösend.

Analyse: Ber. für C_5Cl_4HNO.

Procente: C 25.76, H 0.43, Cl 60.90, N 6.00.

Gef. » » 25.54, » 0.76, » 60.52, » 6.18.

Mit verdünnter Natronlauge erwärmt, geht das Imidoketon in Lösung, beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz in schönen stark irisirenden Blättchen aus, die an der Luft verwittern. Beim Kochen mit Alkohol oder Wasser zersetzt sich das Natriumsalz, es ist in Lösung nur bei Gegenwart von Alkali beständig.

Beim Erhitzen mit Salzsäure geht das Imidoketon in Dichloracetyl-α-β-dichloracrylsäure, $CCl_2H.CO.CCl:CCl.COOH$, über, welche weiter unten beschrieben werden soll, beim Behandeln mit Chlor entsteht das Imidchlorid, $CCl_3.CO.CCl:CCl.C(NH)Cl$, aus welchem mit Leichtigkeit das zugehörige Amid, $CCl_3.CO.CCl:CCl.CONH_2$, sowie weiter die schon früher von uns [1]) dargestellte Säure, $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$ (Perchloracetylacrylsäure) gewonnen werden kann.

Mit dem Tetrachlorimidoketon sind auch einige vorläufige Reductionsversuche unternommen worden; bei Anwendung von Jodwasserstoff und von Natriumamalgam wurde Ammoniak erhalten, während die Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung zu einer gut charakterisirten Base, wahrscheinlich zu Amidopentamethylen führte. (Vergl. hierüber die Einleitung).

Ueberführung in das Imidchlorid, $CCl_3.CO.CCl:CCl.C(NH)Cl$. Man vertheilt das Imidoketon in der fünfzehn- bis zwanzigfachen Menge Eisessig, sättigt mit Chlor und lässt bis zur vollständigen Auflösung, die nur langsam erfolgt, stehen. Beim Verdunsten des Eisessigs hinterbleibt dann eine Krystallmasse, welche nach dem Auspressen aus heissem Benzin umkrystallisirt wird.

Das Imidchlorid krystallisirt in concentrisch gruppirten Prismen oder in warzenförmigen, aus kleinen derben Nadeln bestehenden Aggregaten, beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels

[1]) Diese Berichte 25, 2230.

werden gut ausgebildete kleine Krystalle erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 111°, in Wasser ist es unlöslich, in den anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Kochen mit verdünnter Essigsäure geht es in das Amid über, ebenso beim Lösen in verdünnter Natronlauge.

Analyse: Ber. für C_5Cl_6HNO.

Procente: C 19.75, H 0.32, Cl 70.03.

Gef. » » 20.10, » 0.59, » 69.80.

Ueberführung in das Amid: $CCl_3 . CO . CCl : CCl . CO . NH_2$. Dieses Amid, welches bereits von Zincke und von Lohr[1]) beschrieben worden ist, entsteht beim Lösen des Imidchlorids in kalter verdünnter Natronlauge und scheidet sich beim Ansäuern ab; auch durch Erhitzen des Imids in essigsaurer Lösung unter Zusatz von Wasser kann es erhalten werden.

Aus Benzol-Benzin umkrystallisirt, wurden farblose Nadeln erhalten, welche rasch verwittern. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 145—146°, während früher 143° gefunden worden war.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5Cl_5H_2NO$.

Procente: C 21.27, H 0.70, Cl 62.13.

Gef. » » 21.58, » 0.83, » 62.07.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° kann das Amid in die zugehörige Säure übergeführt werden. Man zieht das Reactionsproduct mit essigsaurem Natron aus und fällt mit Salzsäure. Die Säure scheidet sich in perlmutterglänzenden weissen Blättchen aus, welche wasserhaltig sind und bei 51 — 52° schmelzen, während die getrocknete und aus Benzol-Benzin umkrystallisirte Säure bei 85 bis 86° schmilzt. Zincke und von Lohr, welche diese Säure zuerst untersuchten, fanden einen um ein Geringes niedrigeren Schmelzpunkt (50—51° und 83—84°).

Trichlorimidoketo-Methyl-*R*-penten, $\begin{matrix} C(CH_3) . C : NH \\ \| \qquad\quad > CCl_2 . \\ CCl . CO \end{matrix}$

Diese Verbindung ist bereits von Zincke und von der Linde[2]) beschrieben worden, welche sie aus der Säure $CCl_3 . CO . CCl : C(CH_3) . CCl_2 . COOH$ durch Einwirkung von Ammoniak darstellten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 187.5°. In Eigenschaften und Verhalten gleicht sie durchaus den oben beschriebenen Imidoverbindungen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird sie in die Dichloracetylchlormethacrylsäure $CCl_2H . CCl : C(CH_3) . COOH$ übergeführt;

[1]) Diese Berichte 25, 2230.

[2]) Diese Berichte 26, 323. Bei der Darstellung entstehen in bemerkbarer Menge Nebenproducte.

durch Chlor geht sie in ein Imidchlorid, $CCl_3 . CO . CCl : C(CH_3) . C(NH) . Cl$, über, aus welcher sowohl das zugehörige Amid, $CCl_3 CO . CCl : C(CH_3) . CONH_2$, als auch die entsprechende Säure dargestellt worden ist.

Ueberführung in das Imidchlorid, $CCl_3 . CO . CCl : C(CH_3) . C(NH)Cl$. Man suspendirt das Imidoketon in 10 Theilen Eisessig und leitet Chlor ein, wodurch rasch Lösung eintritt; lässt man jetzt verdunsten, so hinterbleibt eine farblose Krystallmasse, welche nach dem Auspressen aus Benzin umkrystallisirt wird.

Das Imidchlorid krystallisirt in harten, aus schönen farblosen Krystallen bestehenden Krusten, beim langsamen Verdunsten scheiden sich grosse gut ausgebildete Prismen ab, der Schmelzpunkt liegt bei 110°. Im Wasser ist die Verbindung unlöslich, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit kohlensaurem Natron tritt Gelbfärbung ein, dann unter Entfärbung langsames Lösen; ähnlich ist es mit Natronlauge, doch findet hier schnell Lösung statt, es entsteht das entsprechende Amid.

Die im luftverdünnten Raum getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_6 Cl_5 H_4 NO$.

Procente: C 25.41, H 1.41, Cl 62.57.

Gef. » » 25.75, » 1.68, » 62.80.

Ueberführung in das Amid, $CCl_3 . CO . CCl : C(CH_3) . CO . NH_2$. Das Imidchlorid wird mit Natronlauge übergossen, es färbt sich gelb und geht in Lösung, diese sofort angesäuert scheidet das Amid als dicken krystallinischen Niederschlag ab, welcher durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Essigsäure oder aus Benzol-Benzin gereinigt werden kann.

Weisse, concentrisch gruppirte Nadeln oder lange Blättchen, welche bei 117—118° schmelzen. Im Wasser und im Natriumacetat sind sie unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_6 Cl_4 H_5 NO_2$.

Procente: C 27.18, H 1.89, Cl 53.54.

Gef. » » 27.16, » 2.05, » 53.31.

Wird das Amid mit concentrrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, so geht es in die zugehörige Säure, $CCl_3 . CO . CCl : C(CH_3)COOH$, über; man reinigt dieselbe durch Lösen in Natriumacetat, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Benzin, man erhält kleine Nädelchen, welche sich identisch erwiesen mit der Säure, welche wir auch aus der Ketosäure des Pentachlororcins durch Oxydation mit gewonnen haben.[1])

[1]) Diese Berichte 26, 151.

Dichloracetyl-β-chloracrylsäure, $CCl_2H.CO.CCl:CH.COOH$.

Entsteht aus dem Imidoketon $CCl_2.CO.CCl:CH.C:NH$ durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100°. Die dunkelbraun gefärbte saure Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunsten gelassen. Man erhält ein bräunliches Oel, welches beim Anrühren mit Benzin zu einer krystallinischen Masse erstarrt; nach dem Auspressen reinigt man durch Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin.

Die Säure krystallisirt in concentrisch gruppirten Prismen oder Tafeln, welche bei 106—107° schmelzen, sie ist in Wasser, Eisessig, Aether, Benzol ziemlich löslich, weniger in Benzin.

Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raum getrocket.

Analyse: Ber. für $C_5Cl_3H_3O_3$.

Procente: C 27.60, H 1.39, Cl 48.94.
Gef. » 27.68, » 1.71, » 48.45.

Auch aus dem Imidoketon, $C_5Cl_2H_3NO$, lässt sich mit Hülfe des Imidchlorids resp. des Amids die obige Säure darstellen.

Durch Behandeln mit unterchloriger Säure kann die Dichloracetylchloracrylsäure leicht in die charakteristische Trichlorverbindung $CCl_3.CO.CCl:CH.COOH$ übergeführt werden; man löst in kohlensaurem Natron und sättigt mit Chlor, beim Stehen scheidet sich die Säure in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 126° ab.

Dichloracetyldichloracrylsäure, $CCl_2H.CO.CCl:CCl.COOH$.

Wir haben diese Säure zuerst aus dem Imidoketon,

$$CCl_2.CO.CCl:CCl.C:NH,$$

durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° dargestellt. Die Einwirkung findet nur langsam statt, auch bei 8—10stündigem Erhitzen bleibt noch etwas Imidoketon unzersetzt, von welchem die Säure leicht durch Lösen in essigsaurem Natron, worin das Imidoketon unlöslich ist, befreit werden kann. Die Lösung wird mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten hinterbleibt ein Oel, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin.

Die Dichloracetyldichloracrylsäure krystallisirt in schönen farblosen Prismen, welche bei 71° schmelzen; einmal geschmolzen, bleibt sie leicht ölig, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausser Benzin, ist sie leicht löslich, in Wasser schwer löslich.

Zur Analyse wurde in luftverdünntem Raum getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5Cl_4H_2O_3$:

Procente: C 23.83, H 0.79, Cl 56.32.

Gef. » » 23.81, » 0.98, » 56.37.

Viel leichter gewinnt man die Dichloracetyldichloracrylsäure aus dem Amid $C_5Cl_4H_3NO_2$, welches sich nach Zincke und Rabinowitsch aus dem Keton $\begin{matrix}CCl\,.\,CO\\ \vdots\\ CCl\,.\,CO\end{matrix}>CCl_2$ durch Einwirkung von Ammoniak darstellen lässt. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure nimmt es Wasser auf, spaltet Ammoniak ab und geht in die Säure über[1]), während es umgekehrt durch Erhitzen mit Schwefelsäure Wasser verliert und das oben formulirte Imidoketon liefert (vergl. dieses).

Durch unterchlorige Säure kann die Dichloracetylverbindung leicht in die Trichlorverbindung, $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$, übergeführt werden; man löst in verdünnter Chlorkalklösung, lässt einige Zeit stehen und säuert dann an, die Säure scheidet sich ölig aus, erstarrt aber bald. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurden perlmutterglänzende Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 52—53° gefunden wurde, während die getrocknete und aus Benzin umkrystallisirte Säure bei 85 — 86° schmolz.

Dichloracetylchlormethacrylsäure, $CCl_2H.CO.CCl.C(CH_3).COOH$.

Dargestellt aus dem Imidoketon, $CCl_2.CO.CCl.C(CH_3).C:NH$, durch 8—10stündiges Erhitzen mit 20 Theilen conc. Salzsäure auf 100°. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil der Säure aus, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Zur Reinigung wird aus Benzol-Benzin umkrystallisirt.

Die Säure bildet farblose, derbe, glänzende Nadeln und Prismen, sie schmilzt bei 105—106°. In heissem Wasser ziemlich löslich, weniger in kaltem und in wässriger Salzsäure; Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol lösen die Säure leicht.

Die Analyse der im luftverdünnten Raum getrockneten Säure ergab:

Ber. für $C_6Cl_3H_5O_3$.

Procente: C 31.11, H 2.18, Cl 45.97.

Gef. » » 30.79, » 2.37, » 45.67.

Sehr leicht lässt sich die Säure in die chlorreichere Säure überführen, man löst in verdünnter Chlorkalklösung und säuert mit Sals-

---

[1]) Durch diesen Uebergang kennzeichnet es sich als das Amid obiger Säure, wofür es auch gleich anfangs gehalten wurde.

säure an. Es scheiden sich glänzende Blättchen ab, welche bei 135° schmelzen, identisch mit der Säure $CCl_3 . CO . CCl : C(CH_3) . COOH$, welche wir früher auf anderem Wege erhalten haben[1]). Eine Chlorbestimmung ergab 53.43 pCt., während sich 53.54 pCt. berechnen.

---

316. O. Billeter: Ueber pentasubstituirte Dithiobiurete. I.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Vor mehreren Jahren habe ich in Gemeinschaft mit A. Strohl eine Reihe von Verbindungen beschrieben, welche, entstanden durch Wechselwirkung von secundären Thiocarbaminchloriden und tertiären Thioharnstoffen, die Zusammensetzung von vollständig substituirten Dithiobiureten besassen[2]). Je zwei der betreffenden Verbindungen, welche erhalten worden waren durch Vertauschen der an die Amidstickstoffatome gelagerten Alkyle, unterschieden sich durch eine Schmelzpunktsdifferenz von etwa 1°, woraus wir den Schluss ziehen zu müssen glaubten, dass den Verbindungen selbst asymmetrische Constitution zuzuschreiben sei, dass also die Thioharnstoffe auch hier wie gewöhnlich — wo nicht immer — in der Mercaptanform reagirt hätten.

Angesichts der Geringfügigkeit des constatirten Unterschiedes und da den Körpern durch Reagentien nicht leicht beizukommen war, schien es jedoch wünschenswerth, die Thatsache selbst in prägnanterer Weise zum Ausdruck zu bringen, d. h. womöglich durch andere Auswahl der Kohlenwasserstoffradicale den Unterschied zu vergrössern.

Hr. H. von Pury hat auf meine Veranlassung diese Aufgabe übernommen. Seine Untersuchung hat nun aber das unerwartete Resultat ergeben, dass, wenn in unseren früheren Verbindungen die Phenylgruppen theilweise durch Alkyle ersetzt werden, jener Unterschied verschwindet, indem nicht mehr Paare von isomeren, sondern identische Körper erhalten werden. So wurde aus Dimethylthiocarbaminchlorid und Aethylthiocarbanilid (a) einerseits und aus Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Dimethylphenylthioharnstoff (b) andererseits dieselbe Verbindung erhalten, Schmp. 98.8°.

Diese Verbindung ist demnach zweifellos symmetrisch constituirt, ihre Zusammensetzung wird durch die folgende Formel wiedergegeben:

$$S : C\begin{cases} N C_2 H_5 . C_6 H_5 \\ N C_6 H_5 \end{cases}$$
$$S : C\begin{cases} N C_6 H_5 \\ N (CH_3)_2 \end{cases}$$

[1]) Diese Berichte 26, 512. [2]) Diese Berichte 21, 102.

Dieses Ergebniss schien zu dem Schluss zu berechtigen, dass in diesen Fällen die Thioharnstoffe in der normalen symmetrischen Form in Wirkung getreten seien, während in der früheren Versuchsreihe das Umgekehrte stattgefunden zu haben schien.

Eine derartige Verschiedenheit in der Wirkungsweise vollkommen analog zusammengesetzter Verbindungen könnte aber, wenn sie wirklich statthätte, kaum in der Verschiedenheit von deren Zusammensetzung allein ihre Erklärung finden, um so weniger, als ja in beiden Versuchsreihen zum Theil dieselben Ingredienzien zur Anwendung gekommen waren. Es war vielmehr zu vermuthen, dass die Versuchsbedingungen dabei eine Rolle gespielt haben dürften. In der That, während wir bei Wasserbadtemperatur operirt hatten und unter Zuhülfenahme einer tertiären Base zur Fixirung der frei werdenden Salzsäure, hatten sich diese Bedingungen bei der neuen Versuchsreihe als ungeeignet erwiesen. Pury erwärmte nur auf etwa 50—60° und liess die tertiäre Base weg. Dabei entstanden zunächst mehr oder weniger beständige salzartige Verbindungen, welche, mit alkoholischem Kali zerlegt, die gewünschten Biurete lieferten.

Es war daher die Möglichkeit gegeben, durch Abänderung der Versuchsbedingungen mit denselben Ingredienzien verschiedene Producte zu erhalten. Das Experiment bestätigte die Vermuthung.

Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Propylthiocarbanilid vereinigen sich in der Kälte zu einem Chlorhydrat, aus welchem durch Kalilauge ein basischer Körper abgeschieden wird, der von dem früher beschriebenen mit denselben Ausgangsmaterialien erhaltenen Dithiobiuret gänzlich verschieden ist. Der neue Körper krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, blass gelblichen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 68.2°, die in Alkohol und namentlich in Aether leicht löslich sind. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, geht die neue Verbindung vollständig und ohne Gewichtsveränderung in die gelben Nadeln des früheren Körpers über.

Nach dem Gesagten wäre nun zu erwarten gewesen, dass durch Vertauschen der Alkyle in den Ingredienzien derselbe neue Körper erhalten werden würde. Dies ist aber keineswegs der Fall; Propylphenylthiocarbaminchlorid und Aethylthiocarbanilid vereinigen sich ebenfalls glatt zu einem Chlorhydrat, das aber in Krystallform und Löslichkeit von dem vorigen erheblich abweicht, und aus welchem durch Kalihydrat eine Base in Freiheit gesetzt wird, die noch nicht hat zum Krystallisiren gebracht werden können. Sie bildet ein leicht lösliches consistentes Harz, das durch Erwärmen, in Lösung allmählich schon in der Kälte, in sein stabiles Isomeres umgewandelt wird.

Die beiden Umwandlungsproducte zeigen genau die früher beobachteten Schmelzpunkte mit einer Differenz von 0.8°.

Mit Auffindung der neuen Verbindungen erscheint nun die Sachlage gänzlich verändert. Für diese unbeständigen Körper, welche unter sich viel erheblichere Unterschiede aufweisen als ihre stabilen Isomeren, und deren labiles Gleichgewicht viel eher an das Verhalten der Alkylderivate der Thioharnstoffe von Will erinnert, ist jetzt offenbar die asymmetrische Constitutionsformel zu beanspruchen. Sie mögen der Kürze wegen als Pseudodithiobiurete bezeichnet werden.

Damit fällt aber die für die Schmelzpunktsdifferenz ihrer stabilen Isomeren gegebene Erklärung dahin. Wenn ich absehe von der Möglichkeit, die Beziehungen zwischen den labilen Verbindungen und ihren stabilen Isomeren durch Stereoisomerie zu erklären, woran bei der grossen Verschiedenheit der in Rede stehenden Körper nicht zu denken ist und wofür auch sonst kein Grund vorliegt, so kommt nun für die stabilen Formen naturgemäss zunächst die symmetrische Formel mit der Gruppirung $\begin{matrix} S:C<N \\ S:C<N \end{matrix}$, vielleicht auch eine Zwischenform



in Betracht.

Halte ich hieran fest, ohne für den Augenblick die Frage zu prüfen, ob und wie die Isomerie zwischen den beiden Verbindungen — deren Zusammensetzung nunmehr durch die gleiche Constitutionsformel ausgedrückt würde — in Einklang gebracht werden könnte, so sind es jetzt diese stabilen Körper, welchen die Biurete Pury's entsprechen.

Es wirft sich demgemäss auch in Bezug auf die letzteren die Frage auf, ob sie nicht ebenfalls Umwandlungsproducte von primär entstandenen Pseudodithiobiureten seien. Der Versuch hat diese Frage in bejahendem Sinne beantwortet.

Aus den beiden oben mit (a) und (b) bezeichneten Combinationen werden bei Ausschluss von jeder Wärmezufuhr durch directe Vereinigung zwei in Krystallform und Löslichkeit verschiedene Chlorhydrate erhalten, welche mit Kalilauge zerlegt, zwei ebenfalls unter sich sowie von dem Biurete Pury's verschiedene Körper liefern. Beide gehen unter dem Einfluss der Wärme in das in gut ausgebildeten isometrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 98.8° anschiessende Biuret Pury's über.

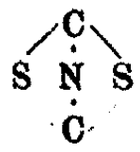
Es kann kein Zweifel darüber bestehen, dass in dem eben scizzirten Falle sich zunächst zwei metamere Verbindungen asym-

metrischer Constitution bilden, welche unter dem Einfluss der Wärme in identische Verbindungen symmetrischer Structur, d. h. in Derivate des normalen Biurets übergehen:

a) $S:C<^{NC_2H_5 . C_6H_5}_{S}$ $C_6H_5N:C<^{S}_{N(CH_3)_2}$ → $S:C<^{NC_2H_5 . C_6H_5}_{NC_6H_5}$ $S:C<^{NC_6H_5}_{N(CH_3)_2}$

b) $S:C<^{N(CH_3)_2}_{S}$ $C_6H_5N:C<^{S}_{NC_2H_5 . C_6H_5}$ → $S:C<^{NC_2H_5 . C_6H_5}_{NC_6H_5}$ $S:C<^{NC_6H_5}_{N(CH_3)_2}$

Den Uebergang darf man sich wohl so vorstellen, dass die beiden Doppelbindungen des Imidstickstoffs und des einen Schwefelatoms sich zu vier einfachen Bindungen umlagern, unter Bildung einer Zwischenform mit der Atomgruppirung



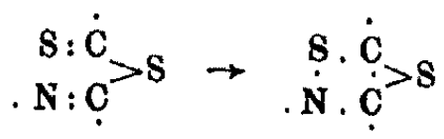
Vielleicht stellt dieses oben schon angedeutete Formelbild sogar die endgültige Vertheilung der betreffenden Valenzen dar.

Wenn solcherweise von den in der neuen Reihe sich abspielenden und noch zu gewärtigenden Vorgängen ohne Schwierigkeit genügende Rechenschaft gegeben werden kann, so besteht hingegen in Bezug auf die in der früheren Reihe beobachteten Erscheinungen eine Lücke, auf die ich nun zurückzukommen habe. Das Auftreten von zwei stabilen Verbindungen durch Umwandlung der beiden metameren Pseudodithiobiurete wird durch die angezogenen Constitutionsformeln nicht erklärt. Hier drängt sich dann von selbst der Gedanke an die Annahme von Stereoisomerie in den Vordergrund. Die empirische Vergleichung der beiden Reihen von Verbindungen, von denen sich die eine durch das Fehlen der zu interpretirenden Isomeriefälle auszeichnet, würde zwei Anhaltspunkte zu einer Erklärung an die Hand geben: Einmal ist in sämmtlichen Verbindungen dieser letzteren Reihe wenigstens das eine Amidstickstoffatom nur mit aliphatischen Alkylen verbunden, während in denen der früheren Reihe jedes einen Phenylrest trägt. Weiter aber sind in den Verbindungen der neuen Reihe die beiden an das eine Stickstoffatom gebundenen Alkyle gleich, während in den früheren Biureten jeder der Amidreste zwei unter sich verschiedene Kohlenwasserstoffradicale beherbergt.

Es hätte selbstverständlich keine Schwierigkeit, sich eine geometrische Vorstellung zu bilden, welche einen in diesem Sinne sich geltend machenden Einfluss dieser Factoren, zumal des letzteren, zur Anschauung brächte. Da indess die mechanische Begründung derartiger Vorstellungen die Zuhülfenahme von Voraussetzungen erfordern würde, für welche in den bisher auf dem Gebiete der Stereochemie

zur Geltung gelangten Hypothesen keine directe Stütze zu finden ist, so ziehe ich es vor, eine diesbezügliche Discussion zu verschieben, bis durch genügendes experimentelles Material die thatsächliche Begründung auf feste Füsse gestellt sein wird.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass eine Möglichkeit besteht, von der in Rede stehenden Isomerie Rechenschaft zu geben, ohne Annahme von Stereoisomerie. Es ist wohl denkbar, dass der Imidstickstoff und das doppelt gebundene Schwefelatom zu Ringbildung Veranlassung geben könnten, gemäss dem Schema:



Diese Möglichkeit ist zwar im Auge zu behalten, doch scheint sie mir so gut wie ausgeschlossen, da nicht einzusehen ist, warum diese Ringschliessung nur bei den Körpern der früheren Reihe Platz gegriffen haben sollte. Die beobachteten Uebergänge müssten ja dann in den beiden Reihen auf ganz verschiedene Umlagerungen zurückgeführt werden, wozu kein Grund vorliegt.

Schliesslich möchte ich darauf hinweisen, dass mir in den geschilderten Verhältnissen ein gewichtiges Argument gegen die Auffassung der Thioharnstoffe als tautomerer Verbindungen zu liegen scheint. Ich gedenke hierauf zurückzukommen.

Hr. von Pury wird seine Arbeit an anderer Stelle ausführlich darlegen. Ich kann mich daher mit einer Aufzählung der von ihm erhaltenen Resultate begnügen, umsomehr als in der Fortsetzung dieser Untersuchung darauf zurückzukommen sein wird.

Tertiäre Thioharnstoffe.

1. Dimethylphenylthioharnstoff, $CSH.NC_6H_5.N(CH_3)_2$. Aus Dimethylamin und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung. Grosse farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 132—132.5°.

2. Diäthylphenylthioharnstoff, $CSH.NC_6H_5.N(C_2H_5)_2$. Entsteht ohne Zweifel durch Vereinigung von Phenylsenföl und Diäthylamin, die unter starker Wärmeentwicklung reagiren, konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden.

3. Dipropylphenylthioharnstoff, $CSH.NC_6H_5.N(C_3H_7)_2$. Aus Dipropylamin und Phenylsenföl in Alkohol. Farblose Nadeln, Schmp. 66°.

4. Diamylphenylthioharnstoff, $CSH.NC_6H_5.N(C_5H_{11})_2$. Aus Diamylamin und Phenylsenföl in Petroleumäther. Perlmutterglänzende Blättchen, aus Petroleumäther; in Alkohol äusserst leicht löslich. Schmp. 72—72.3°.

5. Dimethyläthylthioharnstoff, $CSH.NC_2H_5.N(CH_3)_2$. Aus Dimethylamin und Aethylsenföl, in alkoholischer Lösung; Abdampfen und Destilliren des Rückstandes im Leeren. Farblose Nadeln, Schmp. 37—37.5°

6. Dipropyläthylthioharnstoff, $CSH.NC_2H_5.N(C_3H_7)_2$. Aus Dipropylamin und Aethylsenföl, in Petroleumäther und Abkühlen der Lösung. Schöne, farblose, äusserst leicht lösliche Krystalle; Schmp. 34—34.5°.

7. Diäthylphenylthioharnstoff, $CSH.NC_6H_5.N(C_2H_5)_2$. Aus Diäthylamin und Phenylsenföl wie der vorige zu erhalten und diesem sehr ähnlich. Schmp. 34—34.5°.

Secundäre Thiocarbaminchloride.

1. Dimethylthiocarbaminchlorid, $SCN(CH_3)_2Cl$. Gelbliche Prismen, sehr leicht in Chloroform und Aether, etwas weniger in Petroleumäther löslich. Schmp. 42°.

2. Diäthylthiocarbaminchlorid, $SCN(C_2H_5)_2Cl$. Gut ausgebildete, schwach gelbliche Prismen, etwas weniger löslich als (1). Schmp. 46.2—46.5°. Sdp. 108° bei 10 mm Druck.

3. Dipropylthiocarbaminchlorid, $SCN(C_3H_7)_2Cl$. Schwach gelbliche Flüssigkeit. Sdp. 124.2—124.3 bei 10 mm Druck.

4. Diamylthiocarbaminchlorid, $SCN(C_5H_{11})_2Cl$. Gelbliche Flüssigkeit. Sdp. 165—170° bei 16 mm Druck.

Diese vier Verbindungen wurden nach der früher beschriebenen Methode[1]) erhalten. Am citirten Orte ist jedoch ein Versehen zu verbessern; es soll heissen (Zeile 3 des Textes): »Es genügt, die wässrige Lösung des Chlorhydrates der Base etc.« Die nicht krystallisirenden Dipropyl- und Diamylderivate wurden durch Destillation im Leeren gereinigt.

Dithiobiurete.

1. Dimethyläthyldiphenyldithiobiuret, $C_2S_2NC_6H_5.N(CH_3)_2NC_2H_5.C_6H_5$. Bildet, wie schon erwähnt, gut ausgebildete isometrische Krystalle von hellgelblicher Farbe. Schmp. 98.8°. Ein Chlorhydrat hat Pury nicht isolirt.

2. Dimethyldipropylphenyldithiobiuret, $C_2S_2NC_6H_5.N(CH_3)_2.N(C_3H_7)_2$. Die Ingredienzien, $CSN(CH_3)_2Cl$ und $CSH.N(C_6H_5)N(C_3H_7)_2$ oder $CSN(C_3H_7)_2Cl$ und $CSHNC_6H_5N(CH_3)_2$, vereinigen sich, wenn in gelinder Wärme zusammengeschmolzen, unter Wärmeentwicklung und Bildung eines Chlorhydrates, das aus der gesättigten alkoholischen Lösung der Reactionsmasse durch Aether krystallinisch gefällt wird. Nach dem Zerlegen mit Kali wird aus den beiden Producten ein in hübschen, fast farblosen Krystallen an-

[1]) Diese Berichte 20, 1629.

schiessendes Biuret erhalten, welches aber erst nach wiederholtem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 80.5—81° zeigte.

3. Dimethyldiäthylphenyldithiobiuret, $C_2S_2NC_2H_5N(CH_3)_2 . NC_2N_5 . C_6H_5$. Die beiden Combinationen: $CSN(CH_3)_2Cl$ mit $CSH . NC_2H_5 . NC_2H_5 . C_6H_5$ und $CSNC_2H_5 . C_6H_5Cl$ mit $CSH . NC_2H_5N(CH_3)_2$, geben wie bei (2) ein leicht zu isolirendes Chlorhydrat, aus dem das Biuret in lebhaft gelb gefärbten Nadeln oder Prismen vom Schmp. 113.5—114° erhalten wird.

Pseudodithiobiurete.

Zur Gewinnung der labilen Pseudodithiobiurete wird wie folgt verfahren: Das Gemisch aus dem fein gepulverten Thioharnstoff und 1 Mol. Thiocarbaminchlorid wird in der eben nöthigen Menge Chloroform kalt gelöst und sich selbst überlassen. Nach ein bis zwei Tagen ist in der Regel das Ganze zu einem mehr oder weniger consistenten Brei erstarrt. Dieser, mit Aether zerrieben und gewaschen, liefert ohne Weiteres das reine Chlorhydrat. Durch allmählichen Zusatz von Aether zur kalt gesättigten alkoholischen Lösung werden die Chlorhydrate krystallinisch gefällt. Zur Reinigung derselben ist jedoch diese Operation überflüssig.

Die Chlorhydrate besitzen keinen bestimmten Schmelzpunkt. In das über eine bestimmte Temperatur erwärmte Bad eingeführt, bleiben sie einige Zeit fest, um dann mehr oder weniger rasch unter Zersetzung zu schmelzen.

Die Abscheidung des Biurets dient zugleich als Bestimmung des Chlorgehaltes. Abgewogene Mengen des Chlorhydrates werden in alkoholischer Lösung mit titrirter alkoholischer Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zerlegt; es werden in der Regel bis auf 0.1 ccm genau die berechneten Volumina Alkali bis zur Rothfärbung verbraucht. Die Weiterverarbeitung wechselt je nach der Natur der gebildeten Körper.

1. α-Aethylpropyltriphenylpseudodithiobiuret,

$$\begin{matrix} S : C < {}^{N\,C_2H_5 . C_6H_5}_{S} \\ C_6H_5N : C < {}^{S}_{N\,C_3H_7 . C_6H_5} \end{matrix}.$$

Das Chlorhydrat krystallisirt in vereinzelten, anscheinend quadratischen Individuen, löslich in ca. 5 Theilen Alkohol. Wird die nach dem Titriren vom Chlorkalium abfiltrirte Lösung im Leeren eingeengt, so scheiden sich daraus die bereits beschriebenen Rhomboëder vom Schmp. 68.2—69° ab. Wird der Körper über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so ist bei ca. 100° das Ganze zur gelblichen strahligen

Masse erstarrt, die dann bei 166° von Neuem schmilzt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die neue Verbindung in flüssiger Form zurück.

2. *β*-Aethylpropyltriphenylpseudodithiobiuret,

$$S:C<^{N\,C_3H_7\,.\,C_6H_5}_{S}$$
$$C_6H_5N:C<^{S}_{N\,C_2H_5\,.\,C_6H_5}$$

Das Chlorhydrat bildet nach dem Umkrystallisiren zu sternförmigen Gruppen vereinigte, fast farblose, klinorhombische Kryställchen, löslich in 4—5 Theilen Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung des durch Kali in Freiheit gesetzten Pseudobiurets scheidet sich letzteres beim Verdunsten oder auf Wasserzusatz als schwach gelblich gefärbtes, durchsichtiges, consistentes Harz ab. In Aether äusserst leicht löslich. Wird die ätherische Lösung im Leeren verdunstet, so verwandelt sich, kurze Zeit nachdem das Manometer seinen tiefsten Stand erreicht hat, das zurückgebliebene Harz unter explosionsartigem Aufschäumen in eine zerreibliche Masse. — Das Harz geht ohne Gewichtsveränderung in sein bei 165° schmelzendes Isomeres über.

3. *α*-Dimethyläthyldiphenylpseudodithiobiuret,

$$S:C<^{N(CH_3)_2}_{S}$$
$$C_6H_5N:C<^{S}_{N\,C_2H_5\,.\,C_6H_5}$$

Das Chlorhydrat bildet dem Anschein nach orthorhombische, zu Zwillingsbildung geneigte, gelbliche Kryställchen, löslich in etwa 15 Theilen Alkohol. Beim Titriren mit alkoholischem Kali fällt der grösste Theil des in Freiheit gesetzten Biurets als weisses, körnig-krystallinisches Pulver heraus. Durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether erhält man es in Form feiner, weisser Nädelchen vom Schmp. 89.8°. Löslich in etwa 150 Th. Alkohol.

4. *β*-Dimethyläthyldiphenylpseudodithiobiuret.

Das leicht lösliche Chlorhydrat liefert beim Umkrystallisiren verhältnissmässig grosse, gut ausgebildete Individuen. Löst sich in weniger als dem doppelten Gewicht Alkohol. Da auch hier das Biuret schwerer löslich ist als sein Chlorhydrat, so scheidet sich beim Operiren in concentrirter Lösung ein Theil der Base beim Titriren ab. Das in Lösung Gebliebene krystallisirt im Eisschrank in Form gelblicher Prismen zum grössten Theil heraus. Schmp. 91.2°. Löslich in ca. 30 Th. Alkohol.

Zur Umwandlung der beiden letzten Verbindungen in das leicht lösliche normale Biuret genügt es, sie kurze Zeit auf dem Wasserbad zu schmelzen.

Neuchâtel, Chemisches Laboratorium der Akademie.

317. A. Hantzsch und A. Miolati: Zur Bildung innerer Anhydride aus Ketoximsäuren.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Wie wiederholt bemerkt wurde, ist bei allen Oximen von der Constitution $C_nH_{2n+1}.CNOH.R$ die Configuration $C_nH_{2n+1}.\overset{\cdot\cdot}{C}.R$ $\quad\quad\quad

hohem Grade abhängig. Die Alkyle bezw. Kohlenwasserstoffreste wirken als Ringschützer bezw. Ringerzeuger eben nur, wenn sie direct mit der Ketoximgruppe verbunden sind; in anderer Stellung können sie die Ringschliessung ungünstig beeinflussen, ja sogar völlig verhindern.

So haben wir gefunden, dass während aus Benzoylessigäther und Hydroxylamin unter allen Umständen nur Phenyloxazolon $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . CH_2 . \underset{\cdot}{CO}$ entsteht, aus Aethylbenzoylessigäther stets nur $\overset{\cdot\cdot}{N} \cdots\cdots \underset{\cdot}{O}$ die offene Oximidosäure $C_6H_5 . CNOH . CH(C_2H_5) . COOH$ erzeugt wird, die sich bisher nicht zum äthylirten Phenyloxazolon hat anhydrisiren lassen. Desgleichen, während Acetessigester direkt in Methyloxazolon übergeführt wird, entstehen nach Wallach[1]) sowie nach W. H. Perkin[2]) aus disubstituirten Acet- und Benzoylessigäthern ebenfalls die offenen Oximidosäuren. Die Kohlenwasserstoffradicale wirken also, an ein dem Carboxyl benachbartes Kohlenstoffatom der β-Ketoximsäuren gebunden, gerade umgekehrt wie in den obigen Fällen; sie erschweren oder verhindern die intramoleculare Anhydrisirung.

Diese Abhängigkeit des Einflusses von der Stellung ist nicht einmal auf die Alkyle beschränkt; sie zeigt sich in gleicher Weise, wenn $R = COOR$. Denn das von uns aus Acetmalonsäureäther erhaltene Oxim besitzt die Formel $CH_3 . CNOH . CH{<}\begin{matrix}COOR\\COOH\end{matrix}$, und geht nicht durch Wasserverlust in Methyloxazoloncarbonsäureäther

$$CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . CH(COOR) . \underset{\cdot}{CO}$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N} \cdots\cdots\cdots\cdots \underset{\cdot}{O}$$

über.

Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen dürfte wohl auch die uns anfangs befremdende Thatsache stehen, dass das Dimethylglyoxim $CH_3 . CNOH . CNOH . CH_3$, obgleich ihm jedenfalls die Configuration eines Synglyoxims $CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{\underset{N . OH}{C}}$ $\quad$ $\overset{\cdot\cdot}{\underset{HO . N}{C}} . CH_3$ zukommt, sich doch nicht in Dimethylazoxazol $CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{\underset{N . O . N}{C}}$ $\quad$ $\overset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$ hat überführen lassen. Denn obwohl es ein Synglyoxim ist, befindet sich in ihm doch jedes Oximhydroxyl zu dem ihm nicht benachbarten Methyl in β-Stellung; es enthält wie die obigen nicht anhydrisirbaren Monoxime die Gruppe $. CNOH . C(C_xH_y)$, so dass die beiden Methyle auch hier die Ringbildung, bezw. die intramoleculare Abspaltung von Wasser erschweren werden.

[1]) Ann. d. Chem. 248, 166. [2]) Chem. Soc. 1891, 869.

Oxim der Aethylbenzoylessigsäure $C_6H_5.CNOH.CH(C_2H_5).COOH$ wurde aus dem rohen Ester durch Oximirung in concentrirt alkalischer, mit etwas Alkohol versetzter Lösung unter gelindem Erwärmen erhalten, und durch Fällen des durch Mineralsäure isolirten Productes vermittelst Kohlensäure aus Natronlösung gereinigt. Bildet kleine weisse Krystalle vom Schmp. 89—90°, löst sich als offene Säure im Gegensatz zu den Oxazolonen schon in der Kälte in Carbonaten auf und wird weder durch Essiganhydrid noch durch concentrirte Schwefelsäure verändert, bezw. anhydrisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 6.76.
Gef. » » 6.65.

Oxim der Acetmalonäthersäure $CH_3.CNOH.CH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\end{matrix}$ entsteht durch anhaltendes Kochen des Acetmalonsäureäthers mit Hydroxylaminchlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung; das Oxim krystallisirt beim Erkalten, wird durch Lösen in verdünntem Alkohol gereinigt, und bildet weisse Nädelchen vom Schmp. 148°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.4.
Gef. » » 7.5.

Die Aethersäure konnte weder anhydrisirt, noch zur Dicarbonsäure verseift werden. Nur in einem Falle wurden aus ihrer alkalischen Lösung beim vorsichtigen Ansäuern im ätherischen Auszuge Spuren einer gegen 110° schmelzenden festen Substanz erhalten; sie scheint sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd äusserst leicht vollständig zu zersetzen.

Ebenso wenig konnte die Aethersäure durch Verlust nur eines Carboxyls in Methyloxazolon übergeführt werden, was namentlich deshalb erwünscht gewesen wäre, weil man alsdann aus den Homologen des Acetmalonsäureäthers die bisher noch unbekannten Homologen des Methyloxazolons hätte gewinnen und auch an diesen die Wirkung der Alkyle auf die Aufspaltungsgeschwindigkeit hätte untersuchen können.

Diese kurze Notiz sollte nur deshalb schon jetzt veröffentlicht werden, weil danach für die Oxime ganz analoge Erscheinungen constatirt sind, wie sie auch von anderer Seite, besonders von C. Bischoff bei anderen Körperklassen beobachtet worden sind, dass nämlich der Einfluss der Radicale auf intramoleculare Reactionen in hohem Grade von ihrer Stellung abhängig ist.

Die genaue Untersuchung dieser Verhältnisse wird von dem Einen von uns (Miolati) fortgeführt.

Würzburg und Rom, im Juni 1893.

318. P. de Chambrier: Ueber die angebliche Bildung von Orthokresol aus Parahomosalicylsäure.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Ausser den allgemein bekannten und unzweifelhaften Fällen sogenannter intramolecularer Umlagerungen bei Benzolderivaten scheinen, wenigstens nach gewissen Literaturangaben, auch noch einige weniger bekannte Beispiele hierfür zu existiren. Einige aromatische Oxysäuren, welche durch Erhitzen mit Salzsäure auf hohe Temperaturen normal in Kohlensäure und die entsprechenden Phenole gespalten werden, sollen nämlich durch Destillation mit Kalk nicht in dieselben, sondern in stellungsisomere Phenole übergehen. Vor Allem entstehe nach Oscar Jacobsen[1]) aus Parahomosalicylsäure oder sogen. α-Kresotinsäure $CH_3C_6H_3(COOH)OH$ durch Salzsäure bei etwa 200° zwar Parakresol, aber auffallender Weise durch Destillation mit Kalk Orthokresol; desgleichen nach Reuter[2]), aus Xylenolcarbonsäure, $CH_3C_6H_2(CH_3)(COOH)OH$, unter gleichen Bedingungen nicht das entsprechende Orthoxylenol, sondern asymmetrisches Metaxylenol.

Derartige abnorme Reactionen hätten die nur durch einen sehr merkwürdigen Platzwechsel der Methylgruppen, vielleicht aber auch durch Verschiebungen zwischen den dem Benzol angehörenden Kohlenstoffatomen innerhalb des Ringes erfolgen können. Von diesen Gesichtspunkten aus unternahm ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hantzsch die nochmalige Untersuchung dieser Verhältnisse. Die α-Kresotinsäure war Hrn. Prof. Hantzsch durch Hrn. Dr. C. Kolbe in grosser Menge freundlichst zur Verfügung gestellt worden, wofür letzterem auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Diese aus p-Kresolnatrium und Kohlendioxyd fabricirte Säure war vollkommen rein; die ersten wie die letzten Krystallisationen schmolzen scharf bei 149°.

Die Säure wurde nun mit Kalk eingedampft, getrocknet und destillirt, und zwar bei wiederholten Versuchen sowohl mit der berechneten, als auch der doppelten, bezw. drei- und vierfachen Menge. Das Destillat, das günstigsten Falles reichlich 25 pCt. vom Gewichte der Säure ausmachte, wurde mit Wasserdampf destillirt, mit Potasche gewaschen und getrocknet. Es siedete nicht völlig constant; einmal ging die Hauptmenge bei 187—191°, ein anderes Mal gegen 195° unter 719 mm Druck über, während gleichzeitig reines Parakresol bei

[1]) Diese Berichte 11, 377. [2]) Diese Berichte 11, 30.

190—191° destillirte. Der corrigirte Sdp. des letzteren ist bekanntlich 198°, der des Orthokresols 188°. Im Kältegemisch wurde die Flüssigkeit theilweise fest und zwar der höher siedende Antheil vollständiger, als der niedriger siedende. Die abgepresste Masse schmolz bei 34—35°, also fast wie Parakresol (36°). Schon hierdurch war nachgewiesen, dass zum mindesten der Hauptmenge nach das normale Product der Parareihe entstanden war. Allein das von O. Jacobsen so erhaltene Phenol gab »beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd keine Spur von Paraoxybenzoësäure, sondern ausschliesslich Salzsäure«. Diese Angabe konnte ich in keiner Weise bestätigen, so oft ich auch die Kalischmelze ausführte.

Gleichviel ob mit der Hauptfraction oder mit dem Vorlauf, der doch gerade das Orthokresol hätte enthalten sollen, gearbeitet wurde, oder ob die unangegriffen gebliebenen Antheile der Phenole nochmals in gleicher Weise behandelt wurden, stets gingen bei Destillation der angesäuerten wässrigen Lösung nur so geringe Spuren einer flüchtigen Säure über, dass in der Regel nicht einmal deren Schmelzpunkt bestimmt werden konnte. Einmal war eine Spur Benzoësäure, ein anderes Mal eine Spur unangegriffener Kresotinsäure, nie aber auch nur die kleinste Menge Salicylsäure nachweisbar. Die gebildete Säure war vielmehr mit Wasserdampf nicht flüchtig und wie zu erwarten, Paraoxybenzoësäure. Von derselben waren 50—60 pCt. entstanden.

Reines Parakresol verhielt sich bei dieser Operation völlig gleich, während aus einer absichtlich zugefügten kleinen Menge Orthokresol ganz deutlich neben Paraoxybenzoësäure Salicylsäure entstanden war.

Zum Ueberfluss wurde auch noch die Methode von Baumann[1]) — Trennung der beiden Kresole in Form der Baryumsalze ihrer Sulfosäuren — sowie diejenige von Noelting[2]) — Ueberführung in Azoderivate, bez. in das in Alkali unlösliche Benzol-azo-Orthokresol — angewandt; wie zu erwarten, ohne Erfolg. Immerhin war das durch die Kalkdestillation aus α-Kresotinsäure gebildete Product, wie sein Verhalten bei der Destillation und beim Erstarren bewies, ein nicht völlig reines Parakresol. Der den Siede- und Schmelzpunkt herabdrückende Begleiter ist jedoch nichts anderes als Phenol; denn bei dem eben erwähnten Noelting'schen Verfahren wurde, freilich nur in sehr geringer Menge, das bei 148° schmelzende Benzolazophenol erhalten; desgleichen bei vorsichtiger Bromirung besonders der von der Kalischmelze nicht angegriffenen Antheile, neben verschiedenen Bromderivaten des Parakresols, auch das bei 55° schmelzende Dibromphenol.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, 185. [2]) Diese Berichte 17, 351.

Damit ist also nachgewiesen, dass aus *p*-Homosalicylsäure durch Destillation mit Kalk keine Spur von Orthokresol, sondern, wie zu erwarten, Parakresol entsteht, welches nur von etwas Phenol begleitet wird. Letzteres bildet sich wahrscheinlich dadurch, dass der Aetzkalk, ähnlich wie das Aetzkali, nur in viel geringerem Betrage, auch oxydirend wirkt, d. i. die Kresotinsäure in Oxyisophtalsäure verwandelt, welche dann in Kohlendioxyd und Phenol zerfällt.

Die Angabe O. Jacobsen's, dass Orthokresol entstehe, hätte vielleicht folgendermaassen erklärt werden können: Die von ihm verwandte Kresotinsäure war aus α-Metaxylenol, $C_6H_3(OH)_1(CH_3)_2(CH_3)_4$, gewonnen worden, hätte also möglicherweise die isomere Säure $C_6H_3(OH)_1(CH_3)_2(COOH)_4$ enthalten und aus dieser Orthokresol erzeugen können. Allein bei der von uns ebenfalls ausgeführten Kalischmelze reinen α-Metaxylenols — aus reinem α-Metaxylidin nach Noelting [1]) erhalten und constant bei 206° siedend — wurde als mit Wasserdämpfen flüchtige Säure einzig α-Kresotinsäure, als unflüchtig ein Gemisch von Oxyisophthalsäure und Paraoxybenzoësäure erhalten, welch' letztere aus ersterer secundär durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstanden sein muss. Es bleibt also unaufgeklärt, wodurch der nunmehr berichtigte Irrthum entstanden sein könnte; fest steht aber, dass sich Orthokresol unter keinen Bedingungen bildet. Damit dürfte wohl auch die eingangs erwähnte Angabe, dass aus der vom α-Orthoxylenol derivirenden Carbonsäure durch Destillation mit Kalk α-Metaxylenol entstehe, schwerlich aufrecht erhalten werden können. Das fragliche Product wird jedenfalls ein etwas unreines Orthoxylenol gewesen sein, dessen Identificirung auch dadurch erschwert werden musste, dass die sechs Xylenole überhaupt erst viel später scharf charakterisirt worden sind.

Zürich, chem. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

319. Otto N. Witt: Ueber einige neue Laboratoriumsapparate.

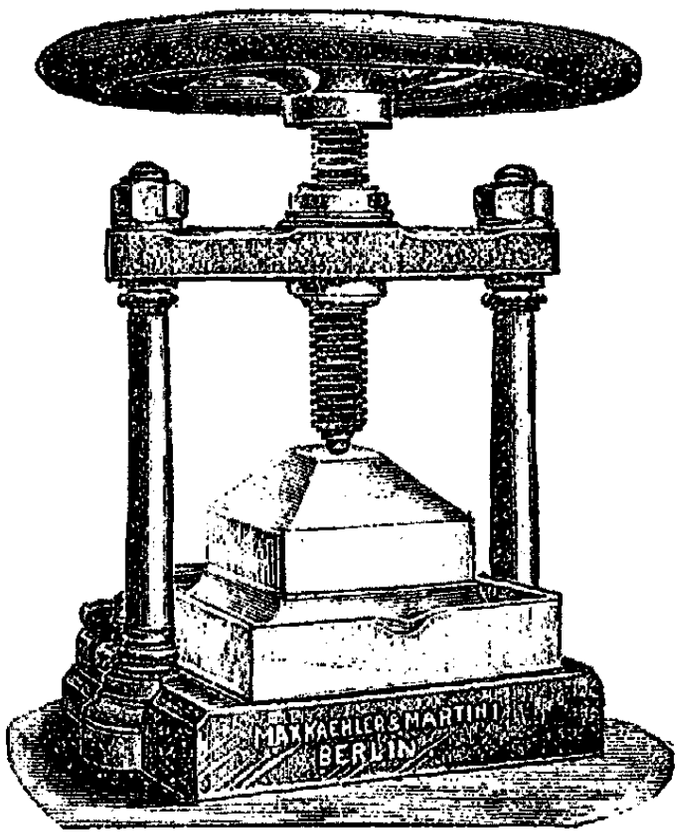
(Eingegangen am 29. Juni.)

Bei der Ausführung verschiedener Arbeiten hat sich im hiesigen Laboratorium das Bedürfniss nach gewissen Hülfsmitteln herausgestellt, welche jeweilen für den betreffenden Zweck neu construirt wurden, sich aber bei weiterem Gebrauch als vielfach verwendbar erwiesen haben. In der Hoffnung, dass dieselben auch anderen Fachgenossen sich nützlich zeigen mögen, erlaube ich mir dieselben hiermit zu beschreiben.

[1]) Diese Berichte 18, 2674.

1. Laboratoriumspresse.

Es giebt sehr viele, speciell für den Gebrauch in Laboratorien gebaute Pressen, welche aber dem häufig eintretenden Bedürfnisse, kleine Mengen von Substanzen rasch und in sauberer Weise abzupressen nicht genügen. Ich habe mich seit Jahren zu diesem Zwecke einer gewöhnlichen Copirpresse bedient, welche aber den Fehler hat, dass ihre Pressbacken aus einem angreifbaren Material gefertigt sind und ausserdem nicht leicht herausgenommen und gereinigt werden können. Ich habe daher versucht, eine Presse mit beweglichen Backen aus Porcellan zu construiren. Dabei ergab sich die unerwartete Schwierigkeit, dass die Herstellung genügend starker, massiver Porcellanklötze nur sehr schwer gelingt, während hohle Klötze, selbst wenn die Scherbenstärke 2 cm und mehr beträgt, bei einigermaassen starkem Druck zerpresst werden.



Hr. Dr. Heinecke, Director der Königl. preussischen Porcellanmanufactur, hat die grosse Freundlichkeit gehabt, auf meine Bitte die Herstellung massiver Porcellanklötze in die Hand zu nehmen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage. Die Pressbacken, welche jetzt von der Porcellanmanufactur hergestellt werden, bestehen aus vollständig dichter Porcellanmasse und sind ausserdem glasirt. Das Untertheil hat 240mm im Quadrat und ist mit einer ringsherumlaufenden Rinne versehen, welche die ablaufende Flüssigkeit auffängt und, wenn dieselbe sehr reichlich ist, durch eine Schnauze abfliessen lässt. Das Obertheil bildet eine Pyramide von 155 mm im Quadrat und 85 mm Dicke, welche an ihrer abgestumpften Spitze von einer gusseisernen mit Kautschuk gefütterten Kappe gefasst und umschlossen wird. Die Pressflächen beider Backen sind sauber geschliffen und mit Rinnen versehen, welche sich kreuzen und der aus dem Pressgut austretenden Flüssigkeit Abzug gewähren. Die beiden Backen sind vollkommen frei, so dass sie jederzeit herausgenommen und gereinigt werden können.

Die eigentliche Presse ist auf meine Bitte von der Maschinenfabrik von Rudolph & Kühne in Berlin N. construirt worden. Sie

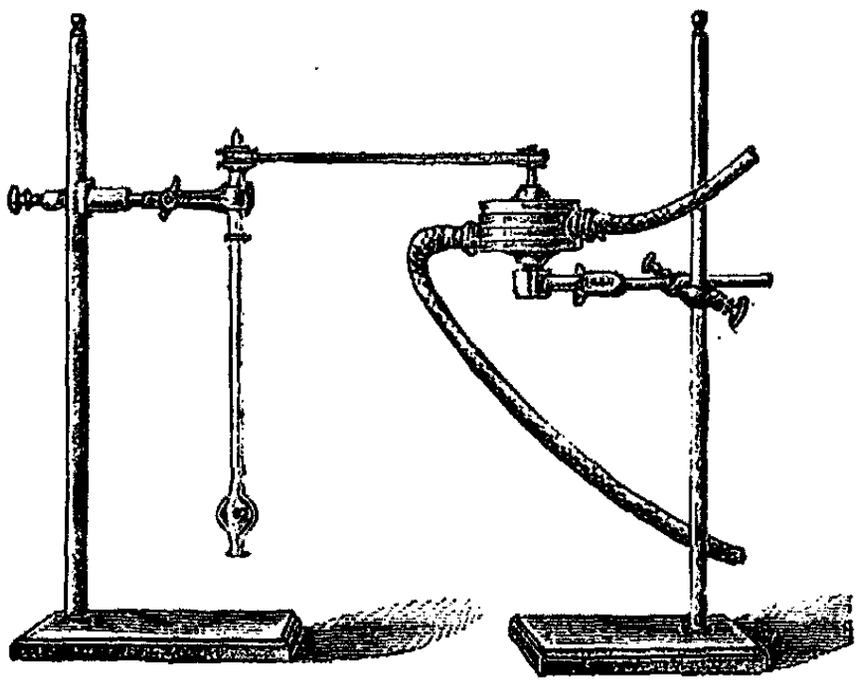
besteht aus einer sehr starken Spindelpresse, welche ganz aus Stahl und Gusseisen erbaut ist. Die Spindel ist aus Stahl gefertigt, sehr dick, und hat ein sehr flaches Gewinde mit abgerundeten Kanten. Durch Drehen an dem Handrade, welches sie trägt, kann ein stetig wachsender und schliesslich sehr bedeutender Druck ausgeübt werden.

Die Presse ist in der beifolgenden Abbildung dargestellt. Sie wird von der Firma Kähler & Martini in Berlin in den Handel gebracht.

2. Rührwerk.

Die Verwendung mechanischer Rührvorrichtungen auch bei Arbeiten in kleinerem Maassstabe hat in den Laboratorien sehr zugenommen, seit den Chemikern in der Rabe'schen Turbine eine billige und bequeme Quelle motorischer Kraft erschlossen worden ist. Die Mehrzahl der bisher üblichen Rührwerke leidet indessen an dem Fehler, dass die ohnehin nur geringe Kraft der Turbine zum grossen Theil dazu verwendet wird, die ganze Flüssigkeit in dem Gefäss herumzuführen, wobei sie an den Wänden desselben emporsteigt und nicht selten überläuft. Ein eigentliches Durchrühren der Flüssigkeit findet dabei nur in geringem Maasse statt.

Es schien mir wünschenswerth, einen einfachen Rührapparat zu haben, welcher, ähnlich den in manchen Anilinfabriken angewandten überaus wirksamen Propellerrührern, die Flüssigkeit von unten nach oben durchrührt und so auch nicht mischbare Flüssigkeiten von starkem Unterschiede der Dichte auf das Innigste vermengt. Die zunächst versuchte Verwendung kleiner, aus Glas gefertigter Propeller-



schrauben erwies sich als unzweckmässig, führte aber schliesslich zur Construction des beistehend abgebildeten kleinen Apparates, dessen Wirksamkeit eine sehr grosse ist.

Derselbe besteht aus einer kleinen, 20 — 25 mm im Durchmesser messenden gläsernen Birne, deren dickes Ende an einen Glasstab angeschmolzen ist, während das abwärts gerichtete dünne Ende offen bleibt. Im Umkreise ihres grössten Durchmessers ist die Birne mit vier Löchern versehen, deren jedes so gross sein muss, wie das eine an der Spitze befindliche. Der Glasstab wird durch ein als Lager dienendes, den Stab genau umschliessendes Glasrohr von 6 — 7 cm Länge gesteckt und an seinem oberen Ende mit einem Holzröllchen von solcher Grösse versehen, dass bei directer Uebertragung der Kraft von der Rabe'schen Turbine eine Geschwindigkeit von etwa 5000 Touren per Minute erzielt wird. Zur sicheren Befestigung des Holzröllchens wird dasselbe mit einer Keilnuth versehen und in diese wird ein Pflöckchen aus hartem Holz eingetrieben. Lässt man den so vorbereiteten Apparat im Inneren einer Flüssigkeit rotiren, so wird zunächst durch die Centrifugalwirkung die Flüssigkeit aus dem Inneren der Birne durch die seitlichen Löcher herausgeschleudert; es entsteht ein Vacuum in der Birne, welches die Flüssigkeit aus den unteren Theilen des Gefässes veranlasst, in die Birne hineinzusteigen; sie wird abersogleich wiederherausgeschleudert und zur Hebung neuer Flüssigkeitsmengen verwendet. Dieses Spiel der Kräfte lässt sich namentlich dann gut beobachten, wenn man eine sehr schwere dunkelgefärbte Flüssigkeit, wie z. B. eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, in einer leichteren, wie z. B. Wasser, durch den Apparat verrühren lässt. Die Wirkung des Apparates ist ungemein rasch und kräftig, eine Rotation der ganzen Flüssigkeitsmasse tritt bei richtiger Aufstellung nie ein und man kann daher die verwendeten Gefässe bis fast an den Rand füllen, ohne ein Ueberlaufen befürchten zu müssen.

Der geringe Durchmesser des Apparates gestattet es, denselben in das Innere von Kolben einzuführen und das als Lager dienende Glasrohr einfach in einen Kork einzusetzen, es können so Destillationen, am Rückflusskühler siedende Flüssigkeiten u. dgl. energisch durchgerührt werden, was unter Umständen sehr vortheilhaft ist. Man kann auch, wenn man den Apparat nur mit seiner Spitze in die Flüssigkeit eintauchen lässt, diese zu einem feinen Sprühregen zerstäuben oder endlich den Apparat zum Durchlüften von Flüssigkeiten benutzen, indem man statt des Glasstabes ein Termometerrohr als Achse verwendet und durch die Höhlung desselben Luft ansaugen lässt oder beliebige Gase zuleitet.

Ich bemerke noch, dass sich als Schmiermittel für das Lager des Apparates eine Mischung aus Vaselin und wasserfreiem Lanolin am besten bewährt hat. Bei ungenügender Schmierung findet ein Heisslaufen und Ausschleifen des Lagers statt.

Mit Hülfe dieses Apparates gelingt es, manche im Grossbetriebe chemischer Fabriken in eigenartiger Weise ausgeführte Operationen,

wie z. B. die Nitrirung der Benzolkohlenwasserstoffe durch Zufliessen der Säure zum Kohlenwasserstoff, die Reduction von Nitrobenzol zu Anilin mit Hülfe von Eisen und sehr wenig Salzäure, die Sulfirung von 3 Theilen Toluol mit blos 5 Theilen englischer Schwefelsäure u. a. m. in tadelloser Weise durchzuführen. Es empfiehlt sich daher die Verwendung dieses einfachen kleinen Apparates namentlich auch da, wo es darauf ankommt, die von der Technik für ihre sehr vollkommenen Apparate ausgearbeiteten Methoden in kleinem Maassstabe zu wiederholen.

Auch dieser Apparat wird in guter Ausführung von der Firma Kähler & Martini in den Handel gebracht.

Eine ebenfalls im hiesigen Laboratorium ausgearbeitete und bewährte Form eines Vacuumexsiccators ist in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben.

Charlottenburg, Juni 1893.

Technol. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule.

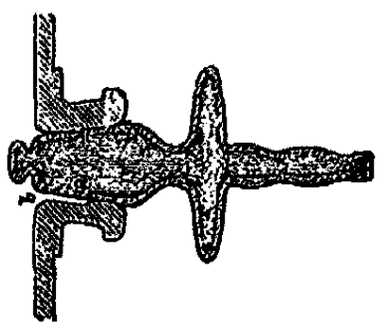
---

320. O. Ernst: Neuer Hahn für Vacuumexsiccatoren.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die seither gebräuchliche Vorrichtung zur Verbindung von Exsiccatoren mit der Luftpumpe besteht aus einem in den seitlichen Tubus eingeschliffenen Rohr, welches zum Zwecke der Absperrung mit einem Hahn versehen ist. Bei dieser Anordnung erhält das Rohr meist eine ziemliche Länge, zumal wenn noch, um ein leichtes Ueberstreifen des Verbindungsschlauches zu ermöglichen, eine Metallhülle angesetzt ist, es fällt leicht aus dem Tubus heraus und der Exsiccator ist unbequem zu handhaben.

Der neue Hahn bildet gleichzeitig das Durchgangsrohr für die Luft und ist aus Glasrohr hergestellt. Das eine Ende am erweiterten eingeschliffenen Theil ist geschlossen, das andere offene Ende dient zum Ueberstecken des Schlauches und ist gewellt. Seitlich befinden sich zwei Ansätze, die beim Drehen des Hahnes als Griffe dienen. In der Mitte der Schlifffläche hat der Hahn eine seitliche Bohrung *a* und beim Tubus beginnt hier der schmale Einschnitt *b*, welcher am inneren Rande endigt. Es ist also die Verbindung zwischen der äusseren Luft und dem Innern des Exsiccators hergestellt, wenn die Bohrung im Hahn und der Einschnitt im Tubus zusammenkommen; wird aber der Hahn nur um weniges gedreht, so hört die Communication auf. Der eine seitliche Griffansatz ist am Ende mit einem



Tropfen Emailleglas versehen, so dass man die Stellung des Hahnes leicht erkennt. Der in das Innere des Exsiccators wenig hineinragende Knopf dient zum Ueberstecken eines mit Knopfloch versehenen Lederscheibchens, was einem Herausfallen des Hahnes vorbeugen soll. Bei nicht allzukleinen Hähnen ist diese Einrichtung jedoch nicht erforderlich, da einerseits der Luftdruck, andererseits das Fett, womit die Schlifffläche bestrichen werden muss, den Hahn genügend festhalten. Als Schmiermittel ist ein Gemisch von Lanolin mit wenig Vaselin am geeignetsten, da ein solches seine Zähigkeit lange behält und nicht eintrocknet.

Vacuumexsiccatoren mit dem beschriebenen Hahn sind in guter Ausführung von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin C., Rosenthalerstr. 40 zu beziehen.

Charlottenburg, Juni 1893.

Technol. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule.

---

321. Franz Weiss: Ueber Hippursäureester und Condensationsproducte derselben.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Im Jahre 1890 wurde von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld auf Wunsch des Hrn. Prof. Baumann der Phenylester der Benzoylamidophenylessigsäure dargestellt, der, wie die Säure selbst, als Desinficiens des Darmes Verwendung finden sollte.

Nach einem in diesen Berichten 24, III, 432 mitgetheilten Patentregister-Auszug wurde obiger Ester durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf eine berechnete Menge von Benzoylamidophenylessigsäure und Phenol gewonnen.

Der Ester, welcher die Zusammensetzung

$(C_6H_5 . CO) . NH . CH(C_6H_5) . COO . C_6H_5 = C_{21}H_{17}NO_3$

besitzt, bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 131°, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Bei der Herstellung dieses Körpers wurde von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. die interessante Beobachtung gemacht, dass statt des Esters ein anderer Körper gebildet wird, sobald bei Einwirkung des Phosphoroxychlorids die Temperatur wesentlich über 100° steigt. Dieser zweite Körper ist aus dem Ester durch Abspaltung von einem Mol. Wasser gebildet worden.

Er stellt feine Krystallnadeln dar, welche in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol und Eisessig ziemlich löslich sind und bei 101° schmelzen.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. haben beide Substanzen Hrn. Prof. Baumann zur weiteren Untersuchung übergeben, welcher mich mit der Ausführung dieser Untersuchung betraut hat.

Da mir die Phenylamidoessigsäure nicht in grösserer Menge zu Gebote stand, habe ich meine Versuche zunächst mit der leicht zu beschaffenden Hippursäure, welche das Analogon der Phenylamidoessigsäure darstellt, unternommen.

Der bisher noch nicht beschriebene Hippursäurephenylester wurde in folgender Weise gewonnen:

10 g fein gepulverter Hippursäure werden mit 7 g Phenol gemischt, diesem Gemenge bei Wasserbadtemperatur in kleinen Portionen 6—8 g Phosphoroxychlorid beigefügt, und so lange weiter erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, die gebildeten Säuren mittels Sodalösung neutralisirt, und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis die anfangs schmierige Masse zu einem weissen Krystallbrei erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol kann der Ester rein erhalten werden.

Derselbe bildet tafelförmige, bei 104° schmelzende Krystalle, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, schwer in Schwefelkohlenstoff und Eisessig, und gar nicht in Petroläther lösen. Mit Wasserdämpfen ist er nicht unzersetzt flüchtig.

Die Analyse ergab die für die Formel

$$C_{15}H_{13}NO_3 = C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . COO . C_6H_5$$

stimmenden Werthe:

Ber. Procente: C 70.58, H 5.10, N 5.49.
Gef. » » 70.64, » 5.39, » 5.53.

Löst man diesen Ester in der 5—6fachen Menge Phosphoroxychlorid, und erhält diese Lösung einige Zeit im Sieden, so tritt zunächst Trübung ein, die indess bald wieder verschwindet, während die Flüssigkeit sich braun zu färben beginnt. Bei Eintritt dieser Bräunung wird das Erhitzen unterbrochen und die Flüssigkeit allmählich in Wasser gegossen. Man neutralisirt mit Natronlauge, wäscht mit viel Wasser aus, bis nach einigen Stunden die abgeschiedene ölige Masse krystallinisch erstarrt. Letztere wird in Alkohol gelöst, die Lösung mittels Thierkohle entfärbt und durch freiwillige Verdunstung zur Krystallisation gebracht.

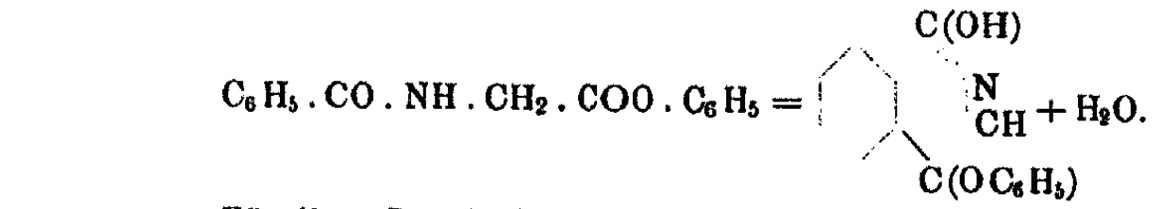
Der neue Körper bildet farblose, lange, in Büscheln krystallisirende Nadeln vom Schmp. 42°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, unlöslich in Petroläther. Der Körper ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig, und auf diese Weise leicht rein zu erhalten. Die Ausbeuten betragen 60—70 pCt. des angewandten Esters.

Die Analysen ergaben Werthe, welche für die Formel $C_{15}H_{11}NO_2$ gut stimmen.

Ber. Procente:	C 75.95,	H 4.64,	N 5.90.
Gef. »	» 76.19, 75.65,	» 5.01, 4.98,	» 5.60, 5.68.

Man hat schon früher aus der Hippursäure Condensationsproducte gewonnen, welche verschiedenartig constituirte Körper darstellen. So hat Rügheimer[1]) bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hippursäure sehr wahrscheinlich Isochinolinderivate erhalten, welche allerdings nur in sehr geringer Menge gebildet wurden.

Man konnte zunächst daran denken, dass bei der Condensation des Hippursäurephenylesters auch ein Isochinolinderivat entstehen würde, welches in folgender Weise entstanden sein könnte:



$$C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . COO . C_6H_5 = \text{[C(OH), N, CH, C(OC}_6\text{H}_5\text{) ring]} + H_2O.$$

Für diese Constitution schien der Umstand zu sprechen, dass es zunächst nicht gelang, aus den Estern der Hippursäure mit Alkoholen ähnliche Condensationsproducte zu erhalten, wie aus den Phenylestern; ferner, dass das oben beschriebene Condensationsproduct nicht nur mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, sondern auch durch Natronlauge auch bei langem Kochen so gut wie nicht angegriffen wird.

Indess hat die weitere Untersuchung ergeben, dass die Ester der Hippursäure mit Alkoholen unter den gleichen Bedingungen wie die Phenylester durch Phosphoroxychlorid condensirt werden, wobei ziemlich leicht flüchtige und sehr unbeständige Condensationsproducte gebildet werden, deren Gewinnung allerdings viel schwieriger ist, als die Darstellung der Condensationsproducte aus den Phenylestern.

Es wurde ferner ermittelt, dass das aus dem Hippursäurephenylester gebildete Condensationsproduct, welches durch wässrige Alkalien nicht angegriffen wird, bei Einwirkung von mässig starker Salzsäure in Phenol und Hippursäure bezw. Glycocoll und Benzoësäure gespalten werden kann.

Dadurch ist die Annahme einer Isochinolinbildung vollständig ausgeschlossen. Es geht vielmehr daraus hervor, dass die Wasserabspaltung ausschliesslich auf Kosten des im Phenylester enthaltenen Glycocollrestes erfolgt sein muss, wofür auch meine weiteren Versuche sprechen.

Die hier geschilderte Condensation des Hippursäureester steht demnach in einer gewissen Beziehung zu der zuerst von Plöchl[2]),

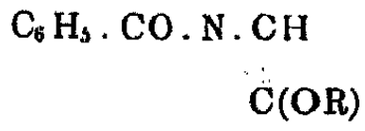
[1]) Rügheimer, diese Berichte 19, 1172.
[2]) Plöchl, diese Berichte 16, 2815.

dann von E. Erlenmeyer jun.[1]) studirten Reaction zwischen Benzaldehyd und Hippursäure, bei welcher eine Ringbildung von

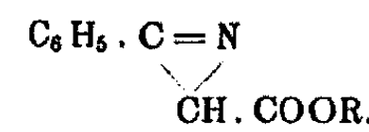


anzunehmen ist. Statt des Sauerstoffatoms des Aldehyds wird wahrscheinlich bei der von mir untersuchten Condensation das gleichfalls doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom der Carboxylgruppe verwendet.

Es ergiebt sich demnach für die Constitution der aus den Hippursäureestern erhaltenen Condensationsproducte folgender Ausdruck:



Von vornherein war noch eine andere Constitution des Körpers in Betracht zu ziehen, welche von der Voraussetzung ausgeht, dass das Sauerstoffatom der Benzoylgruppe bei der Wasserabspaltung betheiligt sei. In diesem Falle würde die Constitution des Körpers durch die folgende Formel auszudrücken sein:



Das Verhalten des Condensationsproductes und seiner Derivate spricht aber nicht zu Gunsten dieser Annahme.

Ebenso wie die Hippursäureester verhalten sich Condensationsmitteln gegenüber auch die Benzoylamidopropionsäureester, und wie die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. als erste Beobachtung dieser Art gefunden haben, die Benzoylamidophenylessigsäurephenylester. Ich habe auch bei diesen Körpern die oben geschilderte Reaction studirt und behalte mir vor, über das Ergebniss meiner Studien später ausführlicher zu berichten.

Universitätslaboratorium Freiburg i. B. (Prof. Baumann).

[1]) Erlenmeyer jun., Ann. d. Chem. 275, 1.

322. Ernst Täuber: Einiges über Di-*o*-diamidodiphenyl.

(Eingeg. den 29. Juni.)

1. Neue Carbazolsynthese.

Nachdem die Ueberführung des Di-*o*-diamidodiphenyls in Carbazol[1]), sowie in Diphenylenoxyd[2]) gelungen war, lag es nahe, auch die Synthese des Diphenylensulfids, von demselben Diamin ausgehend, zu versuchen. Es wurde zu diesem Zwecke Kaliumsulfhydrat auf die Lösung des *o*-Tetrazodiphenyls einwirken gelassen; dabei wurde indessen nicht das Sulfid erhalten, sondern Carbazol. Auch mehrfache Abänderungen der Versuchsbedingungen führten immer nur zu Carbazol. Am glattesten und vollkommen quantitativ verläuft die Bildung des letzteren bei der Einwirkung von Kaliumsulfid auf die gelöste Tetrazoverbindung.

Dieser Weg vom Diamidodiphenyl zum Carbazol zu gelangen, ist in dem Ergebniss demjenigen des Erhitzens der Base mit Mineralsäuren unter Druck vollkommen ebenbürtig, in der Ausführung aber entschieden bequemer als letzterer.

Man verfährt beispielsweise wie folgt:

o-Diamidodiphenyl wird in bekannter Weise diazotirt, und die erhaltene Tetrazolösung sodann in überschüssige Kaliumsulfidlösung (hergestellt durch Vermischen eines Volumens 30procentiger Kalilauge mit dem gleichen Volumen mit Schwefelwasserstoff gesättigter Kalilauge derselben Concentration) unter Eiskühlung eingerührt. Unter Gasentwicklung bildet sich dabei Carbazol.

Durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet man die Reaction. Man erhält auf diese Weise eine hellgelbliche krystallinische Masse, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol in vollkommen reines Carbazol übergeht. Aus 1.84 g Diamidodiphenyl wurden 1.6 g Rohproduct erhalten; der Verlust beim Umkrystallisiren war gering.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9N$.

Procente: N 8.38.

Gef. » » 8.25.

Ueber den Verlauf dieser Reaction vermag ich mir noch keine sichere Vorstellung zu machen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass intermediär das Hydrazin des Di-*o*-diamidodiphenyls auftritt; denn einerseits wird das *p*-Tetrazodiphenyl (aus Benzidin) bei der gleichen Behandlung mit Kaliumsulfid zu dem entsprechenden Hydrazin reducirt, andererseits liefert das *o*-Tetrazodiphenyl bei der Behandlung mit Zinnchlorür etwa gleiche Mengen Carbazol und *o*-Dihydrazin.

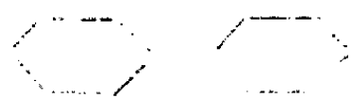
[1]) Diese Berichte 24, 197 ff. [2]) Diese Berichte 25, 2745 f.

Vielleicht giebt das nähere Studium dieses neuen Dihydrazins, welches nach der E. Fischer'schen Methode sehr glatt aus dem *o-o*-Diamidodiphenyl gewonnen wird, den erwünschten Aufschluss.

2. Ueber das Condensationsproduct des Di-*o*-diamidodiphenyls mit Benzil.

Wenn ich auch den Beweis dafür bereits geführt zu haben glaube, dass das aus gleichen Molekülen Diamidodiphenyl und Benzil gewonnene, schön krystallisirende Condensationsproduct[1]), ebenso wie sein basisches Reductionsproduct einen achtgliedrigen, stickstoffhaltigen Ring besitzt, so mögen einige weitere Beobachtungen über die beiden Verbindungen doch noch als Stütze des früheren Beweises angeführt sein.

Während für die Constitution des indifferenten Körpers zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen sind, kann die des basischen Reductionsproductes eindeutig nur diese sein:



Dieser Annahme entsprechend wurde aus der Verbindung früher bereits ein Nitrosamin erhalten.

Ich bin die Analyse dieser schön krystallisirenden Substanz wegen Materialmangels bisher schuldig geblieben, habe also das Vorhandensein zweier Imidogruppen nur indirect bewiesen.

Heute kann ich nicht nur diese Analyse nachholen, sondern auch diejenige einer Diacetylverbindung hinzufügen.

Die letztere wurde durch mehrstündiges Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Sie krystallisirt aus Essigsäure in farblosen, körnigen Krystallen vom Schmp. 280°.

Bei der Analyse ergab die Verbindung sehr scharfe Zahlen, während das Nitrosamin, da es schwieriger zu reinigen ist, einen etwas zu niedrigen Stickstoffgehalt zeigte. Dennoch lässt auch die Analyse dieser Verbindung keinen Zweifel über ihre Zusammensetzung bestehen.

Dinitrosoverbindung.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{20}N_4O_2$.

Procente: N 13.33.

Gef. » » 12.90.

[1]) Diese Berichte 25, 3287 ff.

Diacetylverbindung.

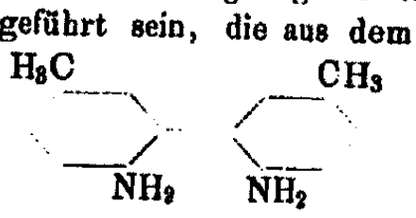
Analyse: Ber. für $C_{30}H_{26}N_2O_2$.

Procente: C 80.72, H 5.83.

Gef. » » 80.47, » 5.82.

Bezüglich der nicht reducirten Verbindung sei bemerkt, dass in ihr der achtgliedrige Ring keine erhebliche Beständigkeit gegen Säuren aufweist.

Durch 10stündiges Kochen mit 20procentiger Salzsäure war bereits eine theilweise Spaltung, durch mehrstündiges Erhitzen im Rohr auf 140° eine vollständige Zerlegung in die Componenten — *o*-Diamidodiphenyl und Benzil — bewirkt worden. Grössere Beständigkeit zeigt der reducirte Ring, der 16stündigem Kochen mit 20procentiger Salzsäure am Rückflusskühler Widerstand geleistet hatte.

Anschliessend an diese Mittheilung mögen noch die beiden homologen Verbindungen angeführt sein, die aus dem *o-o*-Diamidoditolyl von der Constitution  und Benzil hergestellt worden sind.

Sie gleichen, sowohl bezüglich der Darstellungsweise wie auch in ihren Eigenschaften, den methylfreien Verbindungen so vollkommen, dass nur die etwas abweichenden Schmelzpunkte hier angeführt zu werden brauchen. Der Schmelzpunkt des gelben, indifferenten Condensationsproductes liegt bei 235°, derjenige des farblosen, basischen bei 163°.

Indifferente Verbindung.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{22}N_2$.

Procente: C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » » 87.33, » 5.80, » 7.61.

Basische Verbindung.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{28}N_2$.

Procente: C 86.15, H 6.67.

Gef. » » 85.86, » 6.78.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

---

323. J. Schramm: Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloride und Bromide mit aromatischem Kohlenwasserstoffreste.

(Ein Auszug aus dem XXV. Bd. der Ber. der mathem.-naturw. Klasse der Akad. d. Wissensch. zu Krakau.)

[Eingegangen am 29. Juni.]

Als Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels Aluminiumchlorid[1]) unternahm ich die Untersuchung der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloride und Bromide mit aromatischem Kohlenwasserstoffreste und überzeugte mich, dass sich dabei Anthracenkohlenwasserstoffe bilden. Ausser den bekannten Anthracenkohlenwasserstoffen, deren Bildung auf diesem Wege interessant ist, wird es wahrscheinlich möglich sein, auch bis jetzt noch unbekannte Kohlenwasserstoffe dieser Reihe darzustellen. Die bisherigen Resultate der Arbeit lassen sich folgendermaassen zusammenstellen.

1. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzylchlorid.

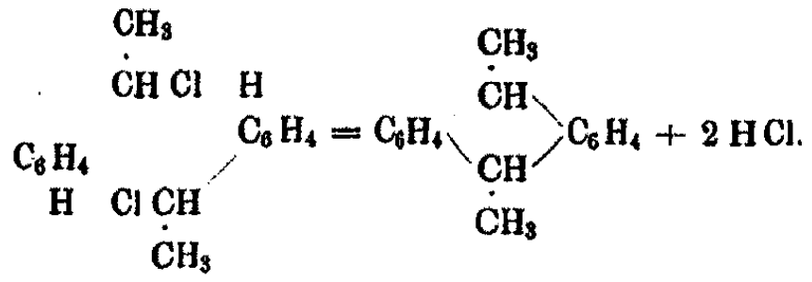
Uebereinstimmend mit den Arbeiten früherer Forscher bildet sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzylchlorid, sowohl ohne Anwendung eines Lösungsmittels, als auch in Schwefelkohlenstofflösung, ein fester, spröder, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, welcher sich bei der Destillation unter Ausscheidung von Toluol und Anthracen zersetzt. Bei Anwendung einer grösseren Menge von Benzol als Lösungsmittel bildet sich bekanntlich Diphenylmethan, wendet man aber wenig Benzol an und erwärmt während der Einwirkung auf dem Wasserbade, so bildet sich nur wenig Diphenylmethan und vorwiegend Anthracen, anstatt des erwarteten Anthracenhydrürs.

2. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf α-Chloräthylbenzol.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das im Sonnenlichte dargestellte[2]) und mit der dreifachen Menge von Benzol verdünnte α-Chloräthylbenzol bildet sich bei 0° C. Aethylbenzol, unsymmetrisches Diphenyläthan als Hauptproduct und symmetrisches Mesodimethylanthracenhydrür. α-Chloräthylbenzol zersetzt sich also unter den angeführten Bedingungen theilweise in Chlorwasserstoff und Styrol, welches mit Benzol sich zu unsymmetrischem Diphenyläthan verbindet[3]), theilweise verbinden sich 2 Mol. des α-Chloräthylbenzols

[1]) Monatsh. 1888, 586. [2]) ebenda 1887, 388.
[3]) Monatsh. 1888, 598.

unter Ausscheidung von 2 Mol. Chlorwasserstoff zu symmetrischem Mesodimethylanthracenhydrür nach dem Schema:



Ein directer Versuch ergab, dass das Styrol sich mit Benzol beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade wirklich zu unsymmetrischem Diphenyläthan verbindet.

Die bei der erwähnten Einwirkung sich bildenden Körper sind die nämlichen, welche Anschütz bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid, oder auch von Vinylbromid mit Benzol erhalten hatte[1]). Es wäre also anzunehmen, dass das Aethylidenchlorid sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid zuerst in Chlorwasserstoff und Vinylchlorid zersetzt und letzteres sich mit Benzol zu α-Choräthylbenzol verbindet. Weiterhin verläuft die Einwirkung in der oben angedeuteten Weise.

Es ist zu bemerken, dass man bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf α-Chloräthylbenzol ohne Anwendung eines Lösungsmittels nur eine ganz geringe Menge des Mesodimethylanthracenhydrürs erhält. In Schwefelkohlenstofflösung bildet sich nur ein fester, in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, ähnlich dem festen Benzylen, welches sich unter den nämlichen Bedingungen aus Benzylchlorid bildet, und bei Anwendung von Petroleumäther als Lösungsmittel bilden sich nur ölige hochsiedende Producte. Die beste Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff erhält man, wenn man zu einem bis zur Siedetemperatur des Benzols erwärmten Gemische von 3 Th. Aluminiumchlorid und 2 Th. Benzol, 3 Th. α-Chloräthylbenzol zufliessen lässt. Nach Zersetzung mit Wasser und Abdestilliren des Benzols erstarrt der Rückstand vollständig und enthält vorwiegend das Mesodimethylanthracenhydrür.

3. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das in der Siedetemperatur des Aethylbenzols dargestellte (ex)-Chloräthylbenzol.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von in der Siedetemperatur des Aethylbenzols dargestelltem (ex)-Chloräthylbenzol[2]) mit Benzol bei 0° C. bildet sich neben Dibenzyl, wel-

[1]) Ann. d. Chem. 235. 301 und 331.

[2]) Vergl. Fittig und Kiesow, Ann. d. Chem. 156, 241.

ches unter den nämlichen Bedingungen schon Anschütz erhalten hatte[1]), auch das unsymmetrische Diphenyläthan und Anthracen[2]). Aus dem bei 275—290° C. siedenden Antheile des Reactionsproductes, aus welchem sich die Dibenzylkrystalle ausscheiden, kann man durch mehrmaliges Ausfrieren und mehrmalige Destillation auch einen im Kältegemisch nicht mehr erstarrenden Antheil isoliren, welcher bei der Oxydation mit Chromsäure Benzophenon liefert. Es ist also das unsymmetrische Diphenyläthan. Dasselbe bildet sich bei der genannten Einwirkung aus dem α-Chloräthylbenzol, dieses ist nämlich in dem in der Siedetemperatur des Aethylbenzols dargestellten (ex)-Chloräthylbenzol enthalten, wie ich dies bereits früher bewiesen habe[3]). Für die Stammsubstanz des Dibenzyls und Anthracens ist aber das α-ω-Dichloräthylbenzol (Dichlorstyrol) anzusehen, welches sich leicht auch durch Einwirkung einer ungenügenden Menge von Chlor auf siedendes Aethylbenzol bilden kann. Es sind nämlich dieselben Körper, welche sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf α-ω-Dibromäthylbenzol bilden, wie dies der unten beschriebene Versuch beweist.

4. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf α-ω-Dibromäthylbenzol.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von α-ω-Dibromäthylbenzol mit Benzol bildet sich eine geringe Menge von Brombenzol, Dibenzyl[4]) und Anthracen. Die Anwesenheit von Brombenzol beweist, dass das α-ω-Dibromäthylbenzol durch das Aluminiumchlorid theilweise in Styrol und Brom gespalten wird, welch letzteres mit Benzol Brombenzol bildet. Dibenzyl und Anthracen sind die nämlichen Körper, welche Anschütz (neben Vinyltribromid) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Dibromacetylen mit Benzol erhalten hatte[5]). Es ist also anzunehmen, dass bei der letztgenannten Synthese sich das Dibromacetylen zuerst mit Benzol zu α-ω-Dibromäthylbenzol verbindet. Möglicherweise zersetzt sich letzteres theilweise in Bromwasserstoff und α-Bromstyrol, welches mit Benzol sich zu Diphenylbromäthan verbindet. Dieses könnte entweder direct zu Dibenzyl reducirt werden oder durch Bromwasser-

---

[1]) Ann. d. Chem. 235, 338.

[2]) Mesodimethylanthracenhydrür konnte unter den Reactionsproducten nicht aufgefunden werden.

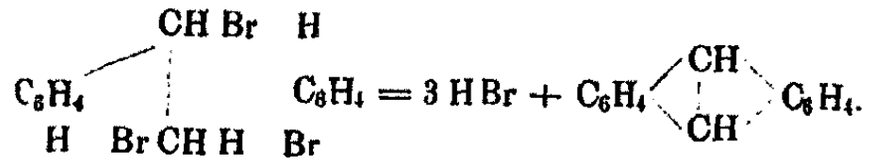
[3]) Monatsh. 1887, 388.

[4]) Es ist wahrscheinlich, dass der bei 280—300° C. siedende Antheil des Reactionsproductes neben Dibenzyl auch das unsymmetrische Diphenyläthan enthält; leider habe ich unterlassen, dies durch einen Oxydationsversuch zu bestätigen.

[5]) Ann. d. Chem. 235, 153.

stoffabspaltung in Stilben und dieses durch Wasserstoffaufnahme in Dibenzyl übergehen [1]).

Die Bildung des Anthracens bei der erwähnten Einwirkung ist in der Weise zu deuten, dass 1 Mol. α-ω-Dibromäthylbenzol und 1 Mol. Brombenzol unter Ausscheidung von 3 Mol. Bromwasserstoff sich zu Anthracen condensiren nach dem Schema:



Für diese Deutung des Verlaufes der Einwirkung spricht der Umstand, dass unter den Einwirkungsproducten wirklich das Brombenzol aufgefunden wurde. Es ist aber zu bemerken, dass das Aluminiumchlorid auf eine Schwefelkohlenstofflösung von α-ω-Dibromäthylbenzol mit fertig gebildetem Brombenzol gar nicht einwirkt, denn sowohl bei 0° C. als auch in der Siedetemperatur des Lösungsmittels bleiben beide Körper unverändert.

Krakau, II. Universitätslaboratorium.

324. J. Schramm: Ueber die Verbindungen des Styrols mit der Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

[Ein Auszug aus dem 26. Bande der Ber. der mathem.-naturw. Klasse der Akad. der Wissensch. zu Krakau.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Gemäss der von Markownikoff festgestellten Gesetzmässigkeit [2]) verbinden sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe in der Weise mit den Elementen der Haloïdwasserstoffsäuren, dass das Halogen sich an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagert. Kablukow [3]) fand eine Erklärung dieser Gesetzmässigkeit in den von Thomsen und Luginin angeführten thermo-chemischen Daten, aus welchen zu ersehen ist, dass die tertiären Alkohole und deren Haloïdhydrine unter grösserer Wärmeausscheidung sich bilden, als die secundären und primären. Es war also wahrscheinlich, dass auch bei der Verbindung der ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_6H_5 . C_nH_{2n-1}$ mit den Halogenwasserstoffsäuren sich das Haloïd an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom

[1]) Vergl. auch Anschütz, Ann. d. Chem. 235, 157.
[2]) Ann. d. Chem. 153, 256; diese Berichte 2, 666.
[3]) Diese Berichte 21, Ref. 179.

anlagern werde. Die Verbindung des Styrols mit der Chlorwasserstoffsäure wurde bis jetzt nicht untersucht, und die Beobachtungen von A. Bernthsen und E. Bender über das Verhalten der Verbindung dieses Kohlenwasserstoffes mit der Bromwasserstoffsäure[3]) widersprechen dieser Annahme. Die genannten Forscher sind nämlich der Ansicht, dass das Styrol sich mit der Bromwasserstoffsäure, wenn nicht ausschliesslich, wenigstens vorwiegend zu ω-Bromäthylbenzol verbindet. Ich ermittelte nun die Constitution der Verbindung des Styrols mit der Chlorwasserstoffsäure und unterzog auch die Verbindung dieses Kohlenwasserstoffes mit der Bromwasserstoffsäure einer erneuten Untersuchung und kam zu nachstehenden Resultaten.

Das durch Verbindung des Styrols mit der Chlorwasserstoffsäure dargestellte Chloräthylbenzol verwandelt sich beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Cyankalium und hierauf mit Kalihydrat in den Aethyläther des Methylphenylcarbinols (Thorpes Styrolyläthyläther, beobachteter Siedepunkt 185—187° C.)[4]) Dieser Körper ist das einzige Product der Einwirkung, und Hydrozimmtsäure bildet sich dabei gar nicht. Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung dieses Chloräthylbenzols bildet sich das bei 123.5° C. schmelzende Dimethyldiphenyläthan. Neben dem festen Kohlenwasserstoffe bildet sich zwar auch ein flüssiger Körper, dieser bildet sich aber nach Beobachtungen früherer Forscher immer bei der Einwirkung von Natrium auf α-Chloräthylbenzol[5]). Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol giebt dieses Chloräthylbenzol das unsymmetrische Diphenyläthan und Mesodimethylanthracenhydrür, zeigt also auch unter diesen Bedingungen ganz dasselbe Verhalten, wie das α-Chloräthylbenzol.[6])

Das durch Verbindung des Styrols mit Bromwasserstoffsäure dargestellte Bromäthylbenzol verwandelt sich beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Cyankalium und hierauf mit Kalihydrat ebenfalls ausschliesslich in den Aethyläther des Methylphenylcarbinols und gar nicht in die Hydrozimmtsäure. Auch beim Erwärmen mit essigsaurem Kali in alkoholischer Lösung und hierauf mit Kalihydrat verwandelt es sich in denselben Aethyläther, also in ein Derivat des α-Bromäthylbenzols. Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung dieses Bromäthylbenzols bildet sich ebenfalls das bei 123.5 C. schmelzende Dimethyldiphenyläthan, neben dem oben erwähnten öligen Kohlenwasserstoffe. Geringe Mengen des Dimethyldiphenyläthans hatten übrigens auch Bernthsen und Bender bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch dieses Bromäthylbenzols mit Benzol erhalten.

---

[1]) Diese Berichte 15, 1982. [2]) Zeitschr. f. Chem. 1871, 131.

[3]) vgl. Engler und Bethge, diese Berichte 7, 1126. Schramm, Monatsh. 1887, 390. [4]) Diese Berichte, vorige Abhandlung.

Die angeführten Untersuchungen liefern also Beweise, dass man durch Verbindung des Styrols mit der Chlor- und Bromwasserstoffsäure ausschliesslich das α-Chlor und α-Bromäthylbenzol erhält, und dass sich dabei die ω-Derivate gar nicht bilden. Die von Markownikoff festgestellte Gesetzmässigkeit gilt also auch für das Styrol.

Krakau, II. Universitätslaboratorium.

---

325. G. Ciamician und C. M. Zanetti: Ueber die basischen Eigenschaften der Pyrrole.

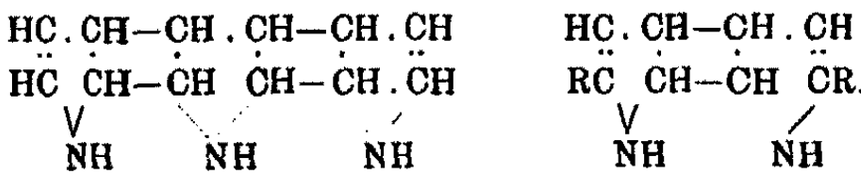
(Eingegangen am 29. Juni.)

In Folge der neuerdings von Bamberger[1]) vertheidigten Ansicht der vierwerthigen Imingruppe in den Pyrrolen schien uns eine nähere Untersuchung der alkalischen Eigenschaften des Pyrrols und seiner Derivate geboten.

Es ist bekannt, dass die meisten Pyrrolderivate durch die stärkeren Mineralsäuren verharzen, und aus den Untersuchungen von Dennstedt[2]) geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Wirkung der Säuren auf einen Polymerisationsvorgang zurückzuführen ist. Dennstedt hat nämlich gezeigt, dass wenn man Salzsäuregas in die eitelätherischen Lösungen der Pyrrole einleitet, sich salzartige Verbindungen von den Formeln

$$(C_4H_5N)_3HCl \text{ und } (C_4H_4RN)_2HCl$$

ausscheiden. Diese Körper sind jedoch nicht als Salze der einfachen Pyrrole anzusehen, denn aus ihnen lassen sich die letzteren nicht wieder abscheiden, man erhält vielmehr polymere Pyrrole, welchen höchst wahrscheinlich die folgenden Constitutionsformeln zukommen:



Es war nun zu untersuchen, ob man unter anderen Bedingungen zu wirklichen Pyrrolsalzen gelangen könnte, ob sich also, anders gesagt, die polymerisirende Wirkung der Säuren bei der Salzbildung vermeiden liesse. Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit wässriger Salzsäure unter Anwendung einer Kältemischung angestellt. Die dabei untersuchten Pyrrole waren das Pyrrol selbst, das *n*-Aethylpyrrol, die

---

[1]) Ann. d. Chem. 273, 373.

[2]) Diese Berichte: Dennstedt und Zimmermann 20, 856; Dennstedt 21, 3429.

Homopyrrole und das $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol. Alle diese Körper, mit Ausnahme des *n*-Aethylpyrrols, das eine stärkere Säure erfordert, lösen sich in 10procentiger Salzsäure auf und die so bereiteten Lösungen, die in der Kälte kaum gefärbt sind, zeigen den üblichen Fällungsmitteln gegenüber ein ganz normales Verhalten.

Wo nicht Reduction zu befürchten ist, erhält man fast immer unlösliche salzartige Verbindungen, welche in einigen Fällen sogar krystallinisch und analysirbar sind. Da das Verhalten der untersuchten Körper ein mit wenigen Ausnahmen durchaus übereinstimmendes ist, glauben wir von der vollständigen Beschreibung der Reactionen bei den einzelnen Pyrrolen absehen zu können und beschränken uns darauf, hier nur die mit der salzsauren Pyrrollösung erhaltenen Niederschläge anzuführen:

Die auf — 18—20° abgekühlte salzsaure Pyrrollösung giebt mit:

Phosphorwolframsäure: eine weisse Fällung;

Phosphormolybdänsäure: eine gelbe Fällung, die sich sofort durch Reduction blau färbt;

gelbem Blutlaugensalz: eine weisse, krystallinische Fällung, welche nach dem Waschen und Trocknen sich etwas gelblich und schliesslich grün färbt;

rothem Blutlaugensalz: eine grünschwarze Fällung;

Jodkaliumjodquecksilber: eine weisse, bald gelblich werdende Fällung;

Jodkaliumjodcadmium: einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag;

Jodkaliumjodwismuth: eine orangerothe Fällung, die nach einigem Verweilen in der Kältemischung krystallinisch wird;

Jodjodkalium: eine ölige, rothbraune Ausscheidung.

Platin- und Goldchlorid fällen die verdünnte salzsaure Pyrrollösung nicht. Wenn man jedoch bei guter Kühlung (— 20°) die concentrirte Goldlösung in eine Lösung von Pyrrol in rauchender Salzsäure tropft, so entsteht eine gelbe Fällung, die sich jedoch fast augenblicklich schwärzt.

Unter diesen Salzen sind ihrer Beständigkeit wegen namentlich die Ferrocyanverbindungen hervorzuheben; wir haben das Ferrocyanpyrrol und das Ferrocyan-*n*-äthylpyrrol analysirt und gefunden, dass beide scheinbar die neutralen Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure darstellen:

$(C_4H_5N)_4 . H_4Fe(CN)_6$ und $(C_4H_4NC_2H_5)_4 . H_4Fe(CN)_6$.

Aus diesen Salzen lassen sich jedoch die beiden Pyrrole nicht wieder unverändert abscheiden; durch Behandlung der in Wasser suspendirten Verbindungen mit Kali erhält man eine amorphe, halbweiche, schwach röthliche Masse, die nach und nach erhärtet und mit dem sogenannten Pyrrolroth grosse Aehnlichkeit zeigt.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass beim Pyrrol und den Alkylpyrrolen die Salzbildung von einem Polymerisationsvorgang begleitet ist, so dass es ausserordentlich schwer wird, letzteren zu vermeiden und zu einfachen Salzen zu gelangen.

Anders jedoch ist das Verhalten der ketonartig acetylirten Pyrrole. Diese Körper zeigen Säuren gegenüber eine grössere Beständigkeit und liefern dabei ganz normal constituirte Salze, aus welchen sich die ursprünglichen Verbindungen wieder erhalten lassen.

Die bisher näher untersuchten und analysirten Salze, welche wir aus anderweitig veröffentlichten Arbeiten des einen von uns (Z.) und Magnanini's[1]) entnehmen und hier zusammenstellen, sind die folgenden:

Das $\alpha\alpha'$-Dimethyl-β-acetylpyrrol giebt ein in Wasser schwerlösliches Chlorhydrat: $C_4(CH_3)_2(COCH_3)HNH.HCl$, und ein Chloroaurat;

das $\alpha\beta'$-Dimethyl-α-acetylpyrrol giebt ein leichtlösliches Chlorhydrat und ein schwerlösliches Chloroaurat:

$$C_4H(CH_3)_2(COCH_3)NH.HAuCl_4;$$

das $\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\beta\beta'$-diacetylpyrrol giebt ein schwerlösliches Chloroaurat: $C_4(CH_3)_2(COCH_3)_2NH.HAuCl_4$;

das $\alpha\beta'$-Dimethyl-$\alpha'\beta$-diacetylpyrrol giebt ein weniger beständiges, aber doch analysirbares Chloroaurat: $C_{10}H_{13}NO_2.HAuCl_4$;

das $\alpha\alpha'$-Homoacetylpyrrol giebt ein wenig beständiges, jedoch analysirbares Chloroaurat: $C_4H_2(COCH_3)(CH_3)NH.HAuCl_3$.

Endlich geben das $\alpha\alpha'$-Diacetylpyrrol, $[C_4H_2(COCH_3)_2NH]$, und das gewöhnliche Pyrrylmethylketon, $[C_4H_3(COCH_3)NH]$, in concentrirter salzsaurer Lösung mit concentrirtem Goldchlorid ebenfalls krystallinische Fällungen, die jedoch so leicht von Wasser zersetzt werden, dass sie nicht analysirt werden konnten. Mit Platinchlorid entstehen durchwegs leichtlösliche Verbindungen.

Unter den α-Acetylpyrrolen verdient seiner Beständigkeit und seiner relativ stark ausgesprochenen basischen Eigenschaften halber besonders das $\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\beta\beta'$-diacetylpyrrol hervorgehoben zu werden. Dieser schöne Körper löst sich in verdünnter Salzsäure (10proc.) und die Lösung giebt mit Goldchlorid das oben angeführte Golddoppelsalz; wird die salzsaure Lösung der Base im Vacuum über Aetzkalk eingedunstet, so hinterbleibt ein zerfliessliches, krystallinisches Chlorhydrat, welches durch viel Wasser oder durch längeres Verweilen im Vacuum die Säure verliert und die ursprüngliche Verbindung regenerirt. Rauchende Salzsäure und Bromwasserstoffsäure verwandeln dieses Acetylpyrrol in die entsprechenden, in den concentrirten Säuren wenig löslichen Salze, und die concentrirte Lösung des Pyrrols in rauchender Bromwasserstoffsäure giebt mit Brom ein

[1]) Gazz. chim. 23, 1, 466.

rothgefärbtes, krystallinisches, analysirbares Bibromid der folgenden Zusammensetzung:

$$C_{10}H_{13}NO_2 . HBr . Br_2.$$

Nach dem bisher Gesagten zweifeln wir nicht, dass die meisten beständigeren Pyrrolderivate regelrecht constituirte und normal sich verhaltende Salze liefern können, daher bilden die wenigen vor unserer Arbeit bekannt gewordenen derartigen Verbindungen, wie die Chloroplatinate des $\alpha\alpha$-Dimethylpyrroldicarbonsäurediäthylesters, des *n*-Aethylen-$\alpha\alpha'$-tetramethyldipyrrols, $[C_4H_2(CH_3)_2]_2NC_2H_4$, und der Azo- und Diazopyrrole keine Ausnahmen, sondern sie sind Beispiele eines allgemeinen Charakters der Pyrrolderivate.

Trotz ihrer Fähigkeit, Salze zu bilden, sind alle Pyrrolabkömmlinge sehr schwache Basen. Wohlcharakterisirte Salze lassen sich nur dann ohne Schwierigkeit erhalten, wenn sie in Wasser schwerlöslich sind; die löslicheren Salze werden alle durch einen Ueberschuss von Wasser hydrolytisch gespalten. Ebenso zeigt das kryoskopische Verhalten der salzsauren Lösungen der Pyrrole, dass letztere darin nur zum Theil mit der Säure verbunden sind.

Will man also im Pyrrolring den Stickstoff als fünfwerthig annehmen, so kann man nicht als Charakter der vierwerthigen Imingruppe ihre Unfähigkeit Addenden aufzunehmen hinstellen, man könnte höchstens aussagen, dass dieselbe nur wenig beständige, d. h. durch Wasser leicht spaltbare Salze zu liefern im Stande ist. Diese Eigenschaft kommt aber vielen Basen zu, in welchen auch Hr. Bamberger dreiwerthige Stickstoffatome annimmt, so giebt z. B. das Pyrrazol[1]), das Pyrazin[2]), leicht dissociirbare Salze, und das Diphenylamin ist sicher eine schwächere Base als viele Pyrrolderivate. Die basischen Eigenschaften der Amine hängen hauptsächlich von der Natur der Radicale ab, welche die Ammoniakwasserstoffe ersetzen, und zeigt es sich, dass die aromatischen Gruppen besonders befähigt sind, die salzbildenden Eigenschaften im Ammoniak abzuschwächen. Nun ist aber das Pyrrol im Grunde nichts anderes als das Imin der zweiwerthigen Gruppe »C_4H_4«, welcher im höchsten Grade »aromatische« Eigenschaften zukommen, wenn man letztere, nach Victor Meyer[3]), an der Leichtigkeit, mit welcher negative Substituenten aufgenommen werden, erkennt.

Um die schwachbasische Natur der Pyrrole zu erklären, braucht man also nicht zu einer neuen Hypothese zu greifen, welche überdies durch keine weitere Thatsache gestützt werden kann.

Bologna. Juni 1893.

---

[1]) Siehe: Ed. Buchner und M. Fritsch, Ann. d. Chem. 273, 257 u. f.
[2]) L. Wolff, diese Berichte 26, 723. [3]) Die Thiophengruppe 1888, 276.

326. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketoamine.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Amine bis jetzt erhaltenen Diazoderivate gehören zum grössten Theile der aromatischen Reihe an; in der Fettreihe sind dagegen nur wenige Repräsentanten dieser Körperklasse bekannt geworden. Als einfachste hierher gehörige Verbindung ist zunächst die Diazoäthansulfosäure zu nennen

$$C_2H_5 . N : N . SO_3K,$$

welche durch Oxydation des entsprechenden Hydrazins,

$$C_2H_5 . HN : NH . SO_3K,$$

erhalten wurde [1]). In neuerer Zeit hat bekanntlich Curtius [2]) eine Anzahl ausserordentlich interessanter fetter Diazokörper entdeckt, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ester von Amidosäuren entstehen und beide Stickstoffatome an einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten

$$\begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix} > CR . COOC_2H_5.$$

Schliesslich hat vor Kurzem Thiele Diazokörper aus Amidoguanidin [3]) dargestellt.

Trotz dieser glänzenden experimentellen Arbeiten wird im Allgemeinen nur den aromatischen Aminbasen die Fähigkeit, Diazoverbindungen zu liefern, zuerkannt und fehlt es bisher in der Chemie der Fettkörper an bestimmten Regeln, welche das Verhalten der Amine gegen salpetrige Säure voraussehen liessen.

Um diese Frage einer Lösung entgegen zu bringen, ohne das Arbeitsfeld der genannten Forscher betreten zu wollen, habe ich einige Versuche angestellt, welche ich in dieser Abhandlung kurz beschreibe.

Ich bin dabei von dem Gedanken ausgegangen, dass die Beständigkeit der Diazokörper namentlich von der negativen Natur des mit der ursprünglichen Amingruppe verbundenen Radicals abhängt.

Man könnte annehmen, dass die Reaction

$$R . NH_2 + HNO_2 \rightarrow R . NH . NO \rightarrow R . N : N . OH$$

allgemein gelte, dass aber die entstehende Diazoverbindung nur dann existenzfähig sei, wenn R gewisse negative Radicale vorstellt. Als solche wären die einfache oder substituirte Phenylgruppe, der Guanidinrest im Amidoguanidin und die Carboxyäthylgruppe der Amido-

---

[1]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 199, 300.

[2]) Diese Berichte 16, 2230 u. f. [3]) Ann. d. Chem. 270, 1.

säuren zu betrachten. Die freie Carboxylgruppe bedingt ein anderes Verhalten. Unter den fetten Diazoverbindungen verdienen die aus den Amidosäuren erhaltenen besondere Beachtung; in diesen Fällen ist die ursprüngliche Amingruppe direct mit einer wasserstoffhaltigen Atomgruppe verbunden:

$$NH_2 . \overset{|}{C}H . COOC_2H_5$$

und man könnte daher mit Curtius[1]) annehmen, dass auch hier zunächst eine offene Diazokette entstehe, welche sich durch freiwillige Wasserabspaltung schliesst.

Um den Einfluss anderer negativen Radicale auf die Fähigkeit der Amingruppe, beständige Diazokörper zu bilden, festzustellen, habe ich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige Ketoamine,

$$. CO . CH(NH_2) .$$

untersucht, unter der Voraussetzung, dass die Carbonylgruppe ebenfalls die Entstehung stabiler Diazokörper ermöglichen würde.

Dieses findet nun in der That in den von mir bisher studirten Fällen statt. Ketoamine obiger Constitution kennt man bis jetzt nur wenige, und wären hier das Esoamidoacetophenon, das Desylamin und der Amidocampher von Claisen und Manasse[2]), welcher wahrscheinlich mit der von R. Schiff beschriebenen Base identisch ist, anzuführen.

Zur Darstellung dieser Körper aus den Isonitrosoketonen, die nach Claisen's und Manasse's schöner Methode leicht erhalten werden können, habe ich die Reduction mit Zinkstaub und der berechneten Menge Eisessig sehr vortheilhaft gefunden. Die Reaction lässt sich dadurch sehr rasch zu Ende führen, da man z. B. bei der Reduction des Nitrosoacetophenons die lästige Ausfällung des Zinns vermeidet, die bei Anwendung von Zinnchlorür, nach E. Braun und V. Meyer[3]), längere Zeit beansprucht.

In die wässrig-alkoholische, mit etwas mehr als der berechneten Menge Eisessig versetzte Lösung des Nitrosoacetophenons trägt man in der Kälte nach und nach einen Ueberschuss von Zinkstaub ein, so aber, dass die Flüssigkeit bis zu Ende sauer bleibt. Nach erfolgter Reduction wird die Lösung mit Wasser verdünnt und das Zink mit Schwefelwasserstoff ausgefällt; das mit Salzsäure versetzte Filtrat, auf dem Wasserbade und schliesslich im Vacuum über Aetzkalk eingedampft, liefert sofort ein sehr reines Chlorhydrat. Auf diese Weise wurde das salzsaure Esoamidoacetophenon und der salzsaure Amidocampher erhalten und beide mit den entsprechenden, von E. Braun und V. Meyer und von Claisen und Manasse beschriebenen Verbindungen vollkommen übereinstimmend gefunden.

---

[1]) Diese Berichte 17, 953. [2]) Ann. d. Chem. 274, 88.
[3]) Diese Berichte 21, 1269.

Auch bei der Reduction anderer Nitrosoketone mit Zinkstaub und der berechneten Menge Eisessig habe ich gleich gute Resultate erhalten.

Zur Diazotirung habe ich das salzsaure Amidoacetophenon in nicht zu concentrirter wässriger Lösung mit Natriumnitritlösung versetzt und bei guter Kühlung tropfenweise Essigsäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit trübt sich fast augenblicklich und scheidet unter schwacher Gasentwicklung an der Oberfläche eine feste Substanz ab. Letztere wird erst mit kohlensaurem Natron behandelt und nach dem Trocknen aus Petroläther umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man glänzende, gelbe, abgeflachte Nadeln, die bei 50° schmelzen und beim weiteren Erhitzen sich unter Stickstoffentwicklung zersetzen. Die Analyse führt zur Formel:

$$C_8 H_6 N_2 O.$$

Die neue Verbindung besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, in Chloroform gelöst entfärbt sie Brom- und Jodlösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Auch mit Säuren entwickelt sie äusserst lebhaft Stickgas; mit Bromwasserstoff entsteht dabei Phenacylbromid,

$$C_6 H_5 . CO . CH_2 . Br.$$

Ihre Constitution kann in Folge dessen durch die folgenden Formeln:

$$C_6 H_5 . CO . CH{<}^{N}_{N} \qquad C_6 H_5 . \overset{O}{\cdot}C : CH . \overset{N}{\cdot\cdot}N$$

ausgedrückt werden; das Verhalten der neuen Verbindung, welches dem der Curtius'schen Diazofettsäuren durchaus entspricht, lässt jedoch die letztere wenig wahrscheinlich erscheinen.

Der aus Esoamidoacetophenon erhaltene Körper ist daher als Monoketazophenylglyoxal oder Diazoacetophenon anzusprechen und wird wahrscheinlich auch aus dem noch unbekannten Monohydrazophenylglyoxal,

$$C_6 H_5 . CO . CH{<}^{NH}_{NH}$$

nach der Curtius'schen Methode [1]) durch Oxydation mit Quecksilberoxyd entstehen.

Die weitere Untersuchung dieser interessanten Substanz habe ich aus Materialmangel vorläufig unterbrechen müssen.

In ganz analoger Weise reagirt salpetrige Säure auf den salzsauren Amidocampher,

$$C_8 H_{14}{<}^{CO}_{CH} . NH_2.$$

[1]) Diese Berichte 22, 2161.

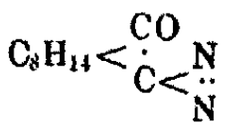
Claisen und Manasse[1]) haben durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die ätherische Lösung der freien Base das Nitrit dargestellt, aus welchem sie keine weiteren, wohlcharakterisirten Körper erhalten konnten. Ich habe daher die freie Base vermieden und die salpetrige Säure auf die wässrige Lösung des salzsauren Salzes einwirken lassen. Letztere wurde zu diesem Zwecke mit salpetrigsaurem Natrium versetzt und bei Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Auch in diesem Falle trübt sich sofort die Flüssigkeit und scheidet eine gelbe feste Substanz ab. Aus Petroleumäther erscheint dieselbe in hochgelben Krystallen, welche bei 74° schmelzen. Die Analyse führte zur Formel:

$$C_{10}H_{14}N_2O.$$

Wahrscheinlich hat schon vor vielen Jahren R. Schiff diesen Körper, den er Diazocampher nennt, in Händen gehabt, er hat ihn jedoch aus dem sogenannten Camphimid durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten; ausserdem geben Schiff und Meissen an, dass Diazocampher sich nicht aus dem reinen salzsauren Amidocampher durch salpetrige Säure gewinnen lasse[2]).

Obwohl ich nicht entscheiden will, ob die Schiff'sche Campherbase mit jener von Claisen und Manasse identisch ist oder nicht, muss ich doch hervorheben, dass die von mir erhaltene Verbindung aus reinem, zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirtem Amidocampher mit Leichtigkeit und reichlich entsteht.

Ihre Constitution wird sehr wahrscheinlich durch die Formel:



auszudrücken sein, und könnte man sie nach Curtius Monoketazocampherchinon nennen.

Durch Einwirkung von Säuren und Halogenen entwickelt es Stickstoff und liefert Verbindungen, die ich noch nicht näher untersucht habe. Mit Benzaldehyd in Toluollösung erwärmt giebt es einen Körper, der bei 170° schmilzt und wahrscheinlich Benzoylcampher ist[3]).

Wie man sieht, verhalten sich die bisher untersuchten Ketoamine thatsächlich den Amidosäureestern vollkommen entsprechend und ist daher vorauszusehen, dass in vielen anderen Fällen ähnliche Diazokörper entstehen werden[4]).

---

[1]) Ann. d. Chem. 274, 92.

[2]) Diese Berichte 14, 1375; Gazz. chim. 11, 171.

[3]) Buchner und Curtius, diese Berichte 18, 2371.

[4]) Vorläufige Versuche, die ich weiter auszuführen beabsichtige, haben mich gelehrt, dass die Reaction auch bei anderen Ketobasen einen analogen Verlauf nimmt.

Bemerkenswerth ist, dass Benzylamin nach Curtius [1]) keinen Diazokörper liefert, während ein solcher aus Desylamin,

$$C_6H_5 . CO . \underset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}H . NH_2$$

zu erwarten ist.

Aus den Ketobasen der Formel:

$$. CO . C . R_1R_2 . NH_2$$

werden hingegen nur Diazokörper mit offener Stickstoffkette entstehen, wie dies in der That die schönen Versuche Behrend's [2]) über das Amidomethyluracil andeuten. Er hat nämlich daraus ein Diazouracil erhalten:

$$CO(NH)_2 . C(CH_3)\!<\!\overset{CNH_2}{\underset{CO}{|}} \rightarrow CO(NH_2)C(CHNOH)\!<\!\overset{C . N : N . OH}{\underset{CO}{|}},$$

dessen Bildung wahrscheinlich durch die Gegenwart der Atomgruppe . CO . $C(NH_2)$. bedingt wird.

Ich hoffe durch Fortsetzung der hier angedeuteten Versuche den Einfluss der verschiedenen negativen Radicale (SO_2, CN, etc.) auf das Verhalten der Amine gegen salpetrige Säure ermitteln zu können.

Bologna, den 22. Juni 1893.

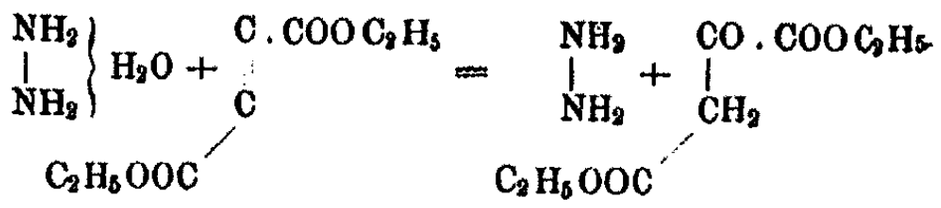
327. R. v. Rothenburg: Pyrazolon aus Acetylendicarbonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

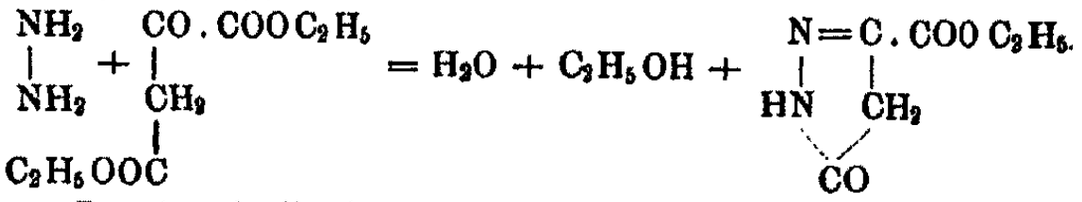
(Eingegangen am 29. Juni.)

E. Buchner fand [3]), dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxalessigester und Acetylendicarbonsäureester dasselbe Phenylhydrazon des Oxalessigesters entsteht. Es war daher höchst wahrscheinlich, dass Hydrazinhydrat mit Acetylendicarbonsäureester, wie mit Oxalessigester Pyrazolon-(3)-carbonsäureester [4]) liefern würde. Der Reactionsverlauf entspricht nun in der That dem erwarteten; die Condensation verläuft noch viel energischer als beim Oxalessigester, was sehr leicht erklärlich ist, wenn man sich die Reaction in folgende Phasen zerlegt denkt:

[1]) Diese Berichte 17, 958.
[2]) Ann. d. Chem. 245, 213.
[3]) Diese Berichte 22, 2929.
[4]) Diese Berichte 25, 3441.



Das frei gewordene Diamid reagirt nun sofort mit dem Oxalessigester in statu nascendi bei heftigster Erwärmung unter Bildung von Pyrazolon-(3)-carbonsäureester:



Der Acetylendicarbonsäureester wurde aus Bibrombernsteinsäurediäthylester nach G. Pum's[1]) vorzüglicher Methode dargestellt. Zur Reaction verdünnt man den Ester mit dem zehnfachen Gewichte absoluten Alkohols und tropft das Hydrazinhydrat langsam zu. Es tritt gelinde Erwärmung ein, während bei unverdünnten Componenten die Reaction höchst heftig ist. Man erwärmt später noch eine Stunde im Wasserbade unter Rückfluss zum gelinden Sieden und lässt erkalten. Es scheidet sich eine geringe Menge eines weissen krystallinischen Körpers aus, der in Alkohol fast unlöslich ist, aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 238° krystallisirt und das

Pyrazolon-(3)-carbonylhydrazin,

darstellt.

Pyrazolon-(3)-carbonylhydrazin giebt beim Schütteln mit Benzaldehyd ein weisses Kondensationsproduct[2]).

Das Filtrat scheidet nach einigem Stehen geringe Mengen schneeweisser Nadeln aus, die bei 87° schmolzen, dann wieder erstarrten und bei 242° von Neuem, und zwar unter Aufschäumen, schmolzen. Sie waren mit keinem bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxalessigester erhaltenen Körper identisch und ihre geringe Ausbeute gestattete keine Analyse. Die charakteristischen Reactionen der Pyrazolone mit Eisenchlorid, Diazosalzen und salpetriger Säure gaben dieselben mit grosser Intensität.

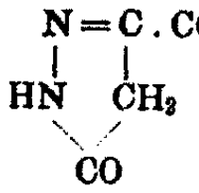
Die Mutterlauge liefert nach dem Concentriren und Versetzen mit dem doppelten Volumen 50 pCt. Essigsäure die hellweingelben Prismen und Nadeln des

---

[1]) Diese Berichte 21, Ref. 658. Monatsh. für Chem. 9, 446—457.

[2]) Diese Berichte 26, 416.

Pyrazolon-(3)-carbonsäureäthylesters [1])

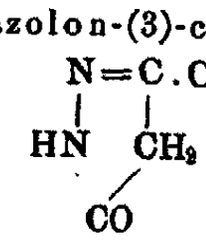


vom Schmelzpunkt 179°. Derselbe gab ein orangegelbes Isonitrosoderivat, einen feuerrothen Azokörper und ein fleischfarbenes Benzaldehydcondensationsproduct. Eine Stickstoffbestimmung ergab das verlangte Resultat:

Analyse: Ber. Procente: N 17.8;
Gef. » » 17.9.

Die Verseifung des Carbonsäureesters wurde durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler ausgeführt; der Ester setzte der Verseifung ebenso grossen Widerstand entgegen, wie der mittels Oxalessigester gewonnene, und war die Verseifung erst nach mehreren Stunden vollständig; viel leichter gelang letztere mit Natronlauge [2]).

Pyrazolon-(3)-carbonsäure,

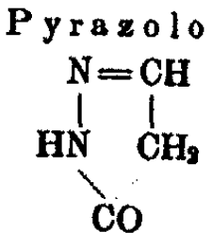


Dieselbe zeigt den Zersetzungspunkt über 250°, giebt ein lichtempfindliches Silbersalz, ein gelbes Isonitrosoproduct und einen feuerrothen Azokörper sauren Charakters, genau wie die aus Oxalessigester dargestellte Säure. Durch Destillation ihres Kalksalzes giebt die Säure Pyrazolon und zeigte den richtigen Stickstoffgehalt:

Analyse: Ber. Procente: N 21.9;
Gef. » » 22.3.

Das aus der Säure erhaltene

Pyrazolon,



zeigte den schon früher erwähnten Geruch [3]) und die charakteristischen Pyrazolonreactionen.

[1]) Diese Berichte 25, 3441. [2]) Vergl. auch diese Berichte 25, 3441.
[3]) Diese Berichte 25, 3441.

Vorstehende Untersuchungen[1]) ergeben, dass Hydrazinhydrat dem Phenylhydrazin genau analog mit Oxalessigester und Acetylendicarbonsäureester reagirt, und denselben Pyrazolon-(3)-carbonsäureester liefert, jedenfalls indem der Acetylendicarbonsäureester in den Eingangs erwähnten Phasen reagirt.

---

328. R. v. Rothenburg: Pyrazolon aus Propiolsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

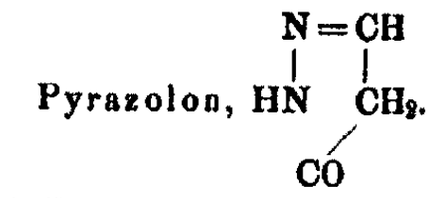
Aus vorstehender Untersuchung über die Condensation von Acetylendicarbonsäureester mit Hydrazinhydrat zu Pyrazolon-(3)-carbonsäureester liess sich mit Recht folgern, dass Propiolsäureester sich mit Hydrazinhydrat direct zum freien Pyrazolon unter Alkoholabspaltung vereinigen würde. Ob hierdurch eine bessere Methode als durch die Kalksalzdestillation der Pyrazolon-(3)-carbonsäure zur Darstellung des freien Pyrazolons gegeben sein wird, muss bei der schlechten Zugänglichkeit des Propiolsäureesters durch fernere Untersuchungen ergründet werden. Jedenfalls aber entsprach der Reactionsverlauf dem erwarteten und ist damit wahrscheinlich die einzige Möglichkeit einer directen Synthese des Pyrazolons erschöpft, da nach den Untersuchungen v. Pechmann's[2]) es einen Ester $COH.CH_2.COOC_2H_5$, der auch mit Hydrazinhydrat Pyrazolon liefern sollte, bisher nicht giebt, und der sogenannte Formylessigester in Wahrheit Oxyacrylsäureester mit Hydrazinhydrat nur Trimesinsäurehydrazid[3]) liefert, wie ich schon früher mittheilte.

Den Propiolsäureester erhielt ich nach A. v. Baeyer's[4]) Angabe aus der Säure, die nach der Methode von E. Bandrowsky[5]) aus Acetylendicarbonsäure erhalten wurde. Letztere gewann ich nach A. v. Baeyer's Vorschrift[6]) aus von Kahlbaum bezogener Bibrombernsteinsäure.

---

[1]) Anmerkung: In meine erste Abhandlung: »Ueber das Pyrazolon«, diese Berichte 25, 3441 hat sich insofern ein Irrthum eingeschlichen, als Seite 3441 sub 5) durch ein Versehen citirt ist: L. Knorr, diese Berichte 22, 2929, W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 296, 320 und statt dessen heissen soll: W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 320: E. Buchner, diese Berichte 22, 2929; ferner ist irrthümlich zweimal W. Wislicenius statt W. Wislicenus gedruckt.

[2]) Diese Berichte 25, 1040.
[3]) Diese Berichte 25, 3441.
[4]) Diese Berichte 18, 677.
[5]) Diese Berichte 13, 2340.
[6]) Diese Berichte 18, 677.

Pyrazolon, 

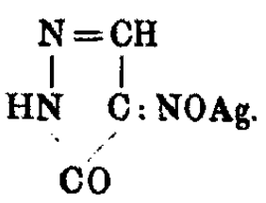
Die Reaction mit Hydrazinhydrat wurde genau wie beim Acetylendicarbonsäureester eingeleitet. Die unverdünnten Componenten reagiren mit grösster Heftigkeit mit einander. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler ist der intensive Meerrettiggeruch des Propiolsäureäthylesters verschwunden; jedoch ist der charakteristische Geruch des durch Kalksalzdestillation der Pyrazolon-(3)-carbonsäure erhaltenen Pyrazolons nicht bemerklich.

Die Hauptmenge des Alkohols wurde dann abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt; die Lösung ist gelbgrün und zeigt intensiv saure Reaction; mit Wasserdämpfen geht daraus das Pyrazolon in geringer Menge über. Die Lösung gab in höchst intensiver Weise die charakteristischen Pyrazolonreactionen. Auf die Isolirung der freien Base wurde zunächst verzichtet, da dieselbe wegen der sauren Reaction der Lösung mit Schwierigkeiten verbunden war. Jedenfalls bedarf die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Propiolsäureester noch genauen Studiums, um sie zu einer geeigneten Darstellungsmethode des Pyrazolons zu machen.

Aus der sauren Lösung des Pyrazolons wurden folgende Salze und Derivate hergestellt.

Fällungen mit Metallsalzen: Mit Kupfersulfat gelbgrün, mit Nickelsulfat apfelgrün, mit Cobaltnitrat pfirsichroth. Platinchlorid fällt gelb; beim Erwärmen tritt Dunkelfärbung ein. Eisenchlorid färbt sofort intensiv kastanienbraun.

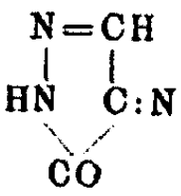
Pyrazolonsilbersalz. Fällt mit Silbernitrat als weissgelber, käsiger, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag. Die Silberbestimmungen stimmen annähernd zur Formel: $C_3H_4N_2O + C_3H_3AgN_2O$.

(4)-Isonitrosopyrazolonsilbersalz, 

Die wässrige Lösung des Pyrazolons färbt sich mit Natriumnitrit und Eisessig blutroth und giebt mit Silbernitrat ein rothes Silbersalz; dasselbe ist aber weder so beständig, noch so schön krystallisirt wie das (4)-Isonitroso-(3)-phenylpyrazolonsilbersalz[1]), das prächtige purpurrothe, diamantglänzende Nadeln bildet.

Analyse: Ber. Procente: Ag 47.0.
Gef. » » 46.7.

[1]) Dissertation, Kiel 1892.

Pyrazolon-(4)-*p*-azotoluol, 

Erhält man durch Einwirkung von *p*-Diazotoluolsulfat auf eine schwach alkalische Pyrazolonlösung. Es bildet prächtige, flimmernde Krystallblättchen vom Schmp. 219° und purpurrother Farbe, aus Alkohol oder Eisessig. In Alkalien löslich, von Säuren daraus gefällt.

Bei der Reduction entsteht zunächst eine farblose Lösung, die sich an der Luft durch Oxydation schnell dunkel färbt; es dürfte hierbei die Muttersubstanz von Knorr's Rubazonsäure [1]) entstanden sein.

Analyse des Pyrazolon-(4)-*p*-azotoluols.

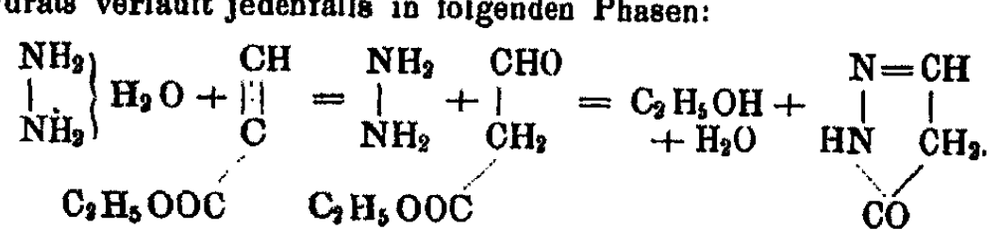
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_4O$:

Procente: C 59.4, H 5.0, N 27.7, O 7.9.

Gef. » » 59.7, » 5.5, » 28.2, » 6.6.

Trimesinsäuretrihydrazidtriazotoluol kann, da der Ueberschuss der Diazoverbindung ein Azoimid gebildet hätte, nicht vorliegen.

Nach einer quantitativen Bestimmung kann die Ausbeute an Pyrazolon etwa 25—30 pCt. der theoretischen betragen. Sowohl bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Propiolsäureester wie auf Acetylendicarbonsäureester macht sich beim Erwärmen eine gelinde Gasentwicklung bemerklich, welche auch E. Buchner bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylendicarbonsäureester [2]) beobachtet hat. Dies kann nur Stickstoffentwicklung sein vom Hydrazin, das den ungesättigten Ester theilweise reducirte. Daher war auch beim Propiolsäureester nach vollendeter Reaction die Lösung trotz eines vorherigen Ueberschusses von Hydrazinhydrat sauer. Die Einwirkung des Hydrazinhydrats verläuft jedenfalls in folgenden Phasen:



Der nicht in Pyrazolon übergeführte Rest des Esters ist durch Reduction zerstört oder in schmierige Nebenproducte übergegangen.

Das Studium des Pyrazolons wird fortgesetzt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 238, 160—203.

[2]) E. Buchner, diese Berichte 22, 2929.

329. Arthur R. Cushny: Ueber die Alkaloïde des Gelsemium sempervirens.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Im Archiv. f. exp. Path. und Pharm. 31, Heft 1, welches im vorigen Jahre erschienen ist, habe ich eine Untersuchung über die wirksamen Bestandtheile des Gelsemium sempervirens veröffentlicht. Da im letzterschienenen Hefte dieser Berichte eine Arbeit von Hrn. L. Spiegel dieselbe Frage erörtert, ohne meine Arbeit zu berücksichtigen, so erlaube ich mir, die Ergebnisse meiner Untersuchungen, soweit sie von chemischem Interesse sind, kurz hier mitzutheilen.

Die ersten chemischen Untersuchungen der wirksamen Bestandtheile der Pflanze stammen von Wormley [1]) und Sonnenschein [2]) her. Die beiden fanden ein Alkaloïd, das sie Gelsemin nannten. Später ist von Gerrard [3]) ein Alkaloïd beschrieben worden, das in mehrfachen Beziehungen von demjenigen von Wormley und Sonnenschein abweicht, besonders dadurch, dass seine Salze krystallinisch erhalten werden können. Thompson [4]) bestätigte dann die Angabe von Gerrard, fand aber noch ein zweites Alkaloïd, das er Gelseminin nannte, welches keine krystallinischen Salze lieferte. Ich habe die beiden Alkaloïde isolirt und der Elementaranalyse unterworfen. Hinsichtlich des Verfahrens bei der Darstellung verweise ich auf meine Originalarbeit. Das krystallisirbare Alkaloïd ist in Deutschland unter dem Namen »krystallisirtes Gelseminin« bekannt, in England als »Gelsemin (Gerrard)«. Das zweite kommt als »Gelseminin amorph« in den Handel. Ich habe die Namen von Gerrard und Thompson beibehalten und nenne die leicht krystallisirende Base Gelsemin, die andere Gelseminin.

1. Das Gelsemin bildet entsprechend den Beschreibungen von Gerrard und Thompson eine weisse, trockene, nicht krystallinische, stark alkalische, in Wasser unlösliche, bitter schmeckende Masse. Mit Säuren bildet es Salze, wovon ich das salzsaure besonders untersucht habe. Dieses ist krystallinisch, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich. Aus verdünntem Alkohol wird es leicht durch Aether abgeschieden. Es giebt keine Farbenreactionen mit Salpeter- oder Schwefelsäure. Setzt man aber zu der Lösung in der letzteren etwas Mangansuperoxyd, Ceroxyd oder Kaliumbichromat zu, so entsteht eine intensive rothe Färbung, die allmählich in eine grüne übergeht. Die Gold- und Platindoppelsalze sind in heissem Wasser löslich, fallen aber beim Abkühlen wieder krystallinisch aus. Gelsemin bewirkt bei Fröschen nach Art des Strychnins Krämpfe und später,

[1]) American Journal of Pharmacy 1870. [2]) Diese Berichte 9.
[3]) Pharm. Journal and Trans [3] 18. [4]) Pharm. Journal and Trans [3] 17.

wie das Curarin, eine Lähmung der Endigungen der motorischen Nerven. Die Elementaranalyse habe ich mit dem salzsauren Salze ausgeführt, das wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt und dann bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet war.

Analyse: Gef. Procente:
C 57.61, 57.86, 57.78, H 6.32, 6.55, 6.47, N 6.73, 6.93, Cl 7.16.
Diesen Zahlen entspricht am besten die Formel $C_{49}H_{63}N_5O_{14}2HCl$.
Ber. Procente: C 57.76, H 6.38, N 6.88, Cl 6.97.
Im Durchschnitt: Gef. » » 57.75, » 6.44, » 6.83, » 7.16.

2. Das Gelseminin entspricht in seinem Verhalten gegen Reagentien dem zweiten Alkaloïd von Thompson. Es ist ganz amorph, farblos, stark alkalisch reagirend, in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Salze, soweit ich sie untersucht habe, sind leicht lösliche, amorphe gelbliche Substanzen. Die Färbung rührt anscheinend von einer geringen Verunreinigung mit Zersetzungsproducten der Base her. Schwefelsäure giebt eine gelbliche, Salpetersäure eine grüne Färbung. Schwefelsäure und Oxydationsmittel geben violette Färbungen, die in grünliche übergehen. Starke Salzsäure giebt keine Reaction. Diese Base ist sehr giftig, nicht nur wie Gelsemin bei Amphibien, sondern auch bei Säugethieren, bei denen sie sehr bald Respirationsstillstand herbeiführt. Am Auge bewirkt das Gelseminin ausgeprägte Pupillenerweiterung. Die physiologische Wirkung ist entschieden die feinste Probe auf die Reinheit der zwei Alkaloïde, indem ein mg Gelseminin genügt, ein Kaninchen zu tödten, während 0.5 g Gelsemin keine Wirkung bei diesen Thieren ausübt.

Zur Elementaranalyse habe ich das Platinchloriddoppelsalz benutzt. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich und bildet eine amorphe, bräunlichgelbe Masse, aus der das salzsaure Alkaloïd durch Chlorkalium und Ausziehen der eingetrockneten Lösung mit absolutem Alkohol frei gemacht werden kann. Dabei erleidet aber ein Theil der Base, wahrscheinlich durch Polymerisirung, eine Veränderung, indem sie sich in eine dunkelbraune, in Säuren, Alkohol und Aether unlösliche Masse umwandelt. Doch bringt der Antheil, welcher sich in Säuren löst, die charakteristischen Wirkungen an Thieren hervor. Für die Analyse wurde das Platindoppelsalz bei 100° bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Analyse: Gef. Procente:
C 42.57, 42.28, 42.32, H 4.19, 3.99, 3.81, N 3.80, 3.61, Cl 14.73, Pt 16.46, 16.29.
Diesen Zahlen entspricht am besten die Formel $C_{42}H_{47}N_3O_{14}HClPtCl_4$.
Ber. Proc.: C 42.28, H 4.03, N 3.52, Cl 14.88, Pt 16.52.
Im Durchschnitt: Gef. » » 42.39, » 4.00, » 3.70, » 14.73, » 16.38.

Die Unterschiede zwischen den Befunden von Hrn. Spiegel und von mir bezüglich der Elementaranalyse des Gelsemins bin ich

nicht im Stande zu erklären. Es scheint mir wahrscheinlich, dass er von Gelseminin ausgegangen ist und irgend ein krystallisirbares Zersetzungsproduct daraus dargestellt hat. Dass die zwei von mir untersuchten Alkaloïde nicht Zersetzungsproducte sind, geht daraus hervor, dass die physiologischen Wirkungen denjenigen der Pflanze entsprechen.

Pharmakologisches Institut Strassburg.

---

330. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber Jodobenzoësäure.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Wie schon in der Abhandlung von Askenasy und Victor Meyer »Ueber Jodosobenzoësäure [1])« erwähnt wurde, gelang es uns, durch Oxydation dieser Säure mit alkalischer Permanganatlösung die Jodobenzoësäure darzustellen. Die Beschreibung ihrer Darstellung sowie einiger Derivate dieser Säure sei in den folgenden Zeilen gegeben.

Darstellung der Säure.

10 g Jodosobenzoësäure werden mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (4.1 g) und 2000 ccm Wasser unter Zusatz von 5 g Natron auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung eine hellgelbe Farbe zeigt.

Man trennt nun von dem ausgeschiedenen Braunstein, dampft auf 550 ccm ein und säuert die auf 30° C. abgekühlte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an. Hierbei fällt *o*-Jodbenzoësäure aus, die sofort durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden muss. Verfährt man genau nach diesen Angaben, so scheidet sich — meist langsam — aus diesem Filtrat bei völligem Erkalten die Jodobenzoësäure in sehr kleinen glänzenden Nadeln in einer Ausbeute von 3.5—4.5 g aus.

Da die drei Säuren, welche nach beendeter Reaction immer vorhanden sind — Jodobenzoësäure, unveränderte Jodosobenzoësäure und *o*-Jodbenzoësäure — in ihren Löslichkeitsverhältnissen nur geringe Unterschiede aufweisen, so ist es zur Erlangung einer reinen Jodosäure unbedingt nöthig, genau bei der angegebenen Concentration und Temperatur anzusäuern und zu filtriren. Andernfalls erhält man immer Säuregemische, die nicht leicht zu trennen sind.

Trennung der o Jod-, Jodoso- und Jodobenzoësäure.

Nur auf folgende Weise gelang uns diese Trennung: *o*-Jodbenzoësäure lässt sich durch ihre Löslichkeit in Aether von den beiden an-

[1]) Diese Berichte 26, 1354.

dern Säuren, die darin fast ganz unlöslich sind, trennen. Eine Scheidung der Jodoso- von der Jodobenzoësäure lässt sich auf die leichte Zersetzlichkeit des Ammoniaksalzes der ersteren begründen. Dampft man eine ammoniakalische Lösung beider Säuren zur Trockne, so enthält der Rückstand neben jodobenzoësaurem Ammon freie Jodososäure, die durch ihre Unlöslichkeit in kaltem Wasser von dem jodosauren Ammoniak getrennt wird, welch letzteres durch verdünnte Schwefelsäure reine weisse Jodosäure — bei geeigneter Concentration in guten Kryställchen — abscheidet.

Eigenschaften der Säure.

Je nach der Reinheit des Ausgangsmaterials erhält man die Säure in weissen bis hellgelben Nadeln, welche sich bei etwa 233° mit scharfem Knall zersetzen. Im Schmelzpunktsröhrchen explodirt die Substanz so heftig, dass dieses meist in kleine Splitter zerschlagen wird, während sie auf dem Platinblech in kleineren Mengen nur verpufft. Die Säure färbt sich im Lichte allmählich röthlich. Sie ist im Gegensatz zur Jodosoverbindung, die ja eine äusserst schwache Säure ist, von stark sauren Eigenschaften. Sie zeichnet sich vor jener durch ihren intensiv sauren Geschmack aus, sowie durch ihre Fähigkeit, Kohlensäure aus ihren Salzen unter heftigem Aufbrausen frei zu machen. Demgemäss erzeugt auch Kohlensäure in der wässrigen Lösung des jodobenzoësauren Baryts keinen Niederschlag, während ja die Jodososäure vollständig abgeschieden wird. Sie ist in Wasser etwas leichter löslich, als die Jodososäure und röthet Lacmus stark.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_6H_4<^{JO_2}_{COOH}.$$

Die Analyse wurde wie bei der Jodososäure durch Umsetzung mit angesäuerter Jodkaliumlösung, welche auch hier quantitativ in der Kälte verläuft, ausgeführt.

0.1370 g Substanz schieden eine Jodmenge ab, zu deren Titrirung 19.4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung verbraucht wurden.

Analyse: Ber. Procente: activer O 11.43.
Gef. » » » 11.33.

Die hierbei abgeschiedene Jodbenzoësäure (ein kleiner Theil bleibt gelöst und muss durch Ausäthern gewonnen werden) betrug 0.1214 g.

Analyse: Ber. Procente: Jodbenzoësäure 88.57.
Gef. » » 88.61.

Salze der Jodobenzoësäure.

Das Silbersalz wird gewonnen, indem man die Säure in möglichst wenig Ammoniak löst, das überschüssige Ammoniak auf dem

Wasserbade vertreibt und nun die ziemlich concentrirte Lösung mit Silbernitrat fällt. Man erhält das Salz als amorphen weissen Niederschlag, der in Wasser etwas löslich ist und aus heissem Wasser nach dem Erkalten (sehr langsam) in kleinen gelblichen Blättchen, die zu Rosetten zusammentreten, krystallisirt. Das Salz explodirt, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, sehr heftig unter Ausscheidung von Joddämpfen. Die Analyse wurde auf zwei Weisen ausgeführt.

1. Das gewogene Silbersalz wurde mit schwach angesäuerter Jodkaliumlösung behandelt und das ausgeschiedene Jodsilber abfiltrirt. Das Filtrat wurde, da etwas Jodsilber gelöst geblieben war, nach dem Eindampfen drei Mal mit reiner rauchender Salpetersäure abgeraucht, mit Wasser aufgenommen und filtrirt, worauf der zurückbleibende Niederschlag, nachdem er mit heissem Wasser gut ausgewaschen war, mit dem anfangs ausgeschiedenen Jodsilber vereinigt und gewogen wurde.

Analyse: Ber. Procente: Ag 27.91.
Gef. » » 27.13.

Das Silbersalz wurde in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure das Silber als Chlorsilber ausgefällt.

Analyse: Ber. Procente: Ag 27.91.
Gef. » » 27.21.

Die bei beiden Analysen gefundenen Zahlen stimmen zwar genau untereinander, aber nur mangelhaft auf das wasserfreie Salz, sie würden aber beide genau der Formel $C_6H_4<^{JO_2}_{COOAg} + {}^1/_2$ aq entsprechen.

Analyse: Ber. Procente: Ag 27.27.
Gef. » » 27.13; 27.21.

Das Barytsalz, mittels Baryumcarbonat erhalten, hinterbleibt beim Eindampfen als weisse amorphe Masse.

Die bei 120° getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. Procente: Ba 19.71.
Gef. » » 19.42.

Das Kalksalz gleicht dem Barytsalz.

Das Bleisalz wird durch Fällung als dicker weisser Niederschlag erhalten, ebenso das Quecksilberoxydulsalz.

Mit Kupfer-, Mangan- und Nickelsalzen giebt das Ammoniaksalz keine Niederschläge.

Einwirkung von wässrigem Alkali.

0.5 g Säure wurden mit der gleichen Menge Natron und $2^1/_2$ ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich weisse Nadeln einer anorganischen Substanz ab, die sich als jodsaures Natrium erwiesen.

Analyse: Ber. Procente: Na 11.62.
Gef. » » 11.08.

Activ. O (durch Jodtitrirung ermittelt):
Analyse: Ber. Procente: O 24.24.
Gef. » » 23.03.

Aus der Mutterlauge wurde durch Ansäuern und Ausziehen mit Aether Benzoësäure isolirt.

Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{JO_2}_{COOH} + NaOH = NaJO_3 + C_6H_5COOH.$$

Salicylsäure entsteht nicht — ein auffallender Gegensatz zum Verhalten der Jodososäure, welche, obwohl sauerstoffärmer, mit alkoholischem Alkali nicht Benzoësäure, sondern Salicylsäure liefert.

Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure. — Anhydrid der Jodosobenzoësäure.

Zum Zwecke der Darstellung eines Aethers der Jodosäure wurden 0.5 g derselben in 4 ccm Methylalkohol suspendirt und unter Eiskühlung ein langsamer Strom trockner Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Allmählich löst sich die Säure unter Auftreten eines schwachen Chlorgeruchs auf. Nach vollkommener Sättigung mit Salzsäure scheidet sich jedoch wieder ein weisser krystallinischer Körper ab, der mit Eisstückchen in amorphem Zustande vollständig aus der alkoholischen Lösung gefällt werden kann. Derselbe ist unlöslich in kohlensaurem Natron und in verdünnten Alkalien; er scheidet Jod aus Jodkalium ab und reagirt beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Jodososäure.

Zur Analyse wurde er, da er nur sehr schwierig umzukrystallisiren ist, mit Sodalösung zerrieben, filtrirt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Der Schmelzpunkt des — nicht umkrystallisirten — Körpers liegt bei 219—220°.

Das durch 0.1969 g Substanz ausgeschiedene Jod verbrauchte 15.9 ccm $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung.

Analyse: Ber. für Jodososäureanhydrid.
Procente: activ. O 6.27.
Gef. » » » 6.50.

Eine Jodbestimmung nach Carius ergab:

Analyse: Ber. für Jodososäureanhydrid.
Procente: J 49.80.
Gef. » » 50.59.

Nach Zusammensetzung und Reactionen muss dem Körper folgende Formel zugeschrieben werden:

$$C_6H_4{<}^{JO}_{CO}{>}O{<}^{OJ}_{OC}{>}C_6H_4.$$

Einwirkung von Aethylalkohol und Salzsäure.

In der Erwartung, dass bei Ersatz des Methylalkohols durch Aethylalkohol derselbe Körper — das Jodososäureanhydrid — entstände, wurde dieser Versuch zur Bestätigung unserer Annahme obiger Formel angestellt. Das Reactionsproduct war jedoch ein ganz anderes. Wir erhielten — obgleich möglichst unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde — nach dem Sättigen mit Salzsäure eine Krystallisation von *o*-Jodbenzoësäure. Auch die alkoholische Lösung lieferte bei dem Zersetzen mit Eis nur diese Säure. Es tritt also bei Anwendung von Aethylalkohol offenbar weit leichter Reduction der Jodosäure ein.

Jodobenzoësaures Silber und Jodmethyl.

Den Jodosäureäther aus dem Silbersalz darzustellen, gelang ebenfalls nicht. In der Kälte trat eine Einwirkung kaum ein; beim Erhitzen im Rohr in der Wasserbadkanone resultirten nur wenige Tropfen eines angenehm aromatisch riechenden Oeles, das auf Jodkalium nicht reagirte und sich nach dem Verseifen durch die gebildete *o*-Jodbenzoësäure als deren Aether erwies.

Jodosäure und Phosphorpentachlorid.

Bringt man die Säure mit dem Chlorid direct zusammen, so tritt unter Feuererscheinung Verpuffung ein. Es wurde deshalb das Pentachlorid mit Phosphoroxychlorid verdünnt und unter Kühlung die Säure allmählich eingetragen. Nach dem Zersetzen mit Eis erhielten wir neben einer kleinen Menge eines in Soda unlöslichen weissen Körpers — wahrscheinlich Jodososäureanhydrid — nur Jodosobenzoësäure.

Zur Charakterisirung der Jodobenzoësäure mögen noch folgende Reactionen Erwähnung finden:

Bei schwachem Erwärmen giebt dieselbe

mit Anilin in Eisessig eine intensiv rothe, grünlich fluorescirende Lösung;

mit salzsaurem Anilin in wässriger Lösung eine braune grünlich schillernde Färbung, während sie mit festem salzsauren Anilin verpufft;

mit vollständig reinem weissem Phenol schon bei niederer Temperatur eine intensiv carminrothe Schmelze;

mit concentrirter Schwefelsäure eine hellgelbe Lösung, die beim Kochen Jod ausscheidet, jedoch etwas langsamer, als — wie unten erwähnt — die Jodososäure.

Nachtrag zur Abhandlung: »Ueber Jodosobenzoësäure«.[1])

Schmelzpunkt.

Schon in jener Abhandlung wurde darauf hingewiesen, dass der Schmelzpunkt der Jodososäure für diese nicht charakteristisch ist.

[1]) Diese Berichte 26, 1354.

Die Verfasser fanden denselben bei 209°, 211° dann bei 226 und schliesslich bei 233° und sprachen die Ansicht aus, dass keiner dieser Zahlen eine endgültige Bedeutung beizulegen sei. Dies hat sich bestätigt, denn ein neuerdings in grösserem Maassstabe von den Farbwerken in Höchst dargestelltes Präparat zeigt den Schmelzpunkt von 244°. Während des Schmelzens findet, wie immer, Zersetzung statt.

Jodososäure und Isobutylamin.

Da die Jodososäure mit wässrigem Aethylamin unter Bildung von Salicylsäure reagirte, ohne dass ein Jodazokörper entstand, so wurde nochmals ein Versuch zur Gewinnung eines solchen unter Ausschluss von Wasser angestellt. Wasserfreies Isobutylamin wurde in frisch destillirtem Eisessig gelöst und unter Zugabe von Jodososäure einige Zeit zu schwachem Sieden erhitzt. Es entstand hierbei wohl eine ätherlösliche Säure, die sich jedoch als Orthojodbenzoësäure erwies; die Säure hatte also nur oxydirend auf das Amin gewirkt.

Jodososäureanhydrid.

Nachdem wir dieses Anhydrid aus der Jodosäure erhalten hatten, versuchten wir auch, es aus seinem Hydrat zu gewinnen, indem wir wiederum Salzsäuregas bei Gegenwart von Methylalkohol in der Kälte einwirken liessen. Das Erwartete trat ein: wir erhielten einen Körper, der in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem aus der Jodosäure erhaltenen war; er schmolz bei 219—220° und lieferte beim Kochen mit Alkali Jodososäure.

Jodososäure und concentrirte Schwefelsäure.

Die Jodosäure löst sich in der Kälte farblos in Schwefelsäure auf und scheidet beim Kochen leicht grosse Mengen Jod ab.[1])

Für diese Untersuchungen wurden uns von der Direction der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M., mehrere 100 g Jodosobenzoësäure zur Verfügung gestellt. Es sei uns hier gestattet, unseren herzlichsten Dank für diese Liberalität auszusprechen.

Heidelberg, Universitätslaboratorim.

---

[1]) In der citirten Abhandlung sind einige sinnentstellende Irrthümer zu berichtigen.

Seite 1363 muss hinter »äusserst geringe Substanzmenge« in Klammer »0.0243 g« eingeschaltet werden.

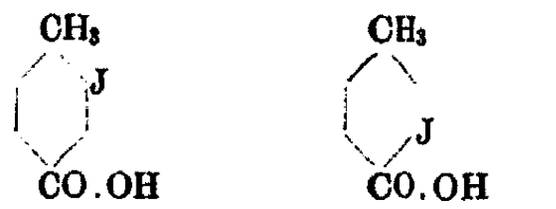
Seite 1367 ist statt »Homologen der Parajodbenzoësäure«: »Homologen der *m*- und o-Jodbenzoësäure« zu setzen; endlich Seite 1369 Zeile 5 statt »Jod-*p*-Nitrobenzoësäure«: »Nitro-*p*-Jodbenzoësäure«.

331. Edmund Kloeppel: Ueber jodirte und jodosirte *p*-Toluylsäuren.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Vor einiger Zeit wurde von Victor Meyer und Wilhelm Wachter die Jodosobenzoësäure beschrieben[1]). Auf Grund der bei der Untersuchung derselben beobachteten Thatsachen, dass von den drei isomeren Jodbenzoësäuren nur die *o*-Jodbenzoësäure sich zu einer Jodosoverbindung oxydiren liess, während die *m*-Jodbenzoësäure gar keine und die *p*-Jodbenzoësäure nur bei Substitution einer Nitrogruppe im Benzolkern eine Jodosoverbindung ergab, veranlasste mich Hr. Geh. Rath Victor Meyer, die eine der nächsthöheren Homologen der Benzoësäure, die *p*-Toluylsäure in den angedeuteten Richtungen zu untersuchen. Dabei bin ich zu folgenden, an anderer Stelle[2]) bereits kurz erwähnten Resultaten gekommen.

Zunächst handelte es sich darum, die beiden bisher noch nicht bekannten Jod-*p*-Toluylsäuren:



m-Jod-*p*-Toluylsäure *o*-Jod-*p*-Toluylsäure

darzustellen und diese dann auf ihre Ueberführbarkeit in Jodosoverbindungen zu prüfen.

Darstellung der *m*-Jod-*p*-Toluylsäure.

Reine *p*-Toluylsäure wurde allmählich in die fünffache Menge rother rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Lösung wurde kurze Zeit stehen gelassen und darauf in eine grössere Menge kalten Wassers eingegossen, wobei sich die schon von Fittig und Ramsay[3]) dargestellte *m*-Nitro-*p*-Toluylsäure vom Schmelzpunkt 188—189° abschied. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser war dieselbe leicht rein zu erhalten.

Dieselbe wurde mit einer heissen Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm 38procentiger Salzsäure reducirt. Die Reduction verlief glatt nach ganz kurzer Zeit. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen. Derselbe erwies sich als salzsaures Salz der von Ahrens[4]) durch

---

[1]) Diese Berichte 25, 2632 ff. [2]) Diese Berichte 26, 1367 ff.

[3]) Ann. d. Chem. 168, 251.

[4]) Beilstein, organ. Chem., 2. Aufl., 2, 864.

Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure dargestellten *m*-Amido-*p*-Toluylsäure:



Dies salzsaure Salz wurde nun in Wasser und $2^1/_2$ Mol. Schwefelsäure gelöst und die gut gekühlte Lösung allmählich mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Darauf wurde eine Lösung von 2 Mol. Jodkalium zugegeben, wobei unter Stickstoffentwickelung und Jodabscheidung ein rothbrauner Niederschlag entstand. Zur Beendigung der Reaction wurde einige Zeit gekocht und darauf durch Zusatz einer Lösung von schwefliger Säure entfärbt.

Der immer noch röthlich gefärbte Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure in mikroskopisch kleinen weissen Prismen vom Schmelzpunkt 205—206° erhalten. Löst man ihn in Aether und lässt diesen langsam verdunsten, so krystallisirt er in langen weissen Nädelchen. In Alkohol ist er leicht, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast gar nicht löslich.

Analyse: Ber. für $CH_3 . J . C_6H_3 . CO . OH$.

Procente: J 48.48.

Gef. » » 48.10.

Auf diesem Wege wurde also glatt eine *m*-Jod-*p*-Toluylsäure erhalten.

Zur Ueberführung in eine Jodosoverbindung wurden folgende Versuche angestellt:

1. versuchte ich die Säure in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu oxydiren, der grösste Theil wurde verbrannt, während eine kleine Menge unveränderter *m*-Jod-*p*-Toluylsäure zurück erhalten wurde.

2. 6 g *m*-Jod-*p*-Toluylsäure wurden in die fünffache Menge rother, rauchender Salpetersäure allmählich eingetragen, bei jedem Zusatz trat lebhafte Reaction ein. Nachdem Alles eingetragen und die Reaction beendet war, wurde durch Glaswolle in Eiswasser abgegossen, dabei schied sich ein dunkelrother flockiger Niederschlag ab, während ein braunes Pulver auf der Glaswolle zurückblieb. Dieses wurde nochmals mit der gleichen Menge Salpetersäure behandelt, wobei es ganz in Lösung ging, und ebenfalls in Eiswasser abgegossen, wobei sich ein anfangs weisser, allmählich sich röthender Niederschlag abschied.

Der dunkelrothe Niederschlag wurde mit Soda in Lösung gebracht, mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt (nahezu weiss) und

darauf aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirte in mikroskopischen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 162—164°.

Analyse: Ber. für $C_6H_2 . CH_3 . J . NO_2 . CO_2H$.

Procente: J 41.37, N 4.56.

Gef. » » 42.18, » 4.53.

Der weissgefärbte, ebenfalls in Alkalien leicht lösliche und mit Säuren wieder ausfällbare Niederschlag wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, aus welchem er in kleinen glänzenden weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 235—237° auskrystallisirte.

Analyse: Ber. für $C_8H_6 . N . J . O_4$.

Procente: J 41.37, N 4.56.

Gef. » » 40.64, » 4.68.

Es sind also offenbar in der Kälte zwei isomere Mononitro-*m*-Jod-*p*-Toluylsäuren entstanden.

3. Als ich dagegen *m*-Jod-*p*-Toluylsäure mit etwa der zwanzigfachen Menge rother rauchender Salpetersäure bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe kochte, bildete sich beim Eingiessen in viel Eiswasser ein weisser flockiger Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und, da er nach dem Trocknen etwas schmierig aussah, mit Aether, in welchem er fast unlöslich ist, gewaschen wurde, wobei er als ein Pulver vom Schmelzpunkt ca. 160° (unter Zersetzung) zurückblieb.

Aus Jodkalium macht er in der Kälte Jod frei.

Analyse: Ber. für $C_6H_2 . CH_3 . JO . NO_2 . CO_2H$.

Procente: N 4.33, J 39.32.

Gef. » » 4.41, » 40.51.

4. Analog dem von Willgerodt[1]) mitgetheilten Verfahren zur Darstellung des Jodosobenzols versuchte ich vermittelst des Jodidchlorids der *m*-Jod-*p*-Toluylsäure zu einer Jodosoverbindung zu gelangen.

Ich löste die *m*-Jod-*p*-Toluylsäure in Chloroform, worin sie sich mit schwach milchiger Trübung löste, und leitete in diese Lösung ca. $^1/_2$ Stunde einen Strom von trockenem Chlorgas ein. Dabei schied sich ein schwach gelblicher Niederschlag vom Schmelzpunkt 193 bis 195° ab.

Das so erhaltene Jodidchlorid wurde unter den üblichen Cautelen im Bombenrohr 2 Stunden mit Jodkalium und verdünnter Essigsäure auf 100° erhitzt und darauf das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Natronthiosulfatlösung titrirt: dabei ergaben sich folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_6H_3 . CH_3 . JCl_2 . CO_2H$.

Procente: Cl 21.32.

Gef. » » 20.15, 19.90.

[1]) Diese Berichte 25, 3495 ff.

Beim Behandeln mit chemisch reinem Natron spaltet es sich in unterchlorige Säure und *m*-Jod-*p*-Toluylsäure, nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} JCl_2 \\ CO_2H \end{matrix} + 2\,NaOH$$

$$= CH_3\,C_6H_3 < \begin{matrix} J \\ CO_2H \end{matrix} + NaOCl + NaCl + H_2O.$$

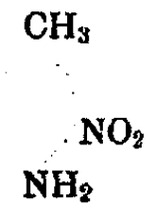
Die wenig guten Analysenresultate haben ihren Grund darin, dass es sehr schwer ist, den Körper unzersetzt rein zu erhalten.

Demnach haben sich für die *m*-Jod-*p*-Toluylsäure diejenigen Resultate ergeben, welche nach dem Verhalten der beiden Jodbenzoësäuren, welche das Jod nicht in Orthostellung zur Carboxylgruppe enthalten, zu erwarten waren.

Einerseits war es nicht möglich, die *m*-Jod-*p*-Toluylsäure in eine Jodosoverbindung zu verwandeln, andererseits liess sie sich gerade wie die *p*-Jodbenzoësäure durch Kochen mit Salpetersäure in eine Nitrojodosoverbindung überführen.

Darstellung der *o*-Jod-*p*-Toluylsäure.

Vom *o*-Nitro-*p*-Toluidin:



gelangt man nach Sandmeyer bequem zum entsprechenden Nitril[1]) und zwar wird der nach dem Vermischen der Lösung von schwefelsaurem *o*-Nitro-*p*-Diazotoluol mit der Kupfercyanürcyankalilösung entstandene Niederschlag nach dem Erkalten abgesaugt, darauf mit Wasser zerrieben, im Schütteltrichter mehrmals mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung abgedampft und der dabei verbleibende Rückstand aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. Dabei krystallisirte das *o*-Nitro-*p*-Tolunitril in röthlich-gelben Nadeln. Diese Methode ergab eine bessere Ausbeute, als die von Niementowski[2]) angegebene des Auskochens mit Wasser.

Um von dem *o*-Nitro-*p*-Tolunitril zur *o*-Amido-*p*-Toluylsäure zu gelangen, wurde ein von dem von Niementowski a. a. O. angegebenen etwas abweichender Weg eingeschlagen.

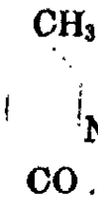
Zur Reduction wurde das Nitril allmählich in die oben erwähnte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen. Aus der salzsauren Lösung wurde das Amidonitril dann mit Natronlauge abgeschieden und ausgeäthert. Ausbeute etwa 80 pCt. der theoretischen. Darauf

[1]) Leuckart und Holzborn, diese Berichte 19, 175.

[2]) Diese Berichte 21, 1535.

wurde das Nitril zwei bis drei Tage mit überschüssigem alkoholischen Kali gekocht, der Alkohol verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Essigsäure die o-Amido-*p*-Toluylsäure ausgefällt.

Diese



diazotirte ich nun in derselben Weise wie oben für die *m*-Verbindung angegeben. Eine Probe der Diazolösung kochte ich bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und erhielt dann mit Eisenchlorid eine violette Färbung, ein Beweis, dass sich die Diazogruppe wirklich in Orthostellung zur Carboxylgruppe befand. Hierauf wurde mit 2 Mol. Jodkalium versetzt und so im Wesentlichen unter denselben Erscheinungen wie bei der *m*-Verbindung die *o*-Jod-*p*-Toluylsäure erhalten. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in weissen Nädelchen von anfangs weisser, allmählich röthlich werdender Farbe. Schmp. 127°.

Analyse: Ber. für $C_6H_3 . CH_3 . J . CO_2H$.

Procente: J 48.48.

Gef. » » 48.34.

Darstellung der Jodoso-*p*-Toluylsäure.

o-Jod-*p*-Toluylsäure wurde in Chloroform (sehr leicht löslich) gelöst und ½ Stunde trockenes Chlorgas hindurchgeleitet. Dann wurde die Lösung in einer flachen Glasschale stehen gelassen, bis alles Chloroform verdunstet war, wobei das Jodidchlorid als gelbe Masse, die bei ganz langsamem Verdunsten zum Theil in Nadeln anschiesst, zurückbleibt. Es macht aus Jodkalium Jod frei. Auf eine Analyse verzichtete ich wegen der bei der isomeren Verbindung gemachten Erfahrungen.

Das Jodidchlorid verrieb ich nun in der Kälte mit chemisch reiner Natronlösung und liess die Lösung längere Zeit stehen. Darauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der ausgefällte Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Das Filtrat reagirt, wenn man durch vorsichtiges Eindampfen die noch gelöste Säure möglichst abgeschieden hat, kaum noch auf Jodkalium, riecht auch nicht nach unterchloriger Säure, giebt aber mit Silbernitrat einen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber.

Der aus der Natronlösung abgeschiedene Niederschlag scheidet schon in der Kälte aus Jodkaliumlösung Jod ab. Diese Reaction verläuft quantitativ ebenso wie bei der Jodosobenzoësäure. Beim Titriren des abgeschiedenen Jods mit $\frac{n}{10}$ Natronthiosulfatlösung ergaben sich

Ber. für $C_6H_3 . CH_3 . JO . CO_2H$.

Procente: activer O 5.76.

Gef. » » » 5.72.

Es ist also das Jodidchlorid ganz glatt in Jodoso-*p*-Toluylsäure und Salzsäure zerfallen, nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} JCl_2 \\ CO_2H \end{matrix} + 2\,NaOH = CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} JO \\ CO_2H \end{matrix} + 2\,NaCl + H_2O.$$

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigten sich einige Unregelmässigkeiten.

Die aus möglichst wenig Wasser krystallisirte Säure schmolz bei 186° unter Zersetzung, wurde sie jedoch aus viel Wasser umkrystallisirt, wobei deutliche wenn auch kleine Kryställchen entstanden, so schmolz sie bei 167—169° unter Zersetzung. Bei ca. 120° trat schon ein geringes Erweichen ein.

Natronsalz der Jodoso-*p*-Toluylsäure.

Um dasselbe rein zu erhalten, wurde die reine Säure mit $^3/_4$ der berechneten Menge chemisch reinen Natrons kurze Zeit erwärmt, von der ungelöst gebliebenen Säure nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Dabei blieb ein fester Körper in hellgelben glänzenden Lamellen zurück, der sich bei ca. 106° ohne Zersetzung trocknen liess und aus Jodkalium Jod frei machte.

Analyse: Ber. für $CH_3 . C_6H_3 . JO . CO_2Na$.

Procente: Na 7.67.

Gef. » » 8.04.

Silbersalz der Jodoso-*p*-Toluylsäure.

Eine Lösung des reinen Natronsalzes wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge salpetersauren Silbers versetzt. Dabei schied sich ein weisser, rasch gelb werdender Niederschlag aus. Derselbe schied aus Jodkaliumlösung Jod ab, zersetzte sich beim raschen Erhitzen im Capillarrohr unter Bildung eines Silberspiegels, liess sich jedoch im offenen Tiegel ohne Gefahr und Verluste einäschern.

Analyse: Ber. für $CH_3 . C_6H_3 . JO . CO_2Ag$.

Procente: Ag 28.05.

Gef. » » 28.22.

Demnach hat die Untersuchung für die *o*-Jod-*p*-Toluylsäure das nach dem Verhalten der *o*-Jodbenzoësäure zu erwartende Resultat gehabt: das Jod in Orthostellung zur Carboxylgruppe lässt sich in die Jodosogruppe überführen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

332. L. S. Allen: Ueber Jodoso- und Jodoverbindungen der *m*-Nitro-*p*-Jodbenzoësäure.

(Eingegangen am 30. Juni.)

In der Arbeit von Paul Askenasy und Victor Meyer »Ueber Jodosoverbindungen«[1]) ist bereits angedeutet worden, dass bei weiterem Kochen der nitrirten *p*-Jodbenzoësäure mit Salpetersäure ein überraschendes Resultat erhalten wurde, nämlich die Bildung einer *p*-Jodoso-*m*-Nitrobenzoësäure von der Formel

$$C_6H_3\begin{matrix}JO\\NO_2\\COOH\end{matrix}.$$

Diesen schönen, leicht zu erhaltenden Körper habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer einer genaueren Untersuchung unterworfen, und es ist mir hierbei auch gelungen, die entsprechende Jodoverbindung darzustellen.

Darstellung der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure.

0.5 g *p*-Jodbenzoësäure werden mit 2 ccm rauchender Salpetersäure übergossen, wobei die Säure in Lösung geht, und solange aufgekocht, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe zeigt. Darauf wird dieselbe in 40 ccm Wasser gegossen, in dem sich einige Eisstückchen befinden, und die ausgeschiedene Säure abfiltrirt. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser wird sie auf dem Wasserbade getrocknet.

Da sich bei dieser Reaction immer etwas *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure nebenbei bildet, so wird die erhaltene Säure einige Male mit Alkohol aufgekocht, abgesaugt und mit Aether nachgewaschen, worauf man ein vollständig reines Product von *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure erhält.

Einen eigentlichen

Schmelzpunkt

besitzt die Säure nicht, da sie bereits bei 150° an der Oberfläche zu sintern beginnt, bis 190° wenig Veränderung zeigt und von 190—205° langsam schmilzt, wobei Zersetzung unter Entweichen von Joddämpfen und Hinterlassen eines braunen öligen Products eintritt. Um ganz sicher ein vollständig reines Product zu erhalten, wurde die Säure in chemisch reiner Soda gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure in drei Fractionen ausgefällt. Es zeigte sich dabei, dass die einzelnen Fractionen der Säure beim Schmelzversuch sich gerade so verhielten, wie vorher schon angegeben.

Eigenschaften der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure.

Die Säure besitzt eine feurig goldgelbe Farbe, ist amorph und sieht genau aus, wie frisch gefälltes chromsaures Blei. Sie ist in

[1]) Diese Berichte 26, 1354.

fast allen Lösungsmitteln unlöslich, nur in sehr viel Eisessig lassen sich Spuren derselben auflösen. Mit Jodkaliumlösung übergossen, scheidet sie schon in der Kälte reichlich Jod aus und geht glatt in *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure über. Sie ist eine ziemlich starke Säure; in Wasser suspendirt setzt sie sich mit kohlensauren Salzen unter Aufbrausen um und ist durch Kohlensäure aus ihren Salzlösungen nicht ausfällbar. (Gegensatz zur nitrofreien *o*-Jodosobenzoësäure.)

Die Analyse nach Carius ergab:

Analyse: Ber. Procente: J 42.26.
Gef. » » 41.10.

Um auf titrimetrischem Wege die Säure zu analysiren, wurden 0.2001 g mit einem Ueberschuss von Jodkalium und einigen Tropfen Essigsäure in einem Bombenrohr 4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Es wurden 11.54 ccm $^1/_{10}$Thiosulfatlösung verbraucht.

Ber. 0.166 g
Gef. 0.146 » } abgeschiedenes Jod.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 4.53.
Gef. » » 4.48.

Reductionsproduct der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure.

Durch Behandlung der Jodososäure mit Jodkaliumlösung und einigen Tropfen Essigsäure wird dieselbe zu *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure reducirt. Die Analyse des Reductionsproductes ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 4.77.
Gef. » » 4.62.

Die Jodbestimmung nach Carius:

Analyse: Ber. Procente: Jod 43.34.
Gef. » » 42.92.

Die Säure zeigte den Schmelzpunkt 208° (uncorr.). Glassner giebt an 210° [1]).

Salzbildung der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure.

Die gelbe Säure löst sich leicht in Soda, Ammoniak und Alkalien mit gelber Farbe auf.

Baryumsalz, $\left(C_6H_3\begin{matrix}COO\\NO_2\\JO\end{matrix}\right)_2Ba$.

Löst man die Jodososäure in einigen Tropfen Ammoniak und fügt Chlorbaryum hinzu, so fällt ein gelber amorpher Körper aus, der, abfiltrirt und auf dem Wasserbade getrocknet, eine röthlich gelbe Farbe annimmt. Derselbe ist in heissem Wasser löslich.

Um das Salz rein zu erhalten, wurden 0.5 g der Säure in einer ungenügenden Menge chem. reinem Aetznatron gelöst und die unge-

[1]) Diese Berichte 8, 562.

löste Säure abfiltrirt. Die Lösung des Natronsalzes wurde dann mit Chlorbaryum versetzt. Der ausfallende gelbe Niederschlag wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Die Analyse des Salzes ergab:

Analyse: Ber. Procente: Ba 18.19.
Gef. » » 17.32.

Silbersalz, $C_6H_3\begin{cases}COO\,Ag\\NO_2\\JO\end{cases}$.

0.5 g Säure wurden in einigen Tropfen Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt.

Es fiel ein schöner gelber Körper aus, der beim Trocknen im Exsiccator eine röthlichbraune Farbe annahm. Im Röhrchen erhitzt, verpufft derselbe. Er ist in viel heissem Wasser löslich.

Analyse: Ber. Procente: Ag 25.96.
Gef. » » 25.63.

Das

Kupfersalz,

welches durch Zusatz von Kupfervitriollösung zu der ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten wurde, zeigte eine schöne grüne Farbe. Zur Analyse des Salzes wurden 0.4563 g in verdünnter Salpetersäure gelöst, die ausgeschiedene Säure abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand geglüht.

Analyse: Ber. Procente: Cu 16.24.
Gef. » » 16.43, 16.53.

ein Resultat, welches auf ein basisches Salz von der Formel

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\JO\\COO\,.\,Cu\,.\,OH\end{cases}$$

stimmt. Analyse 1) und 2) wurden mit Substanzproben verschiedener Darstellung ausgeführt.

Das

Bleisalz

wurde durch Fällung mit Bleiacetat in Gestalt eines feuriggelben Niederschlages erhalten. Die Analyse, welche auf gleiche Weise wie bei dem Kupfersalz ausgeführt wurde, ergab für Formel

$$\left(C_6H_3\begin{cases}COO\\NO_2\\JO\end{cases}\right)_2Pb.$$ stimmende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: Pb 25.15.
Gef. » » 24.77.

Ausser diesen Salzen wurden noch dargestellt:
das Nickelsalz gelblichgrün,
» Quecksilbersalz gelb und
» Eisensalz braun.

Ester

der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure versuchte ich vergeblich darzustellen. Die Säure wurde mit absolutem Alkohol übergossen und darauf in der Kälte trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Auf Zusatz von Wasser fiel ein gelber Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 88—89.5° zeigte und sich als identisch mit dem von mir zum Vergleich dargestellten Ester der *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure erwies.

Die Jodosogruppe war also bei der Reaction — ganz wie bei der *o*-Jodosobenzoësäure — reducirt worden. Auch der Versuch zur Darstellung des Methylesters durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl ergab kein Resultat.

Zersetzung der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure mit wässrigen Alkalien.

Kocht man ein Molekül der Jodososäure mit drei Molekülen chem. reinen Natrons, so tritt ein überraschendes Resultat ein. Die Säure geht in Lösung und nimmt während des Kochens eine tiefrothe Färbung an. Säuert man nach dem Erkalten mit verdünnten Mineralsäuren an, so fällt *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure aus, und in dem Filtrat findet sich jodsaures Natron. Dieses letztere Resultat zwang mich, anzunehmen, dass bei dieser Spaltung auch ein jodfreies Product entstanden sein müsse.

Nachdem ich die Jodsäure als jodsaures Silber ausgefällt hatte, schüttelte ich das Filtrat und Aether aus und bekam nach dem Verdunsten des letzteren ein Product, das sich als *m*-Nitrobenzoësäure erwies.

Es findet danach folgende Reaction statt:

$$2\,C_6H_3\begin{cases}COOH\\NO_2\\JO\end{cases} + 3\,NaOH = 2\,H_2O + NaJO_3$$

$$+\ C_6H_3\begin{cases}COONa\\NO_2\\J\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}NO_2\\COONa\end{cases}.$$

Das beim Ansäuern der mit Natron erhaltenen Lösung ausgefällte Product zeigte den Schmelzpunkt der *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure.

Analyse: Ber. Procente: Jod 43.34.
Gef. » » 42.25.
Ber. Procente: N 4.77.
Gef. » 4.45.

Das aus der Lösung des jodsauren Natrons mit Silbernitrat erhaltene jodsaure Silber wurde gewogen, mit Jodkalium reducirt und das erhaltene Jodsilber wieder gewogen.

Analyse: Ber. Procente: AgJ 33.04.
Gef. » » 33.97.

Das jodfreie Product wurde auf folgende Weise erhalten. Nach Abfiltriren der *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure und Ausfällen der Jodsäure mittels Silbernitrat, wurde das Filtrat mit Aether geschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein fester gelber Körper, der in Soda gelöst, mit Thierkohle gekocht und wieder angesäuert wurde, um Spuren von gelöster Jodnitrobenzoësäure zu entfernen. Darauf wurde wieder mit Aether ausgeschüttelt, verdunstet und das erhaltene Product aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es zeigte den Schmelzpunkt der *m*-Nitrobenzoësäure 141 — 142.5° (Naumann 141 — 142°[1]). Zur Charakterisirung als *m*-Nitrobenzoësäure wurde der Aethylester durch Auflösen in Alkohol und Einleiten von Salzsäure dargestellt, der den charakteristischen aromatischen Geruch zeigte und zwischen 46° und 48° schmolz (angegeben 47°). Die Analyse der *m*-Nitrobenzoësäure ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 8.38.
Gef. » » 8.10.

Wie schon Victor Meyer hervorhob: »ist durch diese Reaction die Möglichkeit gewährt, aus Jodnitrobenzoësäure das Jod unter Intactlassung der Nitrogruppe zu eliminiren«.

Oxydation zu Jodosäure.

Um diese höhere Oxydationsstufe der Jodosoverbindung darzustellen, versuchte ich zuerst, letztere in alkalischer Lösung mit Permanganat zu oxydiren.

Dieses gelang mir jedoch nicht, da hierbei die zuvor erwähnte Alkalispaltung eintrat. Hingegen gelang es mir in saurer Lösung nach folgendem Verfahren die Jodosäure zu gewinnen.

0.15 g *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure wurden mit einer Auflösung von 0.09 g Permanganat in 3.5 ccm Wasser zusammengebracht, dann 0.3 g conc. Schwefelsäure in 1 ccm Wasser zugegeben und gekocht. Vom Braunstein abfiltrirt, schied sich sofort ein gelber Körper ab, der abgesaugt und auf Thon abgepresst wurde. Derselbe ist in heissem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich.

Zur Reinigung bezw. zur Entfernung der *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure wurde er mit Alkohol verrieben und ausgewaschen. Der Körper beginnt sich bei 180° zu zersetzen und schmilzt dann langsam bis 195°. Beim langsamen Erhitzen zersetzt er sich, ohne zu verpuffen, erhitzt man ihn jedoch im Schmelzpunktsröhrchen über freier Flamme, so explodirt er mit heftigem Knall und Feuererscheinung. Ich habe gefunden, dass die Ausbeute an Jodosäure am besten ist, wenn man sie in kleinen Portionen darstellt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 133, 205.

Mit Jodkaliumlösung reagirt der Körper schon in der Kälte unter Jodabscheidung. Mit der genaueren Untersuchung dieses Körpers bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

Versuche mit *m*-Jodbenzoësäure.

Wie schon erwähnt, lässt sich die *m*-Jodbenzoësäure unter keinen Umständen jodosiren. Weder durch Oxydation noch auf dem Wege über das Jodidchlorid lässt sich ein activer Körper darstellen. Ebenso verhält sich die *m*-Jod-*o*-Nitrobenzoësäure. Die Behandlung mit rauchender Salpetersäure führte ebenso wenig zu einer Jodosoverbindung, wie die Zersetzung des Jodidchlorids mit Alkalien.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

333. Wilhelm Wachter: Ueber *o*-Jodbenzoësäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Da die *o*-Jodbenzoësäure neuerdings durch ihre Ueberführbarkeit in Jodoso- und Jodobenzoësäure ein erhöhtes Interesse gewonnen hat, so möchte ich hier eine Vorschrift zu ihrer Gewinnung, sowie die Beschreibung einiger ihrer Derivate, welche ich zu ihrer Charakterisirung dargestellt habe, folgen lassen.

Darstellung der *o*-Jodbenzoësäure.

Besser, als die in der Literatur angegebenen Vorschriften zur Darstellung der Säure, ist die folgende, da nach ihr eine fast quantitative Ausbeute erzielt wird:

13.7 g Anthranilsäure werden mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure zerrieben und unter Zugabe von wenig Eis, aber guter Kühlung von aussen, mit einer Lösung von 7.5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotirt, wobei eine vollkommen klare Lösung entsteht. Giesst man diese unter Umschütteln in eine Mischung von 25 g Jodkalium mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und wenig Wassser und kocht nun einige Zeit, so tritt unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Bildung der Jodbenzoësäure ein. Nach dem Abkühlen scheidet sich diese aus und wird nun noch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die so gewonnene reine Säure hat den Schmelzpunkt 162° (bisher angegeben: 156—157°).

Derivate der Säure.

Der Methylester ist eine Flüssigkeit, die unter 25 mm Druck bei 167° unzersetzt siedet.

Der Aethylester, ebenfalls flüssig, siedet unter Atmosphärendruck bei 275°.

Das Chlorid der Säure destillirt unter 19 mm Druck bei 135° und erstarrt zu schwach gelbgefärbten Krystallen, die bei ca. 35—40° schmelzen.

Das *o*-Jodbenzophenon wurde aus dem Chlorid nach der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellt. Im Gegensatz zu den durch seltenes Krystallisationsvermögen ausgezeichneten *o*-Chlor- und *o*-Brombenzophenonen bildet es ein dunkles Oel, welches erst nach monatelangem Stehen im Exsiccator theilweise fest wurde.

Oxim des *o*-Jodbenzophenons. Eine alkoholische Lösung des Ketons wurde mit einem Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt. Nach Eingiessen des Bombeninhalts in Wasser schied sich das Oxim ab, welches nach Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei 152° schmolz und ebenso wie *o*-Brombenzophenonoxim durch Erwärmen mit Natronlauge leicht in Phenylindoxazen übergeht. — Behandelt man *o*-Jodbenzophenon in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin, so erhält man sofort, in der Kälte schon, Phenylindoxazen.

Das Amid der Säure, aus dem Chlorid erhalten, bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 183°.

Das Anilid der Säure entsteht aus dem Chlorid mit Anilin. Aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisirt, schmilzt es bei 142°.

Das *o*- und *p*-Toluidid schmelzen bei 165° resp. 170°.

o-Jodbenzoylphenylhydrazid, aus dem Chlorid und Phenylhydrazin erhalten, bildet hellgelbe Nadeln, die bei 203° unter Zersetzung schmelzen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

334. Eug. Bamberger und F. Chattaway: Abbau des Chrysens.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Obwohl das Chrysen bereits synthetisch dargestellt war und obwohl es seit dieser Synthese [1]) allgemein als Phenylennaphtylenäthylen,

$$C_6H_4 . \overset{\cdot}{C}H$$
$$C_{10}H_6 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$

angesprochen wird, hatte ich mir — schon vor längerer Zeit [2]) —

[1]) Gräbe und Bungener, diese Berichte 12, 1078.

[2]) Bamberger und Kranzfeld, diese Berichte 18, 1931. Inzwischen ist das Chrysen abermals auf pyrogenem Wege synthetisirt worden, vergl. Krämer, diese Berichte 23, 84.

die Aufgabe gestellt, die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs auf analytischem Wege zu ermitteln. Konnte doch die Gräbe'sche Synthese — ganz abgesehen davon, dass sie pyrogener Natur ist — das Constitutionsproblem insofern nur unvollständig lösen, als sie ihrem Wesen nach keine Auskunft über die Ortsbeziehungen jener vier in obiger Formel figurirenden Atomgruppen zu geben vermag.

Ich hatte schon früher — in Gemeinschaft mit Herrn Kranzfeld [1]) und Herrn Burgdorf [2]) — gezeigt, dass Chrysen durch systematischen Abbau in eine (als »Chrysensäure« bezeichnete) Substanz von der Formel $C_{17}H_{12}O_2$ überführbar ist; die Decarboxylirung derselben war aber nicht geglückt; wir hatten bei diesbezüglichen Versuchen vielmehr immer nur ein Gemenge verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe erhalten, aus welchen der der Säure entsprechende mit den gewöhnlichen Mitteln der Krystallisation und Sublimation nicht herausgearbeitet werden konnte.

Ich habe jetzt mit Herrn Chattaway gefunden, dass die Chrysensäure — freilich auch so durchaus nicht glatt — decarboxylirt werden kann, wenn man sie unter stark vermindertem Druck und bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur über Kalk destillirt. Sie zerfällt alsdann zum grösseren Theil in Wasser und Chrysoketon. Wir antecipiren hier die Formel der Chrysensäure:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6 . COOH \\ C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CO + H_2O.$$

ein andrer Theil aber spaltet sich in normaler Weise in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{12}$:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6 . COOH \\ C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} + CO_2.$$

Letzterer — durch Dampfdestillation vom Chrysoketon trennbar und leicht in Form silberweisser, glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 102—102.5° zu isoliren — zeigte sich identisch mit dem von Zincke [3]) aus Styrolenalkohol und von Möhlau [4]) aus Naphtalin dargestellten β-Phenylnaphtalin. Durch die Güte des Hrn. Möhlau waren wir in der Lage, beide Kohlenwasserstoffe — den aus Chrysen und den aus Naphtalin — direct zu vergleichen.

Damit ist das Chrysen auf seinen Stammkohlenwasserstoff zurückgeführt und seine Formel

$$(\beta)\ \begin{matrix} C_{10}H_6 . CH \\ C_6H_4 . CH \end{matrix}$$

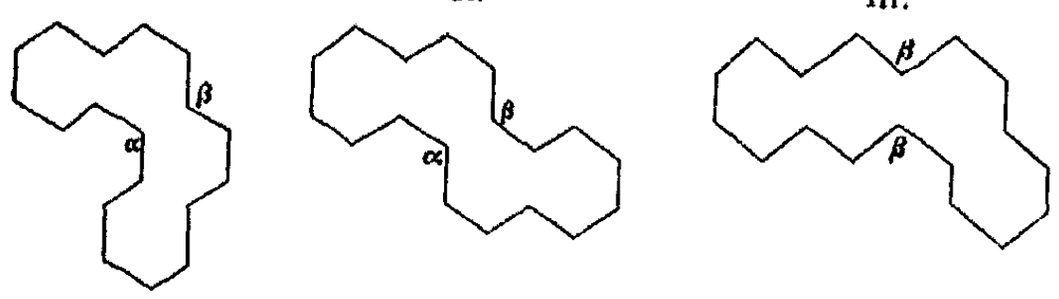
synthetisch und analytisch erwiesen.

---

[1]) s. Fussnote 2 S. 1745.
[2]) Diese Berichte 23, 2433.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 240, 137.
[4]) Diese Berichte 26, 1196.

Von den drei bisher (auf Grund der Synthese) möglichen Schemen

I. II. III.



fällt also das erste, in welcher das Chrysen als Derivat des α-Phenylnaphtalins erscheint, nunmehr fort. Von den beiden andern aber verdient das mittlere aus früher angeführten Gründen den Vorzug. Es muss indess betont werden, dass das dritte nicht definitiv ausgeschlossen ist.

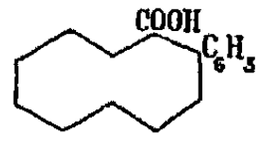
Auch die Natur der Crysensäure kann nicht mehr zweifelhaft sein: sie ist die Carbonsäure des β-Phenylnaphtalins. Freilich bleibt noch die Frage offen, welchem Ringsystem die Carboxylgruppe angehört, ob dem des Naphtalins oder dem des Benzols:

$$(\beta)\ \begin{matrix} C_{10}H_6 \cdot COOH \\ C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_4 \cdot COOH \\ (\beta)\ C_{10}H_7 \end{matrix}$$

Ich sprach mich schon früher [1]) für die erste dieser Formeln aus und kann dies heute um so nachdrücklicher thun, als wir inzwischen in der Picensäure [2]) (Dinaphtylcarbonsäure) eine Verwandte der Chrysensäure kennen gelernt haben, welche dieser Säure ihren ganzen Eigenschaften nach näher steht als das dritte, nach gleichem Plan aufgeführte Analogon, die Phenylbenzoësäure:

$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot COOH \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_6 \cdot COOH \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_6 \cdot COOH \end{matrix}$
Phenylbenzoësäure	Chrysensäure	Picensäure

Die Chrysensäure ist daher sicher als β-Phenylnaphtalincarbonsäure und wahrscheinlich als



β-Phenyl-α-Naphtoësäure.

anzusprechen.

Einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{12}$ und dem Schmelzpunkt 104—105° haben schon vor langer Zeit Gräbe [3]) und E. Schmidt [4]) aus dem Chrysochinon durch Destillation über Natron-

[1]) Diese Berichte 24, 2442. [2]) Siehe die folgende Mittheilung.
[3]) Diese Berichte 6, 66; 7, 782. [4]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 9, 285.

kalk erhalten, ohne denselben damals mit einem bekannten Körper identificiren zu können. Gelegentlich einer Wiederholung der Gräbe-Schmidt'schen Versuche war es mir und Burgdorf nicht gelungen, einen Kohlenwasserstoff von den angegebenen Eigenschaften zu isoliren.

Als wir nun — bei der Destillation der Chrysensäure über Kalk — im β-Phenylnaphtalin eine Substanz kennen lernten, auf welche die Beschreibung sehr annähernd passt, die die genannten Forscher von ihrem aus Chrysochinon gewonnenen Product entworfen haben, fühlten wir uns verpflichtet, die Destillation des Chrysochinons über Natronkalk abermals auszuführen; wir verfuhren dabei wie früher — doch mit dem Unterschied, dass jetzt im Vacuum operirt wurde. Unter diesen Umständen sind wir thatsächlich zu demselben Resultat gelangt wie Gräbe und Schmidt; nur schmolz das Destillationsproduct 2.5° niederer als sie angeben, nämlich bei 102—102.5°, d. h. genau übereinstimmend mit dem aus Chrysensäure erhaltenen β-Phenylnaphtalin. Ein directer Vergleich liess über die Identität keinen Zweifel. Der Kohlenwasserstoff, den Gräbe und Schmidt in Händen hatten, war voraussichtlich nicht ganz frei von höher schmelzenden Producten.

Ihre Angaben, die ich bisher auf Grund der mit Burgdorf ausgeführten Wiederholung nicht bestätigen konnte, sind daher — abgesehen von der geringfügigen Schmelzpunktsdifferenz — vollkommen richtig. Sowohl aus Chrysensäure wie aus Chrysochinon erhält man einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{12}$; derselbe schmilzt bei 102—102.5° und ist identisch mit β-Phenylnaphtalin.

Warum es nicht gelungen ist, die Gräbe-Schmidt'schen Resultate auch ohne Anwendung von vermindertem Druck zu erhalten, vermag ich nicht zu erklären.

Ueberführung der Chrysensäure in Chrysoketon und β-Phenylnaphtalin.

Chrysensäure, aus Chrysochinon oder aus Chrysoketon dargestellt [1]), wurde — mit ihrem zehnfachen Gewicht Calciumhydroxyd innig gemischt — der Destillation auf einem schwach geneigten Verbrennungsofen unterworfen, indem man Sorge trug, dass der Druck während der Operation nicht über 40—50 mm stieg; die zersetzende Wirkung höheren Barometerstands ist sofort an der dunkeln Farbe des Destillats bemerkbar.

Letzteres besteht theilweise aus bernsteingelben, beim Abkühlen erstarrenden Tröpfchen, theilweise aus einem feinen, hellgelben Kry-

[1]) Zweckmässiger aus Chrysoketon. Wir befolgten die Vorschrift von Bamberger und Burgdorf und regulirten die Temperatur so, dass sie sich auf der Höhe von etwa 220° erhielt. Während der Schmelze entweicht weisser Rauch, welcher durch Benzol aspirirt wurde. Er enthielt geringe Mengen von Phenylnaphtalin und wie es scheint auch etwas Diphenyl.

stallmehl. Es wurde in heissem Benzol gelöst und von unbedeutenden festen Partikelchen abfiltrirt. Der Benzolrückstand — ein Gemenge von Chrysoketon und β-Phenylnaphtalin — beträgt 60 pCt. vom Gewicht der Chrysensäure; davon entfallen 50 auf das Keton und 10 auf den Kohlenwasserstoff.

Die Trennung beider — durch Krystallisation kaum erreichbar — erfolgt sehr leicht durch Destillation im Dampfstrom; Phenylnaphtalin geht in fast reinem Zustand langsam in Form schwach gelber Blättchen über, während Chrysoketon im Rückstand verbleibt.

Der vom Condenswasser abfiltrirte Kohlenwasserstoff ist nach ein- oder zweimaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol völlig rein; er bildet silberweisse, lebhaft perlmutterglänzende Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 102—102.5°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7 . C_6H_5$.

Procente: C 94.10, H 5.89.

Gef. » » 94.16, » 6.11.

Er ist identisch mit dem von Zincke synthetisch aus Styrolenalkohol dargestellten β-Phenylnaphtalin [1]). Da Zincke den Schmelzpunkt um 1° niedriger angiebt, so haben wir mittels Chromsäure und Eisessig auch das Chinon des Kohlenwasserstoffs dargestellt und alle Eigenschaften wiedergefunden, welche Zincke für sein β-Phenylnaphtalinchinon angiebt. Auch unser Oxydationsproduct krystallisirte in goldgelben, seideglänzenden bei 109° schmelzenden Nadeln, und zeigte die von Zincke hervorgehobene, sehr charakteristische Lichtempfindlichkeit: die alkoholische Lösung — kurze Zeit der Wirkung des directen Sonnenlichts ausgesetzt — erfüllte sich mit gelben Kryställchen eines nunmehr äusserst schwerlöslichen Products [2]), welches um mehr als 100° höher schmolz wie das ursprüngliche Chinon. Wir können noch hinzufügen, dass sich das Chinon des β-Phenylnaphtalins mit dunkel kirschrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst und dass auch diese Erscheinung in gleicher Weise für das Zincke'sche wie für unser Präparat zutrifft.

Denselben Kohlenwasserstoff hat in allerneuester Zeit Möhlau [3]) durch Behandlung von Naphtalin mit Diazobenzolchlorid und Aluminiumchlorid erhalten; wir haben das Möhlau'sche Product direct mit dem unserigen in Bezug auf alle oben angegebenen Eigenschaften (insbesondere auch das Verhalten des Chinons gegen Belichtung) verglichen und auch hier die Identität constatiren können. Nicht ver-

[1]) Ann. d. Chem. 226, 23; 240, 137.

[2]) Nach Zincke's Untersuchung ein durch die Insolation erzeugtes Gemenge zweier Polymerisationsproducte.

[3]) Diese Berichte 26, 1199. Hr. Chattaway ist seit einiger Zeit ebenfalls mit der Synthese von α- und β-Phenylnaphtalin beschäftigt und wird gelegentlich selbst darüber berichten.

schwiegen sei, dass der Möhlau'sche Kohlenwasserstoff — im gleichen Bad erhitzt — etwa 0.2° niederer schmolz wie der aus Chrysen erhaltene.

Im Rückstand der Dampfdestillation befindet sich das Chrysoketon, welches nach Bamberger's und Burgdorf's Vorschrift leicht rein darzustellen ist und alle von diesen angegebenen Eigenschaften zeigte.

Destillation des Chrysoketons über Natronkalk.

Ein Theil Chinon wurde mit 15 Theilen Natronkalk in der bei der Chrysensäure (s. oben) angegebenen Weise im Vacuum destillirt. Bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur ist das Destillat anfangs fast weiss; allmählich wird es gelblich und nur bei zu schnellem Erhitzen roth. Die Ausbeute erreicht 70 pCt. des angewandten Chinons.

Das gepulverte Destillat wurde (während mehrerer Tage) mit Dampf destillirt; dabei geht β-Phenylnaphtalin (möglicherweise mit Spuren von Diphenyl, dessen Geruch wenigstens intensiv auftrat) in ziemlich reinem Zustand über. Um es farblos zu erhalten und geringe Beimengungen eines höher schmelzenden Kohlenwasserstoffs zu entfernen, wird es unter Benutzung von Thierkohle fractionirt aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man es in Form silberweisser, perlmutterglänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 102 bis 102.5°, welche alle oben angegebenen Eigenschaften des β-Phenylnaphtalins zeigten, durch Oxydation mittels Chromsäure das goldgelbe, bei 109° schmelzende, am Licht sich polymerisirende Chinon lieferten u. s. w.

Der mit Dampf nicht flüchtige Rückstand ballte sich beim Erkalten zu festen, roth gefärbten Kügelchen mit glänzend krystallinischer Bruchfläche zusammen. Zerkleinert, lösten sie sich in kochendem Ligroïn (bis auf ein graugefärbtes Pulver) mit tief orangerother Farbe und Fluorescenz auf. Das Unlösliche wurde mehrere Male (mit Thierkohle) aus kochendem Benzol umkrystallisirt und nahm auf diese Weise die Form glitzernder weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 250° an: es war Chrysen. Dasselbe ist bei der gleichen Reaction schon von E. Schmidt erhalten worden.

Die Ligroïnlösung setzte — hinreichend eingeengt und abgekühlt — schwach rothe Krystallblättchen ab, welche durch Thierkohle und wiederholte Krystallisation aus kochendem Alkohol gereinigt wurden; sie werden so in glitzernden Schuppen vom Schmelzpunkt 204° erhalten und sind offenbar identisch mit dem zweiten Kohlenwasserstoff, den schon Gräbe[1]) aus Chrysochinon isolirt hat und der möglicherweise Di-Phenylnaphtyl darstellt.

[1]) Diese Berichte 7, 783.

Die letzte Ligroïnmutterlauge enthält neben diesem Körper Chrysoketon, welches an seinen bekannten Eigenschaften leicht zu erkennen war.

Die tiefrothe Farbe, die dem Rückstand der Dampfdestillation eigen ist, beruht wohl auf der Bildung jenes »bekannten rothen Körpers«, welcher bei Einwirkung höherer Temperatur auf hochmoleculare Kohlenwasserstoffe (resp. deren Derivate) so häufig auftritt [1]).

Eine Uebersicht über die Abbauproducte des Chrysens findet man — zusammen mit denen des Picens — in der folgenden Mittheilung.

---

335. Eugen Bamberger und F. Chattaway: Ueber das Picen.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laboratorium d. königl. Akademie d. Wissensch. zu München von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die analytische Untersuchung des Picens, des einzigen wohldefinirten hochmolecularen Theerkohlenwasserstoffs, dessen chemische Natur bisher noch in Dunkel gehüllt war, hatte ich schon vor 6 Jahren in Angriff genommen [2]). Ich disponirte damals aber nur über so viel Material, um den Weg im Allgemeinen festzustellen, auf welchem ein systematischer Abbau des Picens ausgeführt werden kann; den Stammkohlenwasserstoff aber oder die Zwischenkörper, welche vom Picen aus zu diesem führen, in reinem Zustand darzustellen und zu diagnosticiren, war bei dem geringen Vorrath, über welchen ich damals verfügte, nicht möglich.

Inzwischen bin ich durch die Liberalität des Herrn Dr. Krey, Directors der Riebeck'schen Montanwerke zu Webau in der Provinz Sachsen, in Besitz so ansehnlicher Mengen des höchstschmelzenden aller Kohlenwasserstoffe gelangt, dass ich den früher nur der allgemeinen Richtung nach erschlossenen Weg nun auch wirklich beschreiten konnte. Die gemeinschaftlich mit Hrn. F. Chattaway gewonnenen Resultate sind folgende:

Picen — noch höher, als sein Entdecker Burg angiebt, nämlich uncorrigirt bei 350°, corrigirt bei 364° schmelzend — giebt ein Chinon,

---

[1]) Bamberger und Hooker, Ann. d. Chem. 229, 156; vgl. auch die einschlägigen Arbeiten von Fittig, Anschütz, Schultz u. s. w.

[2]) Vgl. den Bericht im Tagblatt der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden (1887). Ich habe dort auch bereits mitgetheilt, dass das letzte Abbauproduct des Picens Dinaphtyl zu sein scheine.

welches alle Charaktere eines Orthodiketons besitzt und daher die Formel

$$C_{20}H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$$

zu erhalten hat. Es zeigt die Eurhodin, die Bamberger'sche, und die Azinreaction, löst sich in Natriumbisulfit, giebt mit Bleioxyd destillirt das um die Elemente des Kohlenoxyds ärmere Keton etc.

Letzteres — wir bezeichnen es als Picenketon — entspricht seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften nach vollkommen dem Diphenylenketon, dem Retenketon und dem Chrysoketon; es darf daher als

$$C_{20}H_{14}>CO$$

formulirt werden. Bei gelinder Reduction geht es in den zugehörigen Alkohol $C_{20}H_{14}>CH(OH)$, bei energischerer in den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{14}>CH_2$ über. Ersteren bezeichnen wir als Picenfluorenalkohol, letzteren als Picenfluoren.

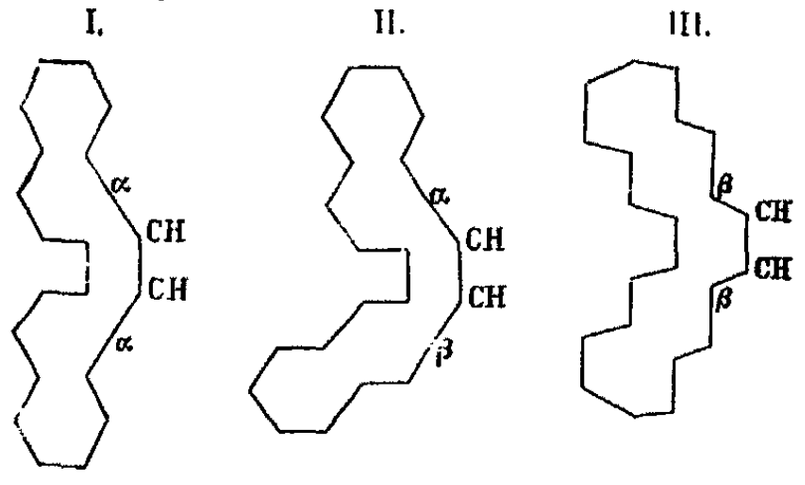
Auch das Verhalten gegen schmelzendes Kali ist durchaus analog demjenigen der genannten Ketone: es nimmt die Elemente des Wassers auf, sich in eine einbasische Säure

$$C_{20}H_{15}\,.\,COOH$$

verwandelnd, die wir — da sie der »Chrysensäure« entspricht — als »Picensäure« bezeichnen.

Die hier abgeleitete Picenformel lässt noch drei verschiedene Deutungen zu; die Dimethinbrücke, welche (ausser der $\beta\,\beta$-Bindung) die beiden Naphtalinsysteme mit einander verknüpft, kann von einem α zu einem α — oder von einem α zu einem β — oder endlich von einem β zu einem β-Kohlenstoffatom führen:

I. II. III.



Von diesen Formeln dürfte wohl die erste den Vorzug verdienen; indess reichte unser Picenmaterial nicht aus, um die anderen definitiv zurückzuweisen. Zum Schluss seien die wichtigsten, einander entsprechenden Abbauderivate des Chrysens[1]), Picens und Phenanthrens tabellarisch nebeneinandergestellt:

[1]) Vergl. D. B. 18, 1931, 23, 2433, und die vorangehende Mittheilung

Ueber ihre Natur giebt das Verhalten gegen erhitztes Calciumhydroxyd Auskunft; dasselbe zerlegt sie in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$, welcher sich identisch erwies mit $\beta\beta$-Dinaphtyl; Picensäure ist daher $\beta\beta$-Dinaphtylcarbonsäure

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ \beta\, C_{10}H_6 \,.\, COOH \end{matrix}$$

und Picen selbst $\beta\beta$-Dinaphtylenäthylen:

$$\begin{matrix} \beta\, C_{10}H_6 \,.\, CH \\ \beta\, C_{10}H_6 \,.\, CH \end{matrix}$$

Picen ist also das Phenanthren der Naphtalinreihe und die Beziehungen, in welchen es zum Phenanthren, Reten und Chrysen steht, aus folgenden Formeln ersichtlich:

$\begin{matrix} C_6H_4 \,.\, CH \\ C_6H_4 \,.\, CH \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_6H_2{}^{(CH_3)}_{(C_3H_7)} \,.\, CH \\ C_6H_4 \text{———} CH \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_6H_4 \,.\, CH \\ C_{10}H_6 \,.\, CH \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_{10}H_6 \,.\, CH \\ C_{10}H_6 \,.\, CH \end{matrix}$
Phenanthren	Reten	Chrysen	Picen

Der Plan, nach welchem diese kohlenstoffreichen Moleculargebäude aufgeführt sind, ist in allen Fällen derselbe; nur das Baumaterial ist verschieden.

Wir sind bei der Niederlegung des Picenmoleküls noch anderen, zum Theil nicht uninteressanten Derivaten dieses Kohlenwasserstoffs begegnet, welche indess für den Abbau nicht von wesentlicher Bedeutung sind und daher an dieser Stelle übergangen werden können. Sie werden in einer später in Liebig's Analen erscheinenden ausführlichen Abhandlung Erwähnung finden[1]).

$\begin{matrix} C_6H_4 \,.\, CO \\ C_6H_4 \,.\, CO \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_6H_4 \,.\, CO \\ C_{10}H_6 \,.\, CO \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_{10}H_6 \,.\, CO \\ C_{10}H_6 \,.\, CO \end{matrix}$
Phenanthrenchinon	Chrysochinon	Picenchinon
$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CO$	$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!>\!CO$	$\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!>\!CO$
Diphenylenketon	Chrysoketon	Picenketon
$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CH(OH)$	$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!>\!CH(OH)$	$\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!>\!CH(OH)$
Fluorenalkohol	Chrysofluorenalkohol	Picenfluorenalkohol
$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CH_2$	$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!>\!CH_2$	$\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!>\!CH_2$
Fluoren	Chrysofluoren	Picenfluoren

[1]) Vergl. F. D. Chattaway, die Constitution höherer Glieder der Phenanthrenreihe, Inaug.-Dissert., München 1893. (Dasselbe auch englisch, Oxford, 1893).

C_6H_5	C_6H_5	$C_{10}H_7$
$C_6H_4 . COOH$	$C_{10}H_6 . COOH$	$C_{10}H_6 . COOH$
Phenylbenzoësäure	Chrysensäure	Picensäure
C_6H_5	C_6H_5	$C_{10}H_7$
C_6H_5	$C_{10}H_7$	$C_{10}H_7$
Diphenyl	Phenyl-β-Naptyl	$\beta\beta$-Dinaphtyl

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

Sitzung vom 10. Juli 1893.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schrifttührer legt

1. eine von dem Verein deutscher Ingenieure eingesandte Denkschrift vor, die sich mit der für das Jahr 1896 geplanten Berliner Gewerbeausstellung beschäftigt;

2. ein gedrucktes Verzeichniss der von der industriellen Gesellschaft von Mülhausen i. E. für das Jahr 1894 ausgeschriebenen Preisaufgaben.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Davidis, E., Kiel;
Wormser, S., Heilbronner, M., München;
Dörr, Dr. Th., Bockenheim;
Brown, George E., Wolverhampton;
Schramm, Prof. Dr. J., Krakau;
Wilkinson, Prof., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Weiss, Franz, Moltkestr. 38, Freiburg i. B. (durch E. Baumann und W. Autenrieth);
Leonardi, Dr. Aristide, Plancher, Dr. Guiseppe, Chem. Inst., Parma (durch L. Pesci und G. Mazzara);
Visser, Dr. L. E. O. de, Stearinkerzenfabrik, Schiedam (durch J. F. Holtz und R. Daum).

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

336. P. Ehrlich und Georg Cohn: Die Einwirkung von Säurechloriden auf Nitrosodimethylanilin.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die vor Kurzem in den Berichten publicirte Arbeit von Joh. Pinnow und G. Pistor[1]) veranlasst uns, einige Beobachtungen älteren Datums der Oeffentlichkeit zu übergeben. Wir fanden, dass Säurechloride, wie z. B. Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Benzolsulfochlorid, *m*-Nitrobenzolsulfochlorid, Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlensäureäther u. a. leicht mit Nitrosodimethylanilin, Nitrosotetramethylmetaphenylendiamin und Nitrosodiäthylmetaamidophenol reagiren. Es empfiehlt sich, die Heftigkeit der Reaction dadurch zu mässigen, dass man die Componenten in benzolischer Lösung zusammenbringt. Arbeitet man mit Benzoylchlorid, so erhält man als einziges Reactionsproduct die neue Verbindung in fast quantitativer Ausbeute als schwach gelblich gefärbten Niederschlag, der gut mit Benzol ausgewaschen und schleunigst in den Vacuumexsiccator gebracht werden muss. Bei sorgfältiger Aufbewahrung hält sich die Substanz längere Zeit unverändert.

Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure leicht, in Benzol und Aether sehr schwer, in Ligroïn nicht löslich. Er wird daher durch Aether aus der alkoholischen Lösung in weissen, leicht zersetzbaren Flocken ausgefällt. Die Verbindung schmilzt bei 91—92° — dem Schmelzpunkt des Nitrosodimethylanilins — unter stürmischer Zersetzung und giebt nicht die Liebermann'sche Reaction. Durch Zinkstaub entsteht schon in der Kälte Dimethylparaphenylendiamin. Quecksilber-Platin-Goldchlorid, sowie Pikrinsäure fällen mehr oder minder gelbgefärbte Doppelsalze aus. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{15}N_2O_2Cl$.

Procente: C 61.96, H 5.16
Gef. » » 61.72, » 5.56.

Somit ist die Substanz durch Vereinigung gleicher Moleküle Nitrosodimethylanilin und Benzoylchlorid entstanden. Doch wird die Annahme, dass ein blosses Additionsproduct vorliegt, durch die Eigenschaften der Verbindung ausgeschlossen.

Was dem Körper grosses Interesse verleiht, ist seine eminente Fähigkeit, sich mit Basen und Phenolen zu Farbstoffen zu condensiren. Er übertrifft in dieser Richtung alle von uns untersuchten ähnlichen Verbindungen, insbesondere auch das Nitrosodimethylanilin und die als sehr reactionsfähig bekannten Chinonchlorimide beträchtlich. Während sich salzsaures Nitrosodimethylanilin nur allmählich

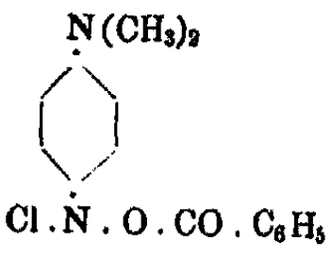
---

[1]) Diese Berichte 26, 1313. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylanilin.

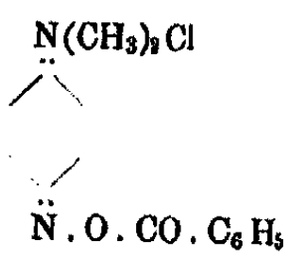
progressiv mit *m*-Toluylendiamin zu Toluylenblau verbindet, erfolgt mit unserem Körper die Farbbildung schon in der Kälte sofort und mit einem Schlage und zwar mit gleicher Energie in wässriger wie in alkoholischer Lösung. Der Versuch ist ein sehr elegantes Vorlesungsexperiment. Mischt man z. B. eine alkoholische Lösung von Toluylendiamin mit einer ebensolchen unserer Benzoylverbindung, so tritt momentan eine den Mengenverhältnissen entsprechende reine Blaufärbung auf, deren Intensität bei längerem Warten nicht zunimmt. In ähnlicher Weise erhält man auch mit einer Reihe geeigneter Amine (Dimethylanilin, *α*- und *β*-Naphtylamin, Tetrahydro-*α*-naphtylamin etc.) und Phenole (Phenol, Resorcin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Dimethylenamidophenol, *α*- und *β*-Naphtol, *o*-Oxychinolin etc.) die entsprechenden Indamine und Indophenole.

Was die Constitution der Verbindung anbelangt, so können hier nur zwei Formeln in Betracht kommen:

I.



II.



Für Formel I, nach der die Substanz als Benzoylester des *p*-Dimethylamidobenzolchlorhydroxylamins erscheint, spricht die ausserordentliche Reactionsfähigkeit[1]), während Formel II mehr den modernen Anschauungen über die Constitution der Nitrosoverbindungen entspricht. Mit letzterer Zusammensetzung steht ferner der Umstand, dass unser Körper einen ausgesprochen bitteren Geschmack hat, in besserer Uebereinstimmung.

[1]) Anmerkung. In dieser Beziehung möchten wir auf eine Verbindung aufmerksam machen, die zuerst von Krause, diese Berichte 12, 47, durch Behandlung von Chinondichlordiimid mit trockener Salzsäure dargestellt wurde. Im Gegensatz zu Krause, der den Körper als braunen, leicht zersetzlichen Niederschlag beschreibt, erhielten wir ihn als weissliches Pulver, das mit Aminen und Phenolen weit prompter als das Ausgangsmaterial reagirt. Der Substanz kann man nur die Formel



zuschreiben.

337. Arnold Reissert: Ueber die Producte der Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor mehreren Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Ferd. Tiemann [1]) eine kurze Notiz über die Einwirkung des Anilins auf die symmetrische Dibrombernsteinsäure veröffentlicht und darauf die dabei entstehenden Producte einer näheren Untersuchung unterzogen [2]).

Das Resultat dieser Versuche war in Kürze das Folgende. Beim Kochen einer wässrigen Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Anilin bildet sich ein Gemenge zweier Verbindungen, welche sich in ihrer Zusammensetzung von der zu erwartenden Dianilidobernsteinsäure durch ein Minus von 1 bezw. 2 Mol. Wasser unterscheiden, denen also die Formeln $C_{16}H_{14}N_2O_3$ bezw. $C_{16}H_{12}N_2O_2$ zukommen. Ersterer Körper ist eine Säure vom Schmp. 175°, letzterer ist indifferent und schmilzt bei 231°. Wird das Reactionsgemisch mit Alkali erhitzt, so bildet sich eine Säure, welche als β-Anilidoacrylsäure aufgefasst wurde.

Ein Gemenge der oben erwähnten beiden Verbindungen wurde kurze Zeit nach Veröffentlichung unserer ersten Mittheilung von Michael [3]) erhalten und zwar durch Erhitzen der wässrigen Lösungen von Brommaleïnsäure, Brom- oder Chlorfumarsäure mit Anilin.

Michael fasste diese Körper auf als

Anilidomaleïnanilsäure, $C_6H_5NH.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO_2H$ / $\overset{\cdot\cdot}{C}H.CO.NHC_6H_5$

und Anilidomaleïnanil, $C_6H_5NH.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO$ / $\overset{\cdot\cdot}{C}H.CO > NC_6H_5$.

Mit dieser Anschauung stand die von mir aufgefundene Bildung von Anilidoacrylsäure aus den genannten Verbindungen in vollkommenem Einklang, weshalb ich die Michael'schen Formeln als die wahrscheinlichsten acceptirte [4]).

Seit jener Zeit ist dann der erwähnte indifferente und durch seine intensiv gelbe Farbe ausgezeichnete Körper vom Schmp. 231° auf verschiedenen anderen Wegen dargestellt worden. W. Wislicenus und Spiro [5]) erhielten ihn bei der Einwirkung von Anilin auf Oxalessigester bei erhöhter Temperatur; später hat C. A. Bischoff [6]) eine Substanz dargestellt, welche er als wahrscheinlich identisch mit der von mir zuerst gewonnenen Verbindung ansah. Wie mir Hr. Bischoff privatim mittheilt, hat die nähere Untersuchung der Substanz diese Identität ausser allen Zweifel gestellt.

[1]) Diese Berichte 19, 626. [2]) Diese Berichte 20, 3105.
[3]) Diese Berichte 19, 1377. [4]) Diese Berichte 19, 1674.
[5]) Diese Berichte 22, 3350. [6]) Diese Berichte 25, 2952.

Die Synthese von Bischoff besteht in der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsäuredianilid. Bischoff fasst den hierbei entstehenden Körper als ein piperazinähnlich constituirtes Gebilde auf und giebt ihm die folgende Formel:

$$\begin{array}{l} CO\,.\,CH\,.\,NC_6H_5 \\ C_6H_5N\,.\,CH\,.\,CO. \end{array}$$

Die Substanz ist hier entstanden durch Entziehung von 2 Mol. Wasser aus dem Weinsäuredianilid:

$$\begin{array}{l} CO\,..\,CHOH\,NHC_6H_5 \\ C_6H_5NH\,HOCH\,..\,CO. \end{array}$$

Im vorigen Jahre hat nun Hr. von Pechmann[1]) aus β-Oxyacrylsäureester (Formylessigester) und Anilin eine Substanz gewonnen, welche unzweifelhaft als β-Anilidoacrylsäureester aufzufassen ist und welche mit der von mir flüchtig beschriebenen Verbindung gleicher Zusammensetzung nicht identisch zu sein scheint.

Diese Thatsache, sowie die Beobachtungen, welche Hr. Junghahn bei der auf meine Veranlassung vorgenommenen Untersuchung der Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dibrombernsteinsäure gemacht hat und welche in der folgenden Abhandlung beschrieben sind, haben mich veranlasst, die von mir gewonnenen Resultate einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Die Ergebnisse dieser erneuten Untersuchung sind im Folgenden kurz niedergelegt.

Einwirkung von Anilin auf Dibrombernsteinsäure.

Die beste Ausbeute an dem Reactionsgemenge wird auf folgende Weise erhalten: 35 g (1 Mol.) Dibrombernsteinsäure werden in 350 g Wasser gelöst, zu der siedenden Lösung 71 g (6 Mol.) Anilin zugesetzt und 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wird dann erkalten gelassen, der gelbe Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat noch eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt, wodurch eine weitere kleine Menge des Reactionsproducts gefällt wird. Das so erhaltene Gemenge besteht aus dem gelben Körper vom Schmp. 231° und aus dem Anilinsalz der Säure von der Formel $C_{16}H_{14}N_2O_3$, Schmp. 175°, sowie wahrscheinlich aus demjenigen der weiter unten als Anilidoacrylsäure beschriebenen Substanz[2]). Beim Kochen der Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Anilin wurde das Entweichen von Kohlensäure constatirt.

Wird das Reactionsgemenge mit siedendem Wasser behandelt, so bleibt der gelbe Körper ungelöst, während die Anilinsalze unter theilweiser Dissociation in Lösung gehen. Wird in diese Lösung Wasser-

[1]) Diese Berichte 25, 1051.

[2]) Das Gewicht des Gemenges ist grösser, als die Theorie für ein Gemisch des Körpers $C_{16}H_{12}N_2O_2$ und der freien Säure $C_{16}H_{14}N_2O_3$ gestattet.

dampf eingeleitet, so lassen sich beträchtliche Mengen von Anilin abtreiben und nach einiger Zeit beginnt sich eine schwer lösliche Säure auszuscheiden, welche nichts anderes als Dianilidobernsteinsäure ist.

In der Kälte mit Alkali behandelt spaltet das Gemisch reichliche Mengen von Anilin ab.

Darstellung von Dianilidobernsteinsäure und β-Anilidoacrylsäure.

Man kocht je 50 g des erhaltenen Reactionsgemisches mit 50 g Natronhydrat und 500 g Wasser 2—3 Stunden lang am Rückflusskühler, treibt das entstandene Anilin mit Wasserdampf ab, macht die Flüssigkeit mit Salzsäure fast neutral, filtrirt und neutralisirt den Rest des Alkalis mit Essigsäure; Kohlensäureentwicklung wird unter diesen Umständen nicht beobachtet. Man erhält auf diese Weise einen gelblichen flockigen Niederschlag. Das Filtrat hiervon wird mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, wobei eine reichliche Fällung entsteht, die sich in mehr Säure auflöst, um allmählich in kleinen Kryställchen wieder auszufallen. Bei grösserer Concentration der Lösung bildet sich oft eine harzartige Masse, welche sich nicht in Salzsäure wieder löst. Man giesst von derselben ab, löst sie in Natronlauge, fügt zu der verdünnten Lösung Salzsäure im Ueberschuss und setzt diese Flüssigkeit der zuerst erhaltenen hinzu.

Nach eintägigem Stehen wird der durch die Salzsäure hervorgerufene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Aether extrahirt, wodurch noch weitere Säuremengen gewonnen werden.

Die drei so erhaltenenen Säurefractionen stellen Gemenge von β-Anilidoacrylsäure nnd Dianilidobernsteinsäure in verschiedenen Verhältnissen dar. Sie werden in folgender Weise weiter verarbeitet.

1. Der durch Essigsäure ausgefällte Theil besteht grösstentheils aus Anilidoacrylsäure neben wenig Dianilidobernsteinsäure. Dieses Gemenge hatte ich in meiner früheren Mittheilung als β-Anilidoacrylsäure beschrieben. Um wirklich einheitliche Anilidoacrylsäure daraus zu gewinnen, behandelt man das Product mit absolutem Alkohol in der Kälte. Die Anilidoacrylsäure geht dadurch in Lösung und wird durch Zusatz von starker Natronlauge in Gestalt ihres Natriumsalzes ausgefällt, während die Dianilidobernsteinsäure ungelöst bleibt.

2. Die durch Salzsäure gefällte Säure bildet das Hauptproduct. Sie besteht hauptsächlich aus Dianilidobernsteinsäure. Man löst sie in siedendem absolutem Alkohol und setzt auf je 30 g Säure eine wässrige Lösung von 8 g Natronhydrat in 20 g Wasser hinzu.

Es krystallisirt alsdann reines dianilidobernsteinsaures Natron aus, während ein kleiner Theil dieses Salzes nebst anilidoacrylsaurem Natron in der Lösung bleibt und aus derselben auf folgende Weise gewonnen werden kann: Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit siedendem absolutem Alkohol extrahirt, welcher das

dianilidobernsteinsaure Natron aufnimmt, der ungelöste Theil in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand besteht aus Anilidoacrylsäure, welche wie oben in ihr Natronsalz verwandelt und mit der zuerst erhaltenen Portion vereinigt wird.

3. Der oben erwähnte Aetherauszug der Mutterlauge des mit Salzsäure erhaltenen Niederschlages endlich wird verdampft, der Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt, wobei wiederum Dianilidobernsteinsäure zurückbleibt, und aus der Lösung durch Natronlauge das anilidoacrylsaure Natron ausfällt.

β-Anilidoacrylsäure, $C_6H_5NH . CH : CH . CO_2H$.

(Phenylamino . 1 . propen . 1 . säure . 3).

Diese Säure lässt sich nur mit grossen Schwierigkeiten und unter sehr grossen Verlusten an Material rei erhalten. Man gewinnt sie am besten durch sehr häufiges Umkrystallisiren ihres Natronsalzes, dessen Darstellung oben beschrieben worden ist, aus 80procentigem Alkohol. Wenn die wässrige Lösung einer Probe des Salzes nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, löst man das nunmehr reine Salz in soviel Wasser, dass beim Ansäuern kein Niederschlag entsteht, säuert schwach mit Salzsäure an und extrahirt mit Aether.

Nach dem freiwilligen Verdunsten desselben erhält man die Anilidoacrylsäure in fast weissen Krusten, welche kein deutlich krystallinisches Gefüge erkennen lassen. Die Eigenschaften dieser Säure weichen von den früher von mir für dieselbe angegebenen in einigen Punkten nicht unwesentlich ab. Die Säure ist so zersetzlich, dass sie sich nicht umkrystallisiren lässt. Sie löst sich äusserst leicht in kaltem Alkohol, etwas schwerer in Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn. Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren lösen sie leicht, besonders in frisch gefälltem Zustande. In kaltem Wasser löst sie sich ziemlich reichlich auf, beim Erhitzen mit Wasser tritt sehr rasch Zersetzung ein, doch gelingt es bei einmaligem raschen Aufkochen, einen kleinen Theil der gelösten Säure unzersetzt und zwar in Gestalt kleiner Kryställchen zu gewinnen.

Beim Trocknen bei 100° verfärbt sich die Säure unter Gewichtsverlust, im Capillarrohr tritt bei circa 140° Dunkelfärbung, bei 150° Sinterung ein und bei 160° schmilzt die Säure unter starkem Aufschäumen.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_2$.

Procente:	C 66.26,	H 5.53,	N 8.59.
Gef.	» » 65.85, 65.74,	» 5.73, 5.99,	» 8.71, 8.78.

Hr. Dr. Walden in Riga hatte die Freundlichkeit, die elektrische Leitfähigkeit der Säure bezw. ihres Natronsalzes zu messen,

wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Das Ergebniss dieser Untersuchung war das folgende:

»Die Säure als solche konnte in wässriger Lösung nicht gemessen werden (Löslichkeit zu gering, Zersetzlichkeit zu gross). Das Natriumsalz gab für die Verdünnung $v = 32 - 1004$ $\Delta = 12.9$, während für einbasische Säuren 10.0, für zweibasische 18—20 zu erwarten ist. Danach scheint die vorliegende Säure eine durch geringe Beimengungen verunreinigte einbasische Säure zu sein.«

Ich bemerke dazu, dass die Zersetzlichkeit der Säure eine so grosse ist, dass die getrocknete Substanz sich bereits nicht mehr klar in Natronlauge löst, dass man also durch blosses Lösen in Natronlauge ohne weitere Reinigung kein ganz reines Natronsalz erhält, wodurch sich wohl die von der Theorie etwas abweichenden Zahlen erklären.

Anilidoacrylsaures Natron, $C_9H_8NO_2Na$, krystallisirt aus 80procentigem Alkohol in sehr kleinen, weichen, glänzenden, undeutlichen Kryställchen.

Analyse: Ber. für $C_9H_8NO_2Na$.

Procente: Na 12.43.

Gef. » » 12.39.

Die verdünnte wässrige Lösung des Natronsalzes giebt folgende Reactionen:

Mit Calciumchlorid keinen Niederschlag, beim Kochen schwache Trübung. Mit Baryumchlorid eine flockige, beim Kochen unlösliche Fällung. Mit Magnesiumsulfat keine Fällung. Mit Bleinitrat einen reichlichen, weissen, flockigen Niederschlag, in kochendem Wasser unlöslich. Mit Silbernitrat weisse Flocken, die sich beim Kochen unter Spiegelbildung zersetzen. Mit Quecksilberchlorid Trübung. Mit Kupfersulfat eine grüne, schleimige Fällung, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Mit Ferrosulfat weissliche Trübung. Mit Ferrichlorid braune, schleimige Fällung.

Alle Salze werden amorph gefällt.

Zur Darstellung von Derivaten der Säure reichte das von mir erhaltene Material nicht aus, weshalb es auch einstweilen dahingestellt bleiben muss, ob dem früher von mir aus unreiner Säure erhaltenen Körper von der Formel C_9H_7NO thatsächlich diese Zusammensetzung zukommt. Die Bildung von Chinolin bei der Zinkstaubdestillation der Säure konnte bestätigt werden.

Was die Bildung der Anilidoacrylsäure bei der beschriebenen Reaction betrifft, so ist dieselbe jedenfalls schon in dem Reactionsgemenge, welches aus Dibrombernsteinsäure und Anilin gewonnen wird, in Gestalt ihres Anilinsalzes oder Anilids vorhanden, worauf auch die Kohlensäureentwicklung bei dieser Reaction hindeutet. Ihre Entstehung aus Dianilidobernsteinsäure ist ausgeschlossen, da diese Säure

in alkalischer Lösung beim Kochen ganz beständig ist; auch konnte die Ausbeute an Anilidoacrylsäure durch längeres Kochen des Gemenges mit Natronlauge nicht erhöht werden.

Die Gründe, welche mich veranlassen, die Säure nicht als α- sondern als β-Anilidosäure aufzufassen, sind bereits in meiner ersten Abhandlung (loc. cit.) erwähnt.

Dianilidobernsteinsäure, $\begin{matrix} C_6H_5NH.CH.CO_2H \\ C_6H_5NH.CH.CO_2H \end{matrix}$

(Diphenylamino.2.3.butandisäure).

Diese Säure ist zuerst von Gorodetzki und Hell[1]) aus ihrem Aethyläther dargestellt worden.

Aus Anilin und Dibrombernsteinsäure erhält man sie in einer Ausbeute von 35—40 pCt. der Theorie. Man reinigt die Säure am besten durch häufiges Umkrystallisiren ihres Natronsalzes aus starkem Alkohol und Uebersättigen der verdünnten wässrigen Lösung des Natronsalzes mit Salzsäure. Nach kurzem Stehen beginnt alsdann die Ausscheidung kleiner weisser Kryställchen, welche bei raschem Trocknen im Exsiccator und darauf bei 100° sich nicht verfärben. Der Schmelzpunkt der Säure ist von ihren Entdeckern zu 190° angegeben worden. Ich kann diese Angabe bestätigen, muss aber hinzufügen, dass zuweilen auch höhere Schmelzpunkte beobachtet wurden. Wenn man z. B. die Säure aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man röthlich gefärbte Kryställchen derselben Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 200° liegt. Auch ist der Schmelzpunkt wesentlich abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_4$.

Procente:	C 64.00,	H 5.33,	N 9.33.
Gef.	» » 64.03, 64.06[2]),	» 5.37, 5.64[2]),	» 9.66.

Die Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften der Säure stimmen, mit den von Gorodetzki und Hell gemachten Angaben vollständig überein.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Dianilidobernsteinsäure ihre Entstehung dem Gehalt des mehrfach erwähnten Reactionsgemenges an der Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O_3$ vom Schmelzpunkt 175° verdankt. Es geht das ausser aus den Mengenverhältnissen auch daraus hervor, dass der gelbe Körper vom Schmelzpunkt 231° beim Kochen mit Natronlauge keine Dianilidobernsteinsäure bildet. Wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugte, wird der gelbe Körper durch wässriges Alkali nur sehr schwer angegriffen, mit alkoholischer Natronlauge gekocht spaltet er sich vollständig auf unter Bildung von Anilin, Kohlensäure und Essigsäure.

---

[1]) Diese Berichte 21, 1795.

[2]) Zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Substanz.

Wie ich in der Einleitung angegeben habe, fasst Michael die Säure $C_{16}H_{14}N_2O_3$ als Anilidomaleïnanilsäure,

$$C_6H_5NH.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO_2H$$
$$\overset{\cdot\cdot}{C}H.CO.NHC_6H_5\,'$$

auf, eine Auffassung, welche ich als sehr wahrscheinlich bezeichnet habe.

Nach den nunmehr gemachten Erfahrungen lässt sich aber diese Anschauung nicht mehr aufrecht erhalten, sondern man ist gezwungen, den Körper als ein Anhydroproduct der Dianilidobernsteinsäure anzusehen, weshalb ich für ihn die Bezeichnung Anhydrodianilidobernsteinsäure vorschlagen möchte. Von den für die Verbindung möglichen Formeln

I $\begin{matrix} C_6H_5N.CH.CO \\ C_6H_5NH.CH.CO_2H \end{matrix}$ II $\begin{matrix} C_6H_5N\text{----}CH.CO_2H \\ CO.CH.NHC_6H_5 \end{matrix}$

möchte ich die zweite als die wahrscheinlichere ansehen.

Ueber die Constitution des gelben Körpers vom Schmelzpunkt 231° vermag ich keine Aufklärung zu geben, auch habe ich mich mit demselben bis auf den oben erwähnten Spaltungsversuch mit alkoholischer Natronlauge nicht beschäftigt, da Hr. Bischoff die Untersuchung dieser Substanz fortgeführt hat.

Um bis zur Feststellung der Constitution dieser Verbindung eine Bezeichnung für dieselbe zu gewinnen, schlage ich den Namen Dianilsuccin vor, da die frühere Auffassung des Körpers als Anilidomaleïnanil wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Im Anschluss an die obigen Angaben seien noch einige Derivate der Dianilidobernsteinsäure beschrieben.

Dinitrosanilidobernsteinsäure, $\begin{matrix} C_6H_5.N(NO).CH.CO_2H \\ C_6H_5.N(NO).CH.CO_2H \end{matrix}$

(Diphenylnitrosamino.2.3.butandisäure).

Je 11.5 g dianilidobernsteinsaures Natron werden in 575 g Wasser gelöst, eine concentrirte wässrige Lösung von 4.6 g Natriumnitrit zugefügt und unter fortwährendem Umschütteln 18.7 g 26procentige Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, langsam zutropfen gelassen. Die Lösung färbt sich sofort gelb, und nachdem etwa die Hälfte der Säure eingeflossen ist, beginnt die Ausscheidung einer rothbraunen, anfangs harzigen, bald krümlig werdenden Masse, welcher sich nach einigem Stehen gelbrothe, kleine Nädelchen beigesellen.

Zur Reinigung löst man die neue Säure nochmals in Ammoniak, fällt die filtrirte Lösung, vorsichtig und unter Vermeidung eines Ueberschusses mit Salzsäure und krystallisirt wiederholt aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so schwach gelb gefärbte, kleine,

voluminöse, undeutliche Kryställchen vom Schmp. 142.5°, welche die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichneter Weise geben.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_6$.

Procente: C 53.63, H 3.91, N 15.64.

Gef. » » 53.57, » 4.25, » 15.70.

Ich habe diese Säure dargestellt, um durch Reduction derselben zu der Diphenylhydrazidobernsteinsäure zu gelangen, doch habe ich weder bei dieser Säure noch bei der gleichfalls untersuchten α-Nitrosanilidopropionsäure das normale Reductionsproduct fassen können. Die Reduction wurde sowohl mit Essigsäure und Zinkstaub als auch mit Natriumamalgam unter Einhaltung aller nöthigen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt. Die bei der letzterwähnten Methode unzweifelhaft entstehenden asymm. Phenylhydrazidosäuren, deren Anwesenheit sich dadurch kundgab, dass die Lösungen Fehling'sche Lösung nicht in der Kälte (Abwesenheit von Hydroxylamin), wohl aber beim Erhitzen reducirten, scheinen zu unbeständig zu sein, als dass man sie in irgendwie erheblicheren Mengen in Substanz darstellen könnte.

Dagegen wurde bei der Reduction der Dinitrosanilidobernsteinsäure mit Zinkstaub und Essigsäure nach der von E. Fischer für die Gewinnung des asymm. Methylphenylhydrazins angegebenen Methode neben zurückgebildeter Dianilidobernsteinsäure eine Säure gewonnen, welche gegen Fehling'sche Lösung indifferent, aber dadurch scharf charakterisirt ist, dass sie mit Schwefelsäure übergossen eine schöne tiefblaue Färbung giebt, welche beim Verdünnen mit Wasser oder bei längerem Stehen wieder verschwindet. Diese Säure entsteht nur in sehr geringer Menge und konnte daher nicht genauer untersucht werden. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass in ihr nicht 4, sondern nur 3 Stickstoffatome enthalten sind. Sie ist wahrscheinlich durch Ammoniakabspaltung aus der intermediär gebildeten Diphenylhydrazidosäure entstanden und als eine

Diphenylosotriazolidindicarbonsäure[1]), $NH<\begin{matrix}C_6H_5 . N . CH . CO_2H\\ |\\ C_6H_5 . N . CH . CO_2H\end{matrix}$

anzusprechen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O_4$.

Procente: N 13.42.

Gef. » « 13.51.

Die Säure bildet eine weisse, leichte, amorphe Masse, löst sich sehr leicht in Methyl- und Aethylalkohol, schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroïn; durch Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Sie schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 95°.

[1]) vgl. die ähnliche Bildungsweise der Osotriazole aus den Osazonen durch Anilinabspaltung, Auwers und V. Meyer, diese Berichte 21, 2806.

338. A. Junghahn und Arnold Reissert: Ueber die Einwirkung des *p*-Toluidins auf Dibrombernsteinsäure sowie über einige Abkömmlinge der Dianilidobernsteinsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

[Vorgetragen in der Sitzung von Arnold Reissert.]

Um die Reaction zwischen Anilin und Dibrombernsteinsäure auch auf andere aromatische Amine auszudehnen, haben wir zunächst das Methylanilin, sowie das *o*-Toluidin mit der wässrigen Lösung der genannten Säure gekocht, ohne jedoch zu fassbaren Verbindungen zu gelangen; bessere Resultate wurden beim *p*-Toluidin erhalten.

Einwirkung von p-Toluidin auf Dibrombernsteinsäure.

20.7 g Dibrombernsteinsäure werden in 207 g Wasser gelöst, der heissen Lösung 48.3 g *p*-Toluidin zugesetzt und am Rückflusskühler ½ Stunde lang gekocht. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Bildung eines schweren gelben Pulvers. Man lässt erkalten, saugt ab und kocht das Filtrat nochmals 1 — 2 Stunden. Der gebildete Niederschlag wird mit der ersten Portion vereinigt.

Das entstandene Reactionsproduct stellt ein Gemenge dar, welches dem bei Anwendung von Anilin erhaltenen sehr ähnlich ist. Beim Uebergiessen mit Alkalien entwickelt es reichliche Mengen von *p*-Toluidin, während ein Theil in Lösung geht. Ausser dem *p*-Toluidin erhält man einen intensiv gelbgefärbten unlöslichen Antheil, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Blättchen, bei langsamem Abkühlen des Lösungsmittels in längeren Nadeln vom Schmelzpunkt 228° erhalten wird. Der Körper entspricht in seiner Zusammensetzung vollständig der aus Anilin entstehenden Substanz vom Schmelzpunkt 231°, der er auch im äusseren Aussehen und in seinen Eigenschaften vollkommen gleicht. Wir bezeichnen den Körper analog der entsprechenden Anilinverbindung als

Di-*p*-tolilsuccin, $C_{18}H_{16}N_2O_2$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_2$:

Procente:	C 73.97,	H 5.48,	N 9.59.
Gef. »	» 73.55, 74.26,	» 5.73, 5.68,	» 10.10, 10.00.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, etwas löslicher in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig.

Das der Anhydrodianilidobernsteinsäure entsprechende Product konnte hier nicht rein dargestellt werden, da die zu erwartende Säure sehr leicht in die unten beschriebene Ditoluidobernsteinsäure überzugehen scheint. Es wurden daher auch nach sehr vorsichtiger Behandlung mit Ammoniak in der Kälte stets Analysenzahlen erhalten,

welche zwischen den für diese zwei Säuren berechneten lagen. Umkrystallisiren aus Wasser führte wegen der Schwerlöslichkeit des Productes nicht zum Ziel.

Di-*p*-toluidobernsteinsäure, $\begin{matrix} C_6H_4(CH_3)NH.CH.CO_2H \\ C_6H_4(CH_3)NH.CH.CO_2H. \end{matrix}$

(Dimetho.2^4.3^4.diphenylamino.2.3.butandisäure.)

Wenn man das beim Kochen von Dibrombernsteinsäure und *p*-Toluidin erhaltene Gemenge genau in derselben Weise behandelt wie bei dem Anilinderivate angegeben, so lässt sich aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure eine geringe, stark verunreinigte Fällung erhalten, in welcher wahrscheinlich die *p*-Toluidoacrylsäure vorliegt; hierfür spricht auch die beobachtete Kohlensäureentwicklung, welche bei der Darstellung des ursprünglichen Reactionsgemenges auftritt. Aus diesem Niederschlag liess sich jedoch seiner geringen Menge wegen keine reine Substanz isoliren. Es wurde daher auf die Darstellung dieser Verbindung verzichtet und lediglich die Gewinnung von Ditoluidobernsteinsäure erstrebt. Hierzu verfährt man am einfachsten folgendermaassen:

Das Reactionsgemenge wird mit wenig heisser 6procentiger Natronlauge übergossen und durch die Flüssigkeit Wasserdampf geleitet, so lange noch Toluidin übergeht, nach dem Erkalten filtrirt und die wieder erhitzte Flüssigkeit mit $^1/_3$ ihres Volumens Alkohol versetzt. Das ditoluidobernsteinsaure Natron krystallisirt alsdann in einer Ausbeute von 50 pCt. der Theorie in langen weissen Nadeln aus.

Die freie Säure gewinnt man durch Uebersättigen der verdünnten wässrigen Natronsalzlösung mit Salzsäure. Es tritt zunächst eine amorphe Fällung auf, welche sich in überschüssiger Säure auflöst, um dann allmählich krystallinisch sich wieder auszuscheiden. Der Rest fällt beim Erwärmen der salzsauren Lösung aus. Diese Säure verhält sich also hierin wie auch in ihren sonstigen Eigenschaften dem Anilinderivat ganz analog. Beim Trocknen bei 100° färbt sie sich schwach gelblich, aus verdünntem Alkohol lässt sie sich umkrystallisiren, doch tritt dabei leicht Verfärbung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 200°, ist jedoch nicht ganz constant. In Wasser, Benzol und Ligroïn ist sie fast unlöslich, löslicher in Aether und Chloroform, leicht löslich in Methyl-, Aethylalkohol und Eisessig. Die trockne Säure löst sich nicht mehr in kalten verdünnten Mineralsäuren.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_4$.

	Procente:	C 65.85,	H 6.10,	N 8.54.
Gef.	»	» 65.55, 65.52,	» 6.42, 6.33,	» 8.72.

Natriumsalz, $C_{18}H_{18}N_2O_4Na_2$, bildet lange, haarfeine, strahlenförmig gruppirte Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Na 12.37.
Gef. » » 12.24, 12.14.

Calciumsalz, $C_{18}H_{18}N_2O_4Ca$, weisser, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag, erhalten durch Versetzen der Natronsalzlösung mit Chlorcalciumlösung.

Analyse: Ber. Procente: Ca 10.93.
Gef. » » 11.12.

Kupfersalz, $C_{18}H_{18}N_2O_4Cu$, flockiger, grasgrüner Niederschlag, der sich beim Trocknen bei 100° schon zersetzt. Die vacuumtrockne Substanz ergab:

Analyse: Ber. Procente: Cu 16.28.
Gef. » » 16.04.

Baryumsalz, weisser, in heissem Wasser etwas löslicher Niederschlag. Ferrisalz, röthlichbrauner, schleimiger Niederschlag. Ferrosalz, braune Fällung. Quecksilberoxydsalz, weiss, flockig. Zinksalz ebenso. Mangansalz, weisser Niederschlag. Kobaltsalz, rosaroth. Nickelsalz, grün. Bleisalz, gelbliche Flocken. Silbersalz, weisse Flocken, die sich bald roth bis schwarz färben.

Di-*p*-toluidobernsteinsäureäthylester.

Der Ester wurde dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure, Abdampfen des Alkohols, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus wenig verdünntem Alkohol. Die Substanz bildet weisse Nadeln vom Schmp. 169°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Ligroïn, kaltem Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform, heissem Eisessig und heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{28}N_2O_4$.
Procente: C 68.75, H 7.29, N 7.29.
Gef. » » 68.49, » 7.33, » 7.68.

Dinitrosodi-*p*-toluidobernsteinsäure,

$$C_7H_7N(NO).CH.CO_2H$$
$$C_7H_7N(NO).CH.CO_2H$$

Die Säure wurde ganz in derselben Weise dargestellt wie die entsprechende Anilidoverbindung. Man reinigt sie durch Auflösen in Natriumcarbonat, Fällen der filtrirten und mit Aether extrahirten Lösung mit Salzsäure und Krystallisation aus verdünntem Alkohol. Die Säure bildet kleine Nädelchen vom Schmp. 125°, ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, etwas löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Aether, Alkohol und Eisessig. Sie giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_4O_6$.
Ber. Procente: C 55.96, H 4.66, N 14.51,
Gef. » » 56.33, 55.94, » 4.62, 4.83, » 14.37, 14.18.

Dehydroproduct der Diacetdi-*p*-toluidobernsteinsäure, $C_{22}H_{20}N_2O_4$.

Erhitzt man Ditoluidobernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid bis zum Sieden und giesst dann in Wasser, so entsteht ein Product, welches durch Auskochen mit Alkohol rein weiss erhalten wird. Der gleiche Körper lässt sich vortheilhafter aus dem Natronsalz der Säure auf folgende Weise gewinnen. 10 g des Salzes werden mit 30 g Essigsäureanhydrid etwa 3 Minuten lang gekocht, die Lösung in Wasser gegossen, der Niederschlag filtrirt und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 7.5 g. Aus heissem Eisessig krystallisirt die Verbindung in sehr kleinen säulenförmigen Kryställchen, welche bei 215° sich zu schwärzen beginnen und sich bei 222° völlig zersetzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Aceton, leichter in Chloroform, Alkohol und Eisessig. Er besitzt keine sauren Eigenschaften. In seiner Zusammensetzung unterscheidet er sich von der Diacetdi-*p*-toluidobernsteinsäure durch ein Minus von 2 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_4$.

Procente: C 70.21, H 5.32, N 7.45.

Gef. » » 70.13, » 5.53, » 7.68, 7.66.

In welcher Weise hier der Austritt der 2 Mol. Wasser stattgefunden hat, konnte nicht ermittelt werden.

Da die Formel der Verbindung einem Diacetylderivat des Di-*p*-tolilsuccins entspricht, so wurde versucht, durch Acetyliren des letztgenannten Körpers zu derselben Substanz zu gelangen. Dieser Versuch ergab jedoch ein negatives Resultat.

Di-*p*-acettoluidobernsteinsäure, $C_{22}H_{24}N_2O_6 + H_2O$.

Erhitzt man das soeben beschriebene Acetylproduct mit 10proc. Natronlauge bis zum Sieden, so geht es in Lösung. Man unterbricht das Kochen alsdann sofort und lässt erkalten. Es scheidet sich alsbald eine geringe Menge eines schön krystallisirten Körpers aus, welcher sich bei näherer Untersuchung als Acet-*p*-toluid vom Schmelzpunkt 147° erwies. Bei der Spaltung mit Alkali entstand daraus Toluidin. Kocht man das Acetylderivat länger mit Natronlauge, so krystallisirt freies Toluidin aus, doch bleibt die Menge desselben stets eine geringe und ist seine Entstehung wohl nur einer Nebenreaction zuzuschreiben. Das Hauptproduct bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst und kann aus derselben nach dem Abfiltriren des Toluidins durch Salzsäure ausgefällt werden. Der entstandene Niederschlag ist anfangs flockig, wird aber bald krystallinisch.

Durch Umkrystallisiren aus mit etwas Wasser versetztem Methylalkohol erhält man die neue Substanz in säulenförmigen, kleinen, schwach gelblichen Kryställchen, die nach dem Trocknen bei 100°

rein weiss sind. Beim Erhitzen färben sie sich bei 170° gelb, dann schwarz und zersetzen sich bei 204°. Sie lösen sich nicht in Ligroïn und kaltem Wasser, leichter in Chloroform, Methylalkohol, Benzol, Aether und heissem Wasser, am leichtesten in Aethylalkohol und Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_7$.

Proc.: C 61.40, H 6.05, N 6.51.
Gef. » » 61.31, 61.43, 61.78, » 5.86, 6.16, 6.37, » 6.66.

Die Analysenzahlen stimmen demnach auf eine Diacetylditoluidobernsteinsäure + 1 Mol. Wasser. Eine directe Bestimmung dieses Wassermoleküls erwies sich als nicht ausführbar, da die Säure beim Erhitzen auf 100° noch fast nichts an Gewicht verlor, wenige Grade darüber aber bereits eine geringe Zersetzung eintrat. Es wurden daher zur Entscheidung der Frage, ob hier Krystallwasser oder Constitutionswasser anzunehmen sei, einige Salze der Säure untersucht.

Calciumsalz, $C_{22}H_{22}N_2O_4Ca + H_2O$, wurde gewonnen durch Auflösen der Säure in verdünntem Ammoniak, Eindampfen der Lösung, bis dieselbe neutral reagirte, und Fällen mit Calciumchloridlösung. Kleine rhombische Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: Ca 8.55.
Gef. » » 8.48.

Das wasserfreie Salz würde 8.89 pCt. Calcium verlangen.

Baryumsalz, $C_{22}H_{22}N_2O_4Ba + H_2O$, ebenso wie das Calciumsalz gewonnen, bildet einen weissen, undeutlich krystallinischen Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: Ba 24.24.
Gef. » » 23.84.

Das wasserfreie Salz würde 25.04 pCt. Baryum verlangen.

Die beschriebenen Salze zeigen also ebenso wie die freie Säure die Tendenz, ein Molekül Wasser zu fixiren. Dass dieses Wassermolekül dennoch als Krystallisationswasser aufzufassen ist, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Säure durch Einwirkung wasserentziehender Mittel leicht in ein von der oben beschriebenen Anhydroverbindung durchaus verschiedenes normales Säureanhydrid übergeführt wird, das sich von der wasserfreien Säure durch einen Mindergehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet.

Di-*p*-acettoluidobernsteinsäureanhydrid,

$$\begin{matrix} C_7H_7N(COCH_3) . CH . CO \\ C_7H_7N(COCH_3) . CH . CO \end{matrix} > O.$$

2 g der Säure werden mit 10—15 g Essigsäureanhydrid 5 Minuten lang gekocht; die Säure geht für einen Augenblick in Lösung, gleich darauf aber scheiden sich schwach gelb gefärbte mikroskopische Kryställchen aus. Man giesst in Wasser, wäscht den Nieder-

schlag mit Wasser und dann mit Alkohol. Nach dem Trocknen bei 100° ist der Körper rein weiss. Aus 2 g Säure werden 1.6 g des Productes erhalten (Theorie ca. 1.8 g). Die Krystalle schmelzen bei 232° unter Gasentwicklung, nachdem schon vorher Schwärzung eingetreten ist. Der Schmelzpunkt ist indessen sehr abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Beim Reiben wird die Verbindung stark elektrisch, sie löst sich nicht in Wasser, schwer in heissem Alkohol, leichter in Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{22}N_2O_5$.

Procente:	C 67.01,	H 5.58,	N 7.11,
Gef.	» » 66.77, 66.62,	» 5.57, 5.77,	» 7.28, 7.24.

Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man die Säure in Phosphoroxychlorid löst und mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler einige Minuten erhitzt. Ferner bildet sie sich an Stelle des zu erwartenden Esters beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure.

Um die analogen Producte in der Anilinreihe zu erhalten, wurde auch die Dianilidobernsteinsäure von uns der Einwirkung des Essigsäureanhydrids unterworfen, doch waren die Resultate hier etwas andere als in der Toluidinreihe.

Diacetanilidobernsteinsäureanhydrid,

$$\begin{matrix} C_6H_5N(COCH_3) . CH . CO \\ C_6H_5N(COCH_3) . CH . CO \end{matrix} > O.$$

Werden 5 g dianilidobernsteinsaures Natron mit 20—30 g Essigsäureanhydrid auf etwa 50—60° erwärmt und die Lösung darauf sofort in viel siedendes Wasser gegossen, so scheidet sich ein schwach gelb gefärbter krystallinischer Körper aus. Die Menge desselben betrug 3.3 g. Wird die Lösung in Essigsäureanhydrid bis zum Sieden erhitzt, so ist die Ausbeute eine schlechtere. Zur Reinigung wird die Verbindung in Benzol gelöst und in der Wärme mit Ligroïn überschichtet. Man erhält alsdann weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 192°. Der Körper ist in Wasser und Ligroïn unlöslich, leichter löslich in heissem Benzol und Alkohol, leicht in Eisessig. Die Analyse zeigte, dass hier nicht, wie in der Toluidinreihe, das Product vorliegt, welches um 2 Mol. Wasser ärmer ist als die Diacetylsäure, sondern dass sich das normale Anhydrid dieser Säure gebildet hat, welches dort nur aus der Diacetylsäure selbst erhalten werden konnte.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_5$.

Procente:	C 65.57,	H 4.92,	N 7.65.
Gef.	» » 65.64, 65.79,	» 5.08, 5.07,	» 7.66.

Diacetanilidobernsteinsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5N(COCH_3)CH.CO_2H \\ C_6H_5N(COCH_3)CH.CO_2H \end{matrix} + H_2O.$$

Erhitzt man 2 g des Anhydrids mit etwa 30 ccm einer 5 procentigen Natronlauge bis zum beginnenden Sieden, so geht der grösste Theil der Substanz in Lösung. Man filtrirt und versetzt mit Salzsäure, wobei der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder auflöst. Aus der salzsauren Lösung krystallisirt beim Stehen etwa 0.9 bis 1 g Säure aus. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rein weissen, säulenförmigen Kryställchen, welche nach vorheriger Dunkelfärbung bei 172—173° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure ist unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroïn, wenig löslich in Methylalkohol, leicht in Aethylalkohol und Eisessig. Die Analyse zeigt, dass auch hier, wie bei der entsprechenden Toluidinverbindung ein Molekül Wasser fest gebunden wird, dessen directe Bestimmung wiederum nicht ausführbar war.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_7$.

Procente: C 59.70, H 5.47, N 6.97.
Gef. » » 59.59, » 5.83, » 6.97.

Natriumsalz, $C_{20}H_{18}N_2O_6Na_2 + 6H_2O$. Dieses Salz wurde erhalten durch Auflösen der Säure in absolutem Alkohol und Zusatz von 10procentiger Natronlauge bis zur alkalischen Reaction. Es krystallisirt in schönen weissen Blättchen aus. Das Krystallwasser lässt sich durch Erhitzen vollständig austreiben.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{30}N_2O_{12}Na_2$.

Procente: $6H_2O$ 20.15.
Gef. » » 20.50.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_6Na_2$.

Procente: Na 10.75.
Gef. » » 10.77.

Silbersalz, $C_{20}H_{18}N_2O_6Ag_2$, aus dem Natriumsalz mit Silbernitrat erhalten, stellt einen flockigen, weissen, bei 100° beständigen Niederschlag dar.

Analyse: Ber. Procente: Ag 36.14.
Gef. » » 36.14.

Calciumsalz, $C_{20}H_{18}N_2O_6Ca + 2H_2O$, gleichfalls aus dem Natriumsalz dargestellt, krystallisirt in schönen weissen, rhomboëdrischen Kryställchen.

Das Krystallwasser lässt sich durch Erhitzen auf 100—120° nur zur Hälfte austreiben.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_8Ca$.

Procente: H_2O 3.93.
Gef. » » 4.96.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{30}N_2O_7Ca$.

Procente: Ca 9.09.

Gef. » » 9.11.

Das wasserfreie Salz würde 9.48 pCt. Calcium verlangen.

In diesem Falle ist es also gelungen, einige wasserfreie Salze der Diacetylsäure darzustellen, ein weiterer Beweis dafür, dass wir es in den beiden acetylirten Säuren mit sehr fest gebundenem Krystallwasser zu thun haben.

Die Bildung einer Substanz, welche 2 Moleküle Wasser weniger enthält als die Diacettoluidobernsteinsäure, legt den Gedanken nahe, dass hier vielleicht die Acetylirung nicht an den Imidogruppen stattgefunden habe. Die Abspaltung von Acettoluid aus dem Körper beweist jedoch, dass mindestens ein Toluidinrest eine Acetylgruppe aufgenommen hat.

Versuche zur Darstellung von Benzoylderivaten der Dianilido- und Ditoluidobernsteinsäure, sowie zur Gewinnung von Condensationsproducten der letzteren mit Benzaldehyd und Benzil ergaben ein negatives Resultat.

339. Mejer Wildermann: Die nichtelektrolytische Dissociation in Lösungen.

(Eingegangen am 1. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

[1. Abhandlung.]

Ich stelle mir zur Aufgabe, den Beweis zu führen, dass die nichtelektrolytische Dissociation ebenso überall die Vorgänge in den Lösungen beherrscht, wie die elektrolytische, dass diese beiden vereint eigentlich ein einziges Ganze bilden, die physikalisch-chemischen Erscheinungen in ihrer grossen Complicirtheit und Vielseitigkeit, und in viel weiteren Grenzen als bisher, mit grosser Einfachheit und Klarheit sicherstellen. Es sollen nach einander die elektrische Leitfähigkeit, Gefrierpunkte, Siedepunkte, die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, chemische Reactionsgeschwindigkeit, Polarisation und einige weitere den Lösungen zukommende additive Eigenschaften u. s. w. einer näheren Betrachtung unterzogen werden und der Beweis für die nichtelektrolytische Dissociation in allen Gebieten der physikalischen Chemie, wo wir nur bis jetzt mit der elektrolytischen Dissociation, mit den Gasgesetzen zu thun haben, geführt werden.

I. Elektrische Leitfähigkeit.

Bekanntlich war es Arrhenius, der zuerst auf den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Gefrierpunkten hingewiesen und die elektrolytische Dissociationstheorie ins Leben gerufen hat. Die Werthe des Dissociationsgrades für ein und denselben Stoff, wie sie sich nach der Gefriermethode und nach der Methode der elektrischen Leitfähigkeit ergeben, lassen zwar ihren Zusammenhang ausser jedem Zweifel, sie fallen aber bei Arrhenius nicht völlig mit einander zusammen, und diese Verschiedenheit, welche keineswegs auf Versuchsfehler zurückgeführt werden kann, ist durch die neuesten genaueren Untersuchungen des Gefrierpunktes nicht gehoben worden. Dies hat aber auch seine Gründe: 1. in der nichtelektrolytischen Dissociation, die bis jetzt unbeachtet blieb, 2. wir haben bei den Gefrierpunkten (bei Wasser unter 0°) und bei der Leitfähigkeit (Kohlrausch 18°, Ostwald 25°) mit Dissociationsgleichgewichten desselben Stoffes bei verschiedenen Temperaturen zu thun, 3. es ist die Wahrscheinlichkeit ziemlich vorhanden, dass oft noch andere Processe in den Lösungen sich abspielen, wie die Hydratation einiger Stoffe, die bei der Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung ausser Acht gelassen werden.

Dasselbe ist der Fall auch mit den anderen Disciplinen der physikalischen Chemie, (wie chemische Reactionsgeschwindigkeit u. s. w.), welche zwar ihren Zusammenhang mit der elektrolytischen Dissociationstheorie klar ans Licht bringen, aber gleichzeitig Abweichungen aufweisen, welche eine Erweiterung der elektrolytischen Dissociationstheorie erforderlich machen.

In dem Verdünnungsgesetz hat nun die Dissociationstheorie ihren sichersten und exacten Beweis gefunden.

Ich werde daher zuerst die nichtelektrolytische Dissociation in Zusammenhang mit dem Verdünnungsgesetz nachweisen.

Nachdem wir schon im Besitze von so zahlreichen und exacten Versuchen über die elektrische Leitfähigkeit sind, was ergiebt sich bei der Durchsicht des gesammten Materials? Auf der einen Seite ist das Verdünnungsgesetz bei sehr vielen Stoffen und in den ziemlich weiten Grenzen von 8 bis 1024 Ltr. (Versuche von Ostwald) ganz unzweifelhaft nachgewiesen worden; das Verdünnungsgesetz kommt dagegen nicht zum Vorschein in den concentrirteren Lösungen, und dieses suchte man als »Abweichungen von den Gasgesetzen«, wie sie von van der Vaals für Gase aufgestellt worden sind, zu erklären. Auf der anderen Seite liegen zahlreiche und exacte Untersuchungen von Kohlrausch, Ostwald und Anderen vor, welche allem Anscheine nach mit dem Verdünnungsgesetze in directem Widerspruche stehen; namentlich erhält

man in denjenigen Verdünnungen (8—1024 Ltr.), wo sonst gute Constanten (aus der Gleichung des Verdünnungsgesetzes) zum Vorschein kommen, immer abnehmende, oder immer zunehmende, oder zuerst zunehmende und dann abnehmende Werthe für die Constante, und das nicht nur bei organischen, sondern auch bei anorganischen, (wo die Abnahme der Constanten nicht mehr z. B. auf die Zerstörung der Substanz durch die platinirten Elektroden zurückgeführt werden kann), und auch bei solchen Stoffen (wie ClK, SO_4Mg), wo wir es ganz unzweifelhaft mit einer binären Dissociation zu thun haben. Auch ist bei anderen Lösungen, soweit sie bis jetzt untersucht worden sind, (alkoholische Lösungen, Benzol-Lösungen u. s. w., s. Wakemann, Zeitschr. physikal. Chem. 13, 11, Heft 1), das Verdünnungsgesetz zwischen 8—1024 Ltr. nicht herauszubringen gewesen.

Man hat versucht die Abwesenheit von Constanten bei den anorganischen Salzen, Säuren (wie ClK, ClH) u. s. w., dadurch zu erklären, dass bei diesen Stoffen der Dissociationsgrad gross ist und daher »keine genauen Resultate mehr zu erhalten sind«. Diese Erklärung muss aber entschieden verworfen werden: erstens erhalten wir keine regellosen, schwankenden, sondern regelmässig in einem bestimmten Sinne sich ändernde Werthe für die Constante; zweitens, genügt es z. B. auf die Dibromamidobenzosulfonsäure, Bromamidobenzosulfonsäure, Maleïnsäure, *o*-Chloroxanilsäure, *o*-Nitrophenylpropiolsäure, Nitrosalicylsäure, Paraarsenylsäure u. s. w., (s. Ostwald's »Affinitätsgrössen organischer Säuren«) hinzuweisen, welche nicht minder dissociirt sind als ClK, ClNa u. s. w. und doch gute Constanten aufweisen, diesen letzteren die verhältnissmässig weniger stark dissociirten SO_4Mg, SO_4Zn, LiCl, bei welchen die Werthe für die Constante in entsprechenden Verdünnungen enorm abnehmen, gegenüberzustellen, um zu sehen, dass wir mit dieser Erklärung noch keinen Schritt vorwärts machen können.

Mit einem Worte, die elektrolytische Dissociationstheorie allein war bis jetzt nicht im Stande, die Gesetzmässigkeiten, wie die nicht minder häufigen Ausnahmen durch eine einheitliche Idee zu verknüpfen und zu vereinigen. Bevor ich zu einer solchen mehr umfassenden Theorie, zu der nichtelektrolytischen-elektrolytischen Dissociationstheorie, übergehe, führe ich im Interesse einer besseren Uebersicht der im Folgenden besprochenen Verhältnisse eine kleine Tabelle auf, die aus den Beobachtungen von Kohlrausch berechnet wurde.

Die Untersuchungen von Kohlrausch bei 18° ergaben bei der Berechnung:

Tabelle I.

v	μ_v	100 m	100 (1−m)	100 k
Essigsäure — μ_∞ = 332.				
.1	.05	.0151	99.985	.0000227
.2	.26	.0784	99.922	.000307
.333	.52	.1568	99.843	.000738
1	1.2	.362	99.638	.00131
2	1.9	.573	99.427	.00165
10	4.3	1.30	98.70	.00170
20	6.2	1.87	98.13	.00178
33.3	7.9	2.38	97.62	.00175
100	13.2	3.98	96.02	.00165
166.7	17.0	5.13	94.87	.00166?
500	28.3	8.53	91.47	.00159
1000	38.0	11.45	88.55	.00148
$CuSO_4$ — μ_∞ = 217.2.				
.667	30.0	13.8	86.2	3.33
2	48.2	22.2	77.8	3.18
4	57.6	26.6	73.4	2.42
200	135.0	62.3	37.7	.515
1000	174.6	80.5	19.5	.332
.3333	197.4	91.0	9.0	.276
.10000	207.8	95.6	4.4	.208

v	μ_v	100 m	100 (1−m)	100 k
Salzsäure — μ_∞ = 345.5.				
.1	60	17.4	82.6	36.6
.2	142	41.2	58.8	144.2
.333	201	58.3	41.7	244.2
1	278	80.6	19.4	**333.9**
2	301.7	87.4	12.6	302.5
10	324.4	94.0	6.0	147.3
20	333	96.5	3.5	133.1
100	341.6	99.0	1.0	98.0
$MgSO_4$ — μ_∞ = 211.2.				
.4	16.4	7.78	92.22	1.64
.667	30.2	14.2	85.8	3.55
2	54.0	25.6	74.4	**4.42**
4	66.0	31.3	68.7	3.57
20	94.8	45.0	55.0	1.84
40	106.4	50.5	49.5	1.29
200	143.0	67.8	32.2	.716
2000	187.0	88.6	11.4	.346

v	μ_v	100 m	100 (1−m)	100 k
Salpetersäure — μ_∞ = 344.8.				
.1	61	17.45	82.55	37
.2	147	42.6	57.4	158
.333	207	60.0	40.0	270
1	299.1	86.9	16.1	436
2	322.5	93.6	6.4	**686**
10	328.9	95.5	4.5	202
20	332.8	96.5	3.5	133
33.3	339.5	98.5	1.5	194?
$ZnSO_4$ — μ_∞ = 212.0.				
.4	16.4	7.75	92.25	1.63
.667	29.2	13.8	86.2	3.32
2	49.8	23.5	76.5	**3.62**
4	60.4	28.5	72.5	2.84
20	86.2	40.7	59.3	1.40
40	100.0	47.2	52.8	1.05
200	137.0	64.7	35.3	.593
2000	183.8	86.6	13.4	.282
10.000	200.2	94.6	5.4	.166
20.000	204.6	96.6	3.4	.137
33.333	206.4	97.5	2.5	.114
100.000	209.4	98.7	1.3	.075

$AgNO_3$ — μ_x = 107.8.

.143*	28.3	26.3	73.7	65.6
.167*	31.5	29.3	70.7	72.9
.2	35.1	32.3	67.7	75.5
1	63.5	58.5	41.5	**82.3**
2	72.8	67.6	32.4	70.8
10	88.6	83.4	16.6	42.0
33.3	96.6	89.8	10.2	21.6
100	101.7	94.5	5.5	16.2
500	105.7	98.2	1.8	10.7

$NaNO_3$ — μ_x = 97.5.

.250*	36.6	37.6	62.4	90.2
.333	43.0	44.2	55.8	105
1	61.7	63.3	36.7	**109**
2	69.4	71.2	28.8	88.0
10	81.7	83.9	16.1	43.6
100	90.7	93.1	6.9	12.6

NaCl — μ_x = 102.8.

.182*	36.7	35.8	64.2	109.5
.2	39.8	38.8	61.2	122.6
.250*	46.1	45.0	55.0	146.8
.333	52.8	51.5	48.5	**164.0**
1	69.5	67.7	32.3	142.0
2	75.7	73.8	26.2	103.9
10	86.5	84.2	15.8	45.0
100	96.2	93.8	6.2	14.2

$CH_3.COOK$ — μ_x = 94.3.

.1	3	3.18	96.82	1.05
.2	24.0	25.5	74.5	43.5
.333	38.1	40.5	59.5	82.5
1	59.4	63.0	37.0	**107.1**
2	67.1	71.3	28.7	88.7
10	78.4	83.2	16.8	41.2
100	87.9	93.2	6.8	12.8

NH_4Cl — μ_x = 121.5.

.2	75.2	62.0	38.0	505
.222*	77.6	64.0	36.0	**514**
.250*	79.5	65.5	34.5	496
.333	82.5	68.0	32.0	433
1	90.7	74.6	25.4	220
10	103.5	85.2	14.8	49.1
100	114.2	94.1	5.9	15.2
500	118	97.2	2.8	6.75
1000	119	98.0	2.0	4.80
1667	119.7	98.5	1.5	3.88

LiCl — μ_x = 96.5.

.063*	6.36	6.60	93.4	7.41
.1	10.6	11.00	89.0	13.6
.2	30.3	31.4	68.6	71.8
.333	42.1	43.6	56.4	**101**
1	59.1	61.4	38.6	97.2
10	77.5	80.4	19.6	32.9
100	87.5	90.8	9.2	8.95
166.7	88.9	92.0	8.0	6.37
1000	92.1	95.5	4.5	2.03
5000	93.8	97.2	2.8	.675

* Dritte Reihe der Kohlrausch'schen Untersuchungen — sonst vierte Reihe.

Alle diese Verhältnisse erhalten nun ihre einfache Erklärung in der nichtelektrolytischen - elektrolytischen Dissociationstheorie.

Dass man sich schon früher veranlasst sah, in den einzelnen Fällen in den Lösungen auch höhere Moleküle anzunehmen, braucht hier kaum noch besonders hervorgehoben zu werden; man hat aber immer diese Fälle als Ausnahmefälle betrachtet. Ich gehe nun von dem Gedanken aus, dass die höheren Moleküle immer in den Lösungen vorhanden sind, dass eine Lösung von der anderen nur durch die Anzahl derselben sich unterscheidet, und mache dann noch einen Schritt weiter und sage, dass die höheren nichtdissociirten mit den niederen nichtdissociirten Molekülen in einem Zusammenhang stehen müssen, in einander übergehen und ebenso mit einander durch die Gasgleichung verbunden sein müssen, wie die nichtdissociirten Moleküle mit ihren Ionen. Wie gestalten sich nun die Verhältnisse der elektrischen Leitfähigkeit bei dieser ausserordentlich einfachen und natürlichen Annahme?

Haben wir z. B. eine ClK-Lösung, und nehmen wir an, dass in der Lösung $(ClK)_2$, ClK, und ihre Ionen $Cl\overset{+}{K}_2$, $\bar{Cl}$ (resp. $Cl_2\bar{K}$, $\overset{+}{K}$), $\overset{+}{K}$, $\bar{Cl}$ vorhanden sind. Dann haben wir, unter Berücksichtigung der nichtelektrolytischen Dissociation:

$$\begin{array}{l} a\,(ClK)_2 = c\,.\,b^2\,(Cl\overset{+}{K}_2,\ \bar{Cl}\ \text{resp.}\ Cl_2\bar{K},\ \overset{+}{K}) \\ \| \\ c'\,.\,d^2\,(ClK) = K\,.\,f^4\,(\bar{Cl},\ \overset{+}{K}) \end{array} \qquad (I)$$

$$\begin{array}{l} \text{resp.}\ a = c\,.\,b^3 \\ \| \\ c'd^2 = k\,f^4 \end{array} \qquad (I')$$

wenn das höhere Molekül in drei Ionen zerfällt.

Die einzelnen Gleichungen in diesem Schema sind: $a = c\,.\,b^2$ resp. $a = c\,.\,b^3$ ($(ClK)_2$ und seine Ionen), $a = c'd^2$ ($(ClK)_2$ und ClK), $d = c''f^2$ oder $c'd^2 = c'\,.\,c''^2\,.\,f^4 = k\,f^4$ (ClK und seine Ionen). Die Mengen der Ionen im obigen Schema (I) sind nun: $b(Cl_2\bar{K})$, $b(\overset{+}{K})$, $2f(\bar{Cl})$, $2f(\overset{+}{K})$. Zuerst leiten wir einen allgemeinen Satz ab: gehen wir von der Lösung des Schema (I) zu einer concentrirteren Lösung, so dass der Werth von a in derselben Volumeinheit auf den Werth von ma ($m > 1$) gestiegen ist, so kann dieses nur in der Weise geschehen, dass wir erhalten:

$$\begin{array}{l} ma\,(ClK)_2 = c\,(\sqrt{m}\,b)^2\ (Cl\overset{+}{K}_2,\ \bar{Cl}\ \text{resp.}\ Cl_2\bar{K},\ \overset{+}{K}) \\ \| \\ c'\,(\sqrt{m}\,d)^2\,(ClK) = K\,(\sqrt{m}\,f)^4\,(\bar{Cl},\ \overset{+}{K}) \end{array} \qquad (II)$$

$$\begin{array}{l} \text{resp.}\ ma = c\,(\sqrt[3]{m}\,b)^3 \\ \| \\ c'(\sqrt{m}\,d)^2 = k(\sqrt[4]{m}\,f)^4 \end{array} \qquad (II').$$

Die Mengen der Ionen sind hier: $\sqrt{m}\, b\, \bar{Cl_2}\dot{K}$, $\sqrt{m}\, b\, \dot{\bar{K}}$, $\sqrt[4]{m}\, 2f\, \bar{Cl}$, $\sqrt[4]{m}\, 2f\, \dot{\bar{K}}$.

Während somit die Werthe der Ionen des höheren Moleküls ($\bar{Cl_2}\dot{K}$, $\bar{Cl}$ resp. $\bar{Cl_2}\dot{K}$, $\dot{\bar{K}}$) von dem Werthe $(\bar{b} + b)$ auf den Werth $\sqrt{m}\,(b + \dot{\bar{b}})$ gestiegen sind, sind die Werthe der Ionen des niederen Moleküls ($\bar{Cl}$, $\dot{\bar{K}}$) von $(\bar{2f} + \dot{\bar{2f}})$ auf den Werth $\sqrt[4]{m}\,(\bar{2f} + \dot{\bar{2f}})$ gestiegen, d. h. mit steigender Concentration nimmt die Anzahl der dissociirten höheren Moleküle rascher zu, als die Anzahl der niederen dissociirten Moleküle. Aus den Schemata I und II folgt unmittelbar, dass die höheren nichtdissociirten Moleküle mit steigender Concentration auch rascher zunehmen als die niederen nichtdissociirten Moleküle. Dieselben Beziehungen ergeben sich aus Schema (I') und (II").

Die Schemata I und II resp. I' und II' geben uns die Verhältnisse an, wie sie thatsächlich bestehen. Was geschieht nun, wenn wir in der Lösung an Stelle dieser thatsächlichen Beziehungen nur eine einzelne elektrolytische Dissociationsgleichung annehmen? Wir werden dann aus den beobachteten Leitfähigkeiten folgende Beziehungen herausrechnen (der Kürze wegen berechne ich nur I und II):

bei I: statt $b\, Cl\dot{K}_2 + b\, \bar{Cl} + 2f\, \dot{\bar{K}} + 2f\, \bar{Cl}$ (welche die Wanderungsgeschwindigkeiten $v\,(Cl\dot{K}_2)$, $v'\,(\bar{Cl})$, $v''\,(\dot{K})$ haben), werden wir in der Lösung $\frac{2f\,(v' + v'') + b\,(v + v')}{v' + v''}\dot{\bar{K}}$ und ebensoviel Cl-Ionen annehmen; die Gesammtzahl der Moleküle ClK (dissociirte und nicht dissociirte) werden wir entsprechend der aufgelösten Menge des Stoffes in einfachen ClK-Molekülen ausdrücken, d. h. gleich dem Werthe $2\,(a + b + d + f)$ setzen; die in der Lösung undissociirt gebliebene Anzahl Moleküle ClK werden wir folglich zu $2\,(a + d) + b\,(2 + \epsilon)$ berechnen, wo $\epsilon = \frac{v + v'}{v' + v''}$ ist. An Stelle (I) werden wir folglich die Gleichung

$$\underline{2\,(a + d) + b\,(2 - \epsilon) = K_v\,(2f + b\epsilon)^2} \quad \text{(Ia)}$$

annehmen.

bei II: statt $\sqrt[4]{m}\, b\,(\dot{K}_2Cl) + \sqrt{m}\, b\, \bar{Cl} + 2\sqrt[4]{m}\, f\, \dot{\bar{K}} + 2\sqrt[4]{m}\, f\, \bar{Cl}$ werden wir in der Lösung $\frac{2\sqrt[4]{m}\, f\,(v' + v'') + \sqrt{m}\, b\,(v + v')}{v' + v''}\dot{\bar{K}}$ und ebensoviel Cl-Ionen annehmen, die Gesammtzahl der ClK-Moleküle werden wir gleich $2\,(m\,a + \sqrt{m}\, d + \sqrt{m}\, b + \sqrt[4]{m}\, f)$ setzen, die nichtdissociirten Moleküle ClK werden wir zu $2\,(m\,a + \sqrt{m}\, d + \sqrt{m}\, b\,(2 - \epsilon)$ berech-

nen, wo $\epsilon = \frac{v + v'}{v' + v''}$ ist. An Stelle (II) werden wir somit die Gleichung herausrechnen:

$$\underline{2(m\,a + \sqrt{m}\,d) + \sqrt{m}\,b\,(2 - \epsilon) = K_c\,(2\sqrt[4]{m}\,f + \sqrt{m}\,b\,\epsilon)^2} \quad \text{(IIa)}.$$

Dieselben Ausdrücke (Ia) und (IIa) erhalten wir auch bei der Umrechnung für (I') und (II'), nur wird dann $\epsilon = \frac{v + 2v'}{v' + v''}$ resp. $\frac{2v + v'}{v' + v''}$ sein.

Berechnen wir nun die Werthe der Dissociationsconstanten in der verdünnteren Lösung K_v, und in der concentrirteren K_c aus (Ia), (IIa), so erhalten wir:

$$\text{bei (Ia):}\quad K_v = \frac{2(a + d) + b(2 - \epsilon)}{(2f + b\epsilon)^2} \quad (\alpha)$$

$$\text{bei (IIa):}\quad K_c = \frac{2(m\,a + \sqrt{m}\,d) + \sqrt{m}\,d\,(2 - \epsilon)}{(2\sqrt[4]{m}\,f + \sqrt{m}\,b\,\epsilon)^2} \quad (\beta)$$

Diese allgemeinen Gleichungen besagen uns nun Folgendes:

1. ist b resp. $\sqrt{m}\,b$ klein, dass es unberücksichtigt bleiben kann, der Werth von a resp. m a dagegen von Bedeutung, so haben wir statt (α) den Ausdruck $K_v = \frac{2(a + d)}{(2f)^2} = \frac{a + d}{2f^2}$ und statt (β) den Ausdruck $K_c = \frac{2(m\,a + \sqrt{m}\,d)}{(2\sqrt[4]{m}\,f)^2} = \frac{m\,a + \sqrt{m}\,d}{2\sqrt{m}\,f^2} > \frac{a + d}{2f^2}$, d. h. $K_c > K_v$, d. h. nun: wo die höheren Moleküle noch wenig dissociirt sind und die nichtdissociirten höheren Moleküle allein noch neben den niederen dissociirten und nichtdissociirten Molekülen von Bedeutung sind, dort werden wir beim Uebergang von concentrirteren Lösungen zu verdünnteren (bei der Annahme einer einzelnen elektrolytischen Dissociationsgleichung an Stelle I und II) nicht dieselben, sondern immer abnehmende Werthe für die Dissociationsconstante erhalten, der Dissociationsgrad und die Constante aus dem Verdünnungsgesetz (welche dem reciprocen Werthe der Dissociationsconstante gleich ist) werden rascher zunehmen (von concentrirteren Lösungen aus gerechnet), als eine einzelne Dissociationsgleichung das erfordert.

2. a resp. m a ist gegen d resp. $\sqrt{m}\,d$ klein, der Werth von b resp. $\sqrt{m}\,b$ ist dagegen von Bedeutung und kann je nach den Werthen c und K in (I) und (II) gleich, grösser und kleiner als $2f$ resp. $2\sqrt[4]{m}\,f$ sein: dann haben wir statt (α) den Ausdruck

$K_v = \frac{2d + b(2-\epsilon)}{(2f + b\epsilon)^2}$ und statt (β) den Ausdruck $K_c = \frac{2\sqrt{m}d + \sqrt{m}b(2-\epsilon)}{(2\sqrt[4]{m}f + \sqrt{m}b\epsilon)^2}$ $= \frac{2d + b(2-\epsilon)}{(2f + \sqrt[4]{m}b\epsilon)^2} < \frac{2d + b(2-\epsilon)}{(2f + b\epsilon)^2}$, d. h. $K_c < K_v$ (da $m > 1$), d. h. nun: wo die höheren dissociirten Moleküle von Bedeutung, die höheren nichtdissociirten Moleküle nicht, dort werden wir beim Uebergang von concentrirteren Lösungen zu verdünnteren immer zunehmende Werthe für die Dissociationsconstante oder immer abnehmende Werthe für die Constante aus dem Verdünnungsgesetz aus den thatsächlichen Werthen herausrechnen, wie wir das einer einzelnen elektrolytischen Dissociationsgleichung entsprechend erwarten.

3. Sind a und b resp. ma und $\sqrt{m}b$ (d. h. die höheren dissociirten und nichtdissociirten Moleküle) grosse Werthe, d und 2f resp. $\sqrt{m}d$ und $2\sqrt[4]{m}f$ (die niederen dissociirten und nichtdissociirten Moleküle) dagegen kleine Werthe, so erhalten wir statt (α) den Ausdruck $K_v = \frac{2a + b(2-\epsilon)}{(b\epsilon)^2}$ und statt (β) den Ausdruck $K_c = \frac{2ma + \sqrt{m}b(2-\epsilon)}{(\sqrt{m}b\epsilon)^2} = \frac{2ma + \sqrt{m}b(2-\epsilon)}{m(b\epsilon)^2} < \frac{2a + b)(2-\epsilon)}{(b\epsilon)^2}$, d. h. $K_c < K_v$.

4. Sind a und b resp. ma und $\sqrt{m}b$ (d. h. die höheren nichtdissociirten und dissociirten Moleküle) kleine Werthe, so dass man sie unbeachtet lassen kann, so haben wir statt (α) den Ausdruck $K_v = \frac{d}{2f^2}$ und statt (β) wieder $K_c = \frac{2\sqrt{m}d}{(2\sqrt[4]{m}f)^2} = \frac{d}{2f^2}$, d. h. $K_c = K_v$, d. h. wir erhalten dann aus den experimentellen Daten das Verdünnungsgesetz.

5. b und d resp. $\sqrt{m}b$ und $\sqrt{m}d$ sind klein, a und 2f resp. ma und $\sqrt[4]{m}2f$ von Bedeutung, dann sind: $K_v = \frac{a}{2f^2}$, $K_c = \frac{2ma}{(2\sqrt[4]{m}f)^2} = \frac{a}{2f^2}$, also $K_c > K_v$.

6. a und d resp. ma und $\sqrt{m}d$ sind klein, b und 2f resp. $\sqrt{m}b$ und $\sqrt{m}d$ von Bedeutung: $K_v = \frac{b(2-\epsilon)}{(2f+b\epsilon)^2}$ und $K_c = \frac{\sqrt{m}b(2-\epsilon)}{(2\sqrt[4]{m}f + \sqrt{m}b\epsilon)^2}$, also $K_c < K_v$.

7. a und 2f resp. ma und $\sqrt[4]{m}2f$ sind klein, b und d resp. $\sqrt{m}b$ und $\sqrt{m}d$ von Bedeutung: $K_v = \frac{2d + b(2-\epsilon)}{(b\epsilon)^2}$

und $K_c = \frac{2\sqrt{md} + \sqrt{mb}(2-\epsilon)}{(\sqrt{mb}\epsilon)^2}$, also $K_r < K_v$.

8. 2f resp. $\sqrt{m}2f$ ist klein, a, b, d, resp. ma, $\sqrt{mb}$, $\sqrt{md}$ von Bedeutung: $K_v = \frac{2(a+d)+b(2-\epsilon)}{(b\epsilon)^2}$ und $K_c = \frac{2(ma+\sqrt{md})+\sqrt{mb}(2-\epsilon)}{(\sqrt{mb}\epsilon)^2}$, also $K_c < K_v$.

Zu diesen Ableitungen ist noch zu bemerken, dass die Schlussfolgerungen in 3. und 8. nicht an die Bedingung, dass $b(2-\epsilon)$ keinen negativen Werth annehmen soll, gebunden sind, denn aus der Ableitung 6. ergiebt sich, dass $K_v = \frac{b(2-\epsilon)}{(2f+b\epsilon)^2}$ ist, d. h. $b(2-\epsilon)$ kann einen negativen Werth überhaupt gar nicht haben (ebenso wie K_v, $(2f+b\epsilon)^2$ positiv sein müssen); ϵ oder $\frac{v+v'}{v'+v''}$ ist somit immer kleiner als 2. Und in der That sind auch die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, welche einen höheren Complex bilden, sogar kleiner als die der einfacher constituirten Ionen.

Wir haben nun noch die Ableitungen 1., 2., 3., 4., 5., 6., 7., 8. mit einander zu verknüpfen, damit wir uns das Gesammtbild von den concentrirtesten Lösungen ab bis in die verdünntesten verschaffen.

K_v und K_c bedeuten wie früher die Dissociationsconstanten in der verdünnteren und concentrirteren Lösung, C_v und C_c die entsprechenden Constanten aus dem Verdünnungsgesetz, welche, wie es klar auf der Hand liegt, die reciprocen Werthe von K_v und K_c sind.

A. b ist klein, a, d, 2f von Bedeutung (in höheren Concentrationen). In diesem Falle (1) ist $K_c > K_v$ oder $C_c < C_v$. Mit der Verdünnung kann der Fall (1) in den Fall (4) übergehen, wenn auch a klein geworden ist und b immer noch klein geblieben ist, und dann ist $K_v = K_c$ oder $C_v = C_c$, d. h. nun: in diesem Falle wird zuerst $C_v > C_c$ sein, (die berechnete Constante aus dem Verdünnungsgesetz wird zuerst wachsen), bis endlich mit der Verdünnung $C_v = C_c$ geworden ist (d. h. bis das Verdünnungsgesetz zum Ausdruck gekommen ist). Fall (1) kann aber mit der Verdünnung auch in Fall (2) übergehen, wenn a klein und b dagegen von Bedeutung geworden sind: wir haben dann fortwährend nur $K_c < K_v$ oder $C_c > C_v$, entsprechend dem Falle (1) und (2) (d. h. der berechnete Werth der Constante aus dem Verdünnungsgesetz wird immer abnehmen). Ebenso kann der Fall (1) auch in den Fall (6) übergehen, wenn b von Bedeutung und a und d klein geworden sind: wir werden dann zuerst entsprechend (1) einen

zunehmenden Werth für die Constante erhalten ($C_v > C_e$), und dann entsprechend (6) einen abnehmenden Werth für die Constante erhalten ($C_v < C_e$).

Dagegen kann der Fall (1) nicht in einen der Fälle (3), (7), (8) mit der Verdünnung übergehen, da 2f schon in concentrirteren Lösungen von Bedeutung ist (folglich wird 2f um so mehr in verdünnteren Lösungen von Bedeutung sein). Der Fall (1) kann auch nicht in den Fall (5) übergehen, denn wenn d in der concentrirteren Lösung neben a von Bedeutung ist, so muss dieses um so mehr in den verdünnteren der Fall sein.

Ebenso wie der Fall (1) mit der Verdünnung in andere Fälle, je nach den Umständen, übergeht, ist dasselbe mit (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8) der Fall. Ich werde nun die obwaltenden Verhältnisse bei den übrigen Fällen nur kurz noch angeben.

B. Fall (2) geht mit der Verdünnung in den Fall (6) über: es wird immer $C_e > C_v$ sein, d. h. der erhaltene Werth für die Constante mit der Verdünnung immer abnehmen. Dagegen kann (2) nicht in (1), (4), (5) übergehen, da b schon in concentrirteren Lösungen von Bedeutung (umsomehr in den verdünnteren) und nicht in (3), (7), (8), da 2f schon in der concentrirteren Lösung von Bedeutung (umsomehr in den verdünnteren).

C. Fall (3) geht nur in Fall (6) über: $C_e > C_v$. Dagegen kann (3) nicht in (1), (2), (7), (8) übergehen, da d schon in conc. Lösung klein ist, und nicht in (4), (5) übergehen, da b schon in conc. Lösung von Bedeutung ist.

D. Fall (4) geht in keinen anderen Fall über: geht in (1), (3), (5) nicht über, da a schon in conc. Lösung von Bedeutung und nicht in (2), (3), (6), (7), da a schon in conc. Lösung klein ist: hier ist das Verdünnungsgesetz schon experimentell zum Ausdrucke gekommen.

E. Fall (5) geht in (6) über: also zuerst $C_e < C_v$ und dann $C_e' > C_v$. Dagegen kann (5) nicht in (1), (2), (4) übergehen, da d schon in conc. Lösung klein, und nicht in (3), (7), (8), da 2f schon in conc. Lösung von Bedeutung ist.

F. Fall (6) geht in keinen anderen Fall über: nicht in (1), (4), (5), da b schon in conc. Lösung von Bedeutung, nicht in (7), (8), da 2f schon in conc. Lösung von Bedeutung, nicht in (3), da a schon in conc. Lösung klein: also hier $C_e > C_v$.

G. Fall (7) kann in (2), sowie in (6) übergehen: in beiden Fällen $C_e > C_v$. Dagegen kann (7) nicht in (1), (4), (5) übergehen, da b schon in conc. Lösung von Bedeutung, und nicht in (3), (8) übergehen, da a schon in conc. Lösung klein ist.

H. Fall (8) kann in (2) oder (6) oder (8) übergehen: also hier immer $C_c > C_v$. Dagegen kann (8) nicht in (1), (4), (5) übergehen, da b schon in conc. Lösung von Bedeutung, und nicht in (3) übergehen, da 2f in verdünnteren Lösungen von Bedeutung sein muss, wenn einmal d in den concentrirteren Lösungen von Bedeutung war (d zerfällt mit der Verdünnung nur in 2f).

Diese Verhältnisse sind unter der Annahme von $(ClK)_2$, ClK und ihrer Ionen schematisirt und erörtert worden; sie bleiben, wie es klar auf der Hand liegt, weiter bestehen, ja sie kommen umsomehr zum Ausdruck, je mehr wir binäre Dissociationsgleichungen in der Lösung haben; aber auch diese Beziehungen bleiben weiter bestehen, ganz unabhängig davon, ob wir in der Lösung mit einer binären, tertiären u. s. w., elektrolytischen und nichtelektrolytischen Dissociation zu thun haben, denn eine jede höhere Dissociationsgleichung (elektrolytische oder nichtelektrolytische) kann als ein System von binären Dissociationsgleichungen betrachtet werden, bei welchem einige Zwischenglieder gleich Null gesetzt werden können.

Aus den oben besprochenen obwaltenden Verhältnissen ergeben sich nun folgende Beziehungen:

1. Das Verdünnungsgesetz kann nur dort zum Vorschein kommen, wo die höheren Moleküle gegenüber den niederen Molekülen sehr schwach dissociirt sind.

2. Das Verdünnungsgesetz kann nur in grösseren Verdünnungen zum Vorschein kommen, wo der Werth der höheren Moleküle klein geworden ist. Das ist der Grund, warum bei Wasser in den meisten Fällen das Verdünnungsgesetz erst von ca. 10 L mehr oder weniger zum Vorschein kommt.

3. Bevor das Verdünnungsgesetz zum Vorschein gekommen ist, haben wir beim Uebergange von concentrirteren Lösungen zu verdünnteren eine Zunahme des Werthes der berechneten Constante zu constatiren (siehe z. B. in der obigen Tabelle die Essigsäure).

4. Da der Werth von b immer mehr oder weniger zum Ausdruck kommt, so muss im Sinne des Falles A) thatsächlich mit der Verdünnung, nachdem eine grössere oder kleinere Zunahme stattgefunden hat, eigentlich dann auch eine grössere oder kleinere Abnahme des Werthes stattfinden (siehe oben die Essigsäure, siehe bei Ostwald's »Aff. org. Säuren«, z. B. die Buttersäure, Isobuttersäure, Propionsäure, β-Oxypropionsäure u. s. w.), und eine bei exact durchgeführten Untersuchungen (wie die von Kohlrausch und Ostwald) nicht abnehmende Constante spricht nur dafür, dass der Einfluss von b experimentell nicht zum Vorschein kommt.

5. Vom letzten Standpunkte aus giebt es keinen principiellen Unterschied zwischen verdünnten Lösungen, wo das Verdünnungsgesetz zum Ausdruck kommt und nicht kommt — in beiden Fällen

beherrschen die Vorgänge in den Lösungen die nichtelektrolytische und die elektrolytische Dissociation gleichzeitig. Wir machen also keinen principiellen Unterschied zwischen den »Ausnahmen«, wie ClK, HCl, und den Regeln, wie Essigsäure, Buttersäure u. s. w., wir machen keinen principiellen Unterschied zwischen wässrigen und anderen Lösungen (alkoholischen, Benzol u. s. w.).

6) Wo die höheren dissociirten Moleküle gegenüber den niederen dissociirten Molekülen von Bedeutung sind, dort können wir das Verdünnungsgesetz auch in grossen Verdünnungen nicht erhalten; wir erhalten dann entsprechend den eben besprochenen Verhältnissen mit der Verdünnung zunehmende oder abnehmende, oder zuerst zunehmende und dann abnehmende Werthe für die Constanten.

7. Die nichtelektrolytische und elektrolytische Dissociation beherrschen die concentrirteren Lösungen wie die verdünnteren, und wir haben kein Bedürfniss mehr, anzunehmen, dass die Gasgesetze erst von 10 L an zum Ausdruck kommen.

8. Die nichtelektrolytische Dissociation basirt auf derselben Gasgleichung wie die elektrolytische; die einzelnen Glieder der nichtelektrolytischen Dissociationsgleichung sind folglich auch durch das Verdünnungsgesetz geregelt.

Im Lichte der nichtelektrolytischen - elektrolytischen Dissociationstheorie erhalten somit alle Lösungen ebenso wie die »wässrigen«, die bisher unerklärt gebliebenen »Ausnahmen« (ClK u. s. w.), wie die Gesetzmässigkeiten selbst, die concentrirteren Lösungen (d. h. die »Abweichungen von den Gasgesetzen«), ebenso wie die verdünnteren, ihre klare und ungezwungene Erklärung, denn wo wir mit so vielen Ausnahmen zu thun haben (welche die Gesetzmässigkeiten selbst an Zahl übersteigen), ohne sie auf dieselbe Grundlage zurückführen zu können, auf welcher die Gesetzmässigkeiten selbst basiren, dort verlieren die als Gesetz bezeichneten Verhältnisse selbst ihren belebenden Inhalt. Die nichtelektrolytische und die elektrolytische Dissociation fussen nun auf derselben Gasgleichung, sind dem Wesen nach der Ausdruck derselben Erscheinungen, stützen und bedingen einander; die elektrolytische Dissociation stützt die nichtelektrolytische durch ihre hohe Entwicklung, welche sie Dank den Bemühungen von Arrhenius, Ostwald, van't Hoff, Planck u. A. erreicht hat, und ist geschichtlich dieser vorausgegangen, war sozusagen der belebende Impuls zu dieser letzteren; die nichtelektrolytische Dissociation stützt ihrerseits die elektrolytische, indem sie lehrt, die dieser letzteren scheinbar widersprechenden Thatsachen nicht nur zu schlichten, sondern als eine weitere Bekräftigung derselben zu benutzen. Die nichtelektrolytische Dissociation ist dasjenige Zwischenglied zwischen der eigentlichen Dissociation der Gase und der elektrolytischen Dissociation, welches uns in den Lösungen noch fehlte; sie

ist die erste vollständige Analogie zwischen der Dissociation der Gase im Dampfraume und im Lösungsmittel, indem alle an der Dissociationsgleichung betheiligten Stoffe nicht mit Elektricität geladen sind. Sie wird die elektrolytische Dissociation noch insofern stützen, als sie dem zaghaften Chemiker die weitere Ueberzeugung zu Gunsten der letzteren bringen wird, indem sie ihm in den Lösungen ganz analoge Verhältnisse vorführt, gegen welche er vom chemischen Standpunkte aus keine Einwände mehr erheben kann, insofern stützen, als die wichtigsten Einwände der Gegner der Dissociationstheorie gänzlich gehoben werden.

Die umgestaltende Bedeutung der hier bei Gelegenheit der elektrischen Leitfähigkeit besprochenen Verhältnisse für die anderen wichtigsten Phenomene der physikalischen Chemie (chemische Reactionsgeschwindigkeit, Polarisation, Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, Gefrierpunkte u. s. w.) springt in die Augen. In den nächsten Abhandlungen werde ich auch zeigen, dass das uns in diesen Gebieten bekannte Material mit der nichtelektrolytischen - elektrolytischen Dissociationstheorie im besten Einklange steht.

---

340. P. Jannasch und J. Mai: Ueber quantitative Fällungen bei Gegenwart von Hydroxylamin.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzol in gleichzeitiger Gegenwart von Kupferpulver beobachtete der Eine von uns (J. Mai) schon von mehr als einem Jahre die Entstehung eines gelben, in der Siedehitze völlig beständigen Niederschlages, der sich in Salzsäure farblos löste und durch Zusatz von Natronlauge wieder unverändert ausfiel, auch nach vorausgegangenem längeren Kochen der salzsauren Lösung. Wir vermutheten zuerst eine Hydroxylamin-Verbindung des Kupferoxyduls in dem fraglichen Körper, allein das abfiltrirte, mit kaltem Wasser ausgewaschene und über conc. Schwefelsäure getrocknete Product erwies sich bei der Analyse als stickstofffrei. Diese Beobachtung war es, welche bei uns den Wunsch anregte, die zuerst von Lossen[1]) beschriebenen Metallfällungen mit Hydroxylamin neuerdings weiter zu studiren, um sie für die Zwecke der quantitativen Analyse zu verwerthen. Wir hatten hierbei sehr bald Gelegenheit, einerseits charakteristische, analytisch höchst vortheilhafte Beeinflussungen der Eigenschaften verschiedener Ammoniak-

[1]) Ann. d. Chem. Suppl. 6, 235.

Metallfällungen festzustellen, andererseits gelang es uns, Ammoniak-Niederschläge durch Hydroxylaminzusatz überhaupt ganz zu verhindern, oder solche dadurch erst hervorzurufen. Ein Beispiel der ersten Art, die veränderte Beschaffenheit einer Ammoniakfällung bei gleichzeitigem Vorhandensein gewisser Mengen von Hydroxylamin, möchten wir an dieser Stelle zunächst mittheilen, nämlich die quantitative Ausfällung von Chromlösungen durch Hydroxylammoniak. Man löst hierzu ca. 1 g Kaliumpyrochromat in einer 500—600 ccm fassenden Berliner Porcellan-Henkelschale in etwa 50 ccm Wasser auf, fügt 10 ccm conc. Salzsäure und 25—30 ccm Alkohol hinzu und erwärmt so lange, bis die Flüssigkeit eine reingrüne Farbe angenommen hat und der grösste Theil des überschüssigen Alkohols verdampft ist. Darauf verdünnt man das Ganze auf etwa 300 ccm, kocht, fügt der siedenden Flüssigkeit 2 g reines Hydroxylaminchlorid hinzu und fällt nun sofort die vom Feuer genommene Lösung unter stetem Umrühren mit einem mässigen Ueberschuss von Ammoniak. Der violetroth gefärbte Niederschlag wird direct auf zwei bereit gehaltenen Filtern gesammelt, mit kochendem Wasser ohne Benutzung der Saugpumpe ausgewaschen, genügend getrocknet, mit den Filtern zusammen im Platintiegel verascht, geglüht und gewogen. Das völlig farblose Filtrat ist zur Bestimmung des Kalis wie üblich weiter zu verarbeiten.

Auf diese Weise lässt sich das Chrom als Chromhydroxyd unmittelbar quantitativ fällen, ohne dass ein geringer Ueberschuss von Ammoniak lösend auf dasselbe einwirkt; ausserdem filtrirt der Hydroxylniederschlag beträchtlich schneller, als die gewöhnliche Ammoniakfällung und ist daher bedeutend leichter auswaschbar; auch enthält derselbe keine Kieselsäure etc. beigemengt[1]).

I. 0.8540 g $K_2Cr_2O_7$ gaben 0.4408 g Cr_2O_3 und 0.4290 KCl.
II. 0.8780 g $K_2Cr_2O_7$ gaben 0.4540 g Cr_2O_3 und 0.4450 g KCl.

Analyse: Ber. Procente: Cr_2O_3 51.85, K_2O 31.91.
Gef. » » 51.62, 51.71, » 31.74, 32.03.

Weitere Arbeiten über quantitative Trennungen unter Zuhülfenahme von Hydroxylamin sind noch im Gange. Desgleichen wollen wir entsprechende Versuche mit salzsaurem Diamin vornehmen.

Vor Kurzem hat auch Alexander Lainer das Hydroxylamin analytisch angewandt (quantitative Bestimmung von Silber und Gold mittels salzsauren Hydroxylamins: Monatsh. f. Chem. 12, 639 und diese Berichte 25, 216).

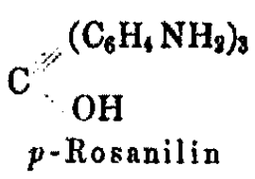
Heidelberg. Universitätslaboratorium, Juli 1893.

[1]) Wilm, diese Berichte 12, 2223.

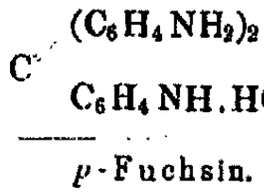
341. A. Miolati: Zur Kenntniss des Parafuchsins.

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

Ueber die Constitution der Fuchsinfarbstoffe gehen die Ansichten trotz der zahlreichen Untersuchungen und Discussionen noch auseinander. Nach den grundlegenden Arbeiten von E. und O. Fischer wurde allgemein angenommen, dass beim Uebergange des *p*-Rosanilins in seine gefärbten Salze mit dem Verluste der Elemente des Wassers eine Bindung des Methankohlenstoffatoms mit dem fünfwerthigen Stickstoffatom einer in der Parastellung befindlichen Amidogruppe des Triphenylmethans stattfindet.



p-Rosanilin



p-Fuchsin.

Eine andere bemerkenswerthe Auffassung vertrat R. Nietzki in seiner Chemie der organ. Farbstoffe 1889, S. 87, wonach die Rosanilinfarbstoffe als substituirte Chinonimidderivate zu betrachten wären, so z. B. würde dem *p*-Fuchsin die Formel

$$(C_6H_4NH_2)_2 : C : C_6H_4 : NH \,.\, HCl$$

zukommen.

Nach einer dritten sehr abweichenden Ansicht von Rosenstiehl und von V. v. Richter seien die Fuchsine überhaupt nicht salzsaure Salze von Aminen, sondern Salzsäureester amidirter tertiärer Alkohole; das Parafuchsin besässe danach die folgende Atomverkettung:

$$(NH_2C_6H_4)_3 : C \,.\, Cl.$$

Auf die Gründe, welche für und gegen jede dieser Formeln sprechen, einzugehen, liegt nicht in der Natur dieses Aufsatzes; ich will hier nur die Resultate einiger Versuche kurz angeben, welche vielleicht für die Entscheidung der Frage nach der Constitution der Fuchsinfarbstoffe von einigem Interesse sein können.

Die Anregung, meine Aufmerksamkeit auf diese Frage zu richten, verdanke ich Hrn. Prof. Lunge, welcher mir auch chemisch reines von Prof. Laubenheimer in Höchst zur Verfügung gestelltes Parafuchsin übermittelte. Ich möchte an dieser Stelle den genannten Herren meinen besten Dank aussprechen.

Aus den oben angegebenen Formeln lässt sich ableiten, dass sich das Fuchsin gegenüber dem elektrischen Strom in zweierlei Sinne principiell verschieden verhalten müsste. Während nach den Formeln von E. und O. Fischer und von Nietzki das Fuchsin als salzsaures Salz einer Base elektrolytisch dissociirt sein, also leiten sollte, müsste es dagegen nach der Rosenstiehl'schen Auffassung, analog den anderen organischen Verbindungen, ein Nichtelektrolyt sein. Die

Bestimmung der molecularen Leitfähigkeit war also ein Mittel zur Entscheidung der Frage.

Die Messungen wurden nach der bekannten Methode mit den gewöhnlichen Apparaten und bei der Versuchstemperatur von 25° ausgeführt.

Moleculare Leitfähigkeit des salzsauren Pararosanilins,

$$C_{19}H_{18}N_3Cl + 4H_2O.$$

ν	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
100	45.90	46.04	45.97
200	46.43	46.42	46.43
400	46.94	46.95	46.95

Wie man sieht, ist das Pararosanilin eine sehr starke Base. Die Leitfähigkeit seines salzsauren Salzes ist weit geringer z. B. als diejenige des salzsauren Chinaldins (ungefähr die Hälfte), der stärksten Base, welche J. Walker[1]) gemessen hat. Aus der sehr geringen Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung kann man folgern, dass die hydrolytische Dissociation jedenfalls ganz untergeordnet ist; denn wäre dies nicht der Fall, so sollte mit zunehmender Menge des Wassers die Menge der freien Säuremoleküle stark zunehmen, was nicht stattfindet. Eine directe Messung der hydrolytischen Dissociation nach den bekannten Methoden, durch Inversion des Rohrzuckers oder durch Verseifung des Methylacetats, war wegen der intensiven Färbung der Lösung nicht gut möglich.

Das Verhalten des *p*-Fuchsins gegenüber dem elektrischen Strom wird aber von der Rosenstiehl'schen Formel gar nicht erklärt, sondern steht im Gegentheil mit ihr direct in Widerspruch. Ich möchte hierzu noch bemerken, dass man der neuerdings von Rosenstiehl[2]) aufgefundenen Thatsache, dass das *p*-Rosanilin vier und nicht nur drei Moleküle Halogenwasserstoffsäure fixiren kann, für die Begründung seiner Auffassung keinen allzu grossen Werth beilegen darf, weil gewisse Beobachtungen darauf hindeuten, dass die Imidoäther, $R.C\begin{matrix}OR'\\ \diagdown\\ NH\end{matrix}$, nicht nur ein, sondern auch zwei Moleküle Salzsäure zu binden vermögen[3]). Dass die Formel von Nietzki das oben angeführte Verhalten vielleicht etwas besser erklären könnte als die Formel von E. und O. Fischer, will ich nicht als einen Grund betrachten, um die erstere Formel der letzteren vorzuziehen. Was ich bewiesen habe, ist nur, dass das Chlor in einer Lösung von *p*-Fuchsin als Ion vorhanden ist, was von einer elektrolytischen und nicht von einer hydrolytischen Dissociation bedingt ist.

---

[1]) Zeitschrift f. physikal. Chemie 4, 333. [2]) Compt. rend. 116, 193.
[3]) Pinner, Die Imidoäther Berlin 1893.

Ich will am Schluss nur noch anführen, dass nur das einsäurige Salz des *p*-Rosanilins in wässriger Lösung beständig und schon das zweisäurige hydrolytisch fast vollkommen gespalten ist. Eine Lösung eines Moleküls *p*-Fuchsin und eines Moleküls Salzsäure gab bei der Untersuchung folgende Werthe:

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
100	311.6	314.7	313.2
200	346.4	347.0	346.7

Die Bedeutung dieser Werthe ist leicht zu erkennen. Wie man sieht, nimmt die Leitfähigkeit hier mit der Verdünnung bedeutend zu, da die hydrolytische Dissociation in diesem Falle vorherrscht.

342. O. Brunck: Ueber Ozonbildung bei hohen Temperaturen.

(Vorläufige Mittheilung.)

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

Bevor der comprimirte Sauerstoff seinen Einzug in die Laboratorien hielt, war es fast überall gebräuchlich, dieses Gas durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumchlorat und Braunstein darzustellen, eine Methode, die auch jetzt noch vielfach in Gebrauch ist. Es ist nun eine bekannte Thatsache, dass der auf diese Weise erzeugte Sauerstoff einen intensiven, chlorartigen Geruch besitzt, und es existiren auch zahlreiche Angaben in der Literatur über den Chlorgehalt des so dargestellten Gases. Erdmann und Marchand[1]) geben an, dass der aus einem Gemenge von Kaliumchlorat und Braunstein entwickelte Sauerstoff einen starken Geruch nach Chlor habe und Lakmuspapier bleiche, finden es aber auffällig, dass Marignac, der diese anscheinend bedeutenden Mengen von Chlor quantitativ bestimmte, aus 50 g chlorsaurem Kali nur 3 mg Chlorsilber erhielt. Nach Schönbein[2]) liefert obiges Gemenge noch weit unter dem Schmelzpunkte des Chlorats nachweisbare Mengen von Chlor. Chevreul[3]) wurde durch die Beobachtung, dass Quecksilber in Berührung mit frisch entwickeltem Sauerstoff sich mit einem Häutchen überzog, darauf aufmerksam, dass derselbe einen fremden Bestandtheil enthalte, den er ebenfalls als Chlor anspricht. Auch Poggendorff[4]), Vogel[5]) Löwe[6]) und andere erwähnen den Chlorgehalt von auf verschiedene, Weise erzeugtem Sauerstoff.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 31, 274.
[2]) Pogg. Ann. 176, 9.
[3]) Compt. rend. 29, 296.
[4]) Pogg. Ann. 177, 17.
[5]) Rep. Pharm. [3] 3, 145.
[6]) Pogg. Ann. [2], 176.

Der ganz intensive Chlorgeruch, welcher unmöglich nur von Spuren von Chlor herrühren konnte, veranlasste mich, nach einer Erklärung dieser auffälligen Erscheinung zu suchen. Gab chlorsaures Kali beim Erhitzen Chlor ab, so musste unter allen Umständen auch freies Alkali entstehen, das sich im Rückstande entweder als solches oder, falls es mit dem Mangansuperoxyde in Reaction getreten war, als mangansaures Kalium nachweisen lassen musste. Jedoch der concentrirte, wässrige Auszug des gesinterten Rückstandes war stets vollkommen farblos und reagirte neutral. Dieser Umstand in Verbindung mit der Eigenschaft des Gases, auch nach dem Waschen mit starker Kalilauge noch Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, legte den Gedanken nahe, es möchte ein Gehalt von Ozon sein, dem der Sauerstoff seinen Geruch und seine stark oxydirenden Eigenschaften zu verdanken habe — eine Annahme, die sich in der Folge bestätigte.

Bei der Durchsicht der so umfangreichen Ozonliteratur fällt es auf, dass fast nur die Umwandlung molecularen Sauerstoffs in seine polymere Modification mit Hülfe der elektrischen Entladung ein eingehendes Studium erfahren hat, während die doch überall vorauszusehende Bildung dieses interessanten Körpers beim Auftreten von Sauerstoff im status nascens eine nur geringe Beachtung gefunden hat. Insbesondere ist über eine Ozonbildung bei der Entwicklung von Sauerstoff auf pyrogenem Wege so gut wie nichts bekannt. Schönbein[1]) macht zwar die Bemerkung, dass der beim Erhitzen einiger Oxyde und Superoxyde von Metallen entweichende Sauerstoff Jodkaliumstärkepapier bläue, und schliesst daraus auf einen Ozongehalt desselben, während Leeds[2]) und Kingzett[3]) diese Reaction als von geringen Mengen von Chlor herrührend bezeichnen.

Die überall betonte Unbeständigkeit des Ozons bei höheren Temperaturen mag wohl die Ursache gewesen sein, die Bildung desselben auf pyrogenem Wege von vorneherein als unwahrscheinlich erscheinen zu lassen. So behauptet Houzeau, dass Ozon überall da auftrete, wo Sauerstoff bei niedriger Temperatur frei werde, dass aber aus chlorsaurem Kali, Braunstein etc. beim Erhitzen Ozon nicht erhalten werden könne. Und in der That lassen die Angaben über die Zersetzungstemperatur desselben diese Hypothese ganz plausibel erscheinen. Allerdings schwanken dieselben je nach der Darstellungsweise des Ozons zwischen 75 und 300°. Andrews und Tait[4]) erhitzten bei der Ermittelung der Zusammensetzung des Ozons behufs Umwandlung desselben in inactiven Sauerstoff dasselbe auf 300° und Andrews[5]) giebt als Zersetzungstemperatur 237° an. Nach

---

[1]) Jahresberichte 1855, 287.
[2]) Chem. News 42, 304.
[3]) Chem. News 39, 18.
[4]) Pogg. Ann. 112, 244.
[5]) Ann. d. Chem. 97, 371.

Baumert zersetzt sich Ozon schon bei 200°. Diese Zahlen beziehen sich auf mittels des elektrischen Funkens dargestelltes Ozon, während solches aus Kaliumpermanganat und Schwefelsäure bei 150° und das aus Baryumsuperoxyd und Schwefelsäure schon bei 75° zerfalle (Houzeau).

Durch eine Reihe von Versuchen stellte ich zunächst fest, dass Ozon nicht nur bei der Zersetzungstemperatur des chlorsauren Kalis sondern sogar bei Glühhitze noch zu existiren vermag, wenn es derselben nicht allzu lange ausgesetzt bleibt. Wurde ein in gewöhnlicher Weise mit der Siemens'schen Röhre ozonisirter Sauerstoffstrom von 3—5 Volumprocent Ozon durch eine im Luftbade auf 350° erhitzte Verbrennungsröhre langsam hindurchgeleitet, so passirten etwa 20 pCt. des Ozons dieselbe unzersetzt. Diese Menge nahm auch nicht merklich ab, als die Röhre mit Porzellanscherben gefüllt im Ofen bis zur schwachen Rothgluth erhitzt wurde.

Um einem Einwande, die Ausscheidung von Jod in der Jodkaliumlösung, womit das Ozon quantitativ bestimmt wurde, könne von gleichzeitig gebildeter salpetriger Säure herrühren, zu begegnen, sei bemerkt, dass die neutrale Jodkaliumlösung nach Beendigung des Versuches stets nur ganz schwach gelb gefärbt war und erst beim Ansäuern sich roth färbte, somit fast alles Jod mit dem gebildeten freien Aetzkali wieder zu jodsaurem Kalium und Jodkalium sich vereinigt hatte.

Nach diesen Versuchen konnte das Auftreten von Ozon beim Zerfall des chlorsauren Kaliums in der Hitze nichts Befremdendes mehr haben. Der Nachweis aber, dass es wirklich activer Sauerstoff sei, der hierbei entsteht und dem Gase seinen eigenthümlichen Geruch und seine Fähigkeit, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und Lakmuspapier zu bleichen, verleiht, wurde durch folgende Reactionen erbracht, die das mit der Siemens'schen Röhre erzeugte Ozon, wie Controllversuche ergaben, genau in derselben Weise zeigt:

1. Aus reiner, neutraler Jodkaliumlösung scheidet das Gas Jod ab unter gleichzeitigem Freiwerden von Alkali; beide Componenten vereinigen sich wieder zum grössten Theil unter Bildung von jodsaurem Kalium nach der Gleichung:

$$6\,J + 6\,KOH = JO_3K + 5\,JK + 3\,H_2O.$$

2. Alkohol wird beim Einleiten des Gases zu Aldehyd oxydirt.

3. Dasselbe verliert seinen Geruch und seine oxydirenden Eigenschaften vollständig beim Ueberleiten über eine kurze Schicht von Mangansuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur.

4. Auch nach dem Waschen mit starker Kalilauge giebt das Gas genannte Reactionen. (Zum Theil wird Ozon durch das Aetzkali zerstört.)

Neben diesen Eigenschaften, die unzweifelhaft seine Identität mit activem Sauerstoffe ergeben, zeigt er aber auch einige von denen des auf andere Weise erzeugten Ozons abweichende.

1. Der Geruch ist rein chlorartig.

2. Seine Beständigkeit gegen Hitze ist eine weit höhere, was bei seiner Herkunft leicht erklärlich ist.

3. Quecksilber behält bei der Berührung mit ihm eine blanke Oberfläche.

4. Organische Körper, z. B. Kautschuk, werden weit weniger angegriffen.

Absolut reines chlorsaures Kalium liefert für sich allein erhitzt auch vollkommen reinen Sauerstoff. Setzt man demselben aber auch nur die geringste Spur von Chlorkalium oder auch eines anderen ganz indifferenten Körpers z. B. Kieselsäure zu, so erhält man eine kräftige Ozonreaction. Daher liefert auch das reinste chlorsaure Kalium des Handels ozonhaltigen Sauerstoff. Ein Gemenge von gleichen Theilen Mangansuperoxyd und reinstem, sechsmal umkrystallisirtem chlorsaurem Kalium liefert beim Erhitzen 0.3 pCt. des vom Chlorat abgegebenen Sauerstoffs in Form von Ozon. Die Menge desselben steigt mit Vermehrung des Zusatzes an Superoxyd stetig und beträgt bei der 25fachen Menge 1.55 pCt.

Wir stehen hier vor der merkwürdigen Erscheinung, dass ein Körper das Entstehen eines anderen nicht nur begünstigt, sondern sogar hervorruft, während er andererseits bestrebt ist, den fertig gebildeten sofort wieder zu zerstören — in beiden Fällen ohne eine nachweisbare Veränderung zu erleiden. Will man daher eine möglichst grosse Ausbeute an Ozon erzielen, so muss man dasselbe durch einen raschen Gasstrom der gefährlichen Nähe des Mangansuperoxydes entrücken. Derselbe wird bei Anwendung grösserer Mengen von Chlorat von dem sich entwickelnden Sauerstoff geliefert; andernfalls muss man einen Strom von Luft oder einem anderen, indifferenten Gase durch die Röhre leiten, in welcher die Erhitzung stattfindet.

Zur Aufklärung der Rolle, welche das Mangansuperoxyd bei der Ozonbildung spielt, wurde eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt über das Verhalten desselben bei höheren Temperaturen unter verschiedenen Bedingungen. Die interessanten Versuche gaben mir Veranlassung, meine Untersuchungen auf andere Superoxyde und Oxyde auszudehnen. Dieselben sind noch nicht beendet und sollen seiner Zeit an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

Untersucht sind bis jetzt folgende Sauerstoffverbindungen von Metallen: Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Baryumsuperoxyd, Kobaltoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd und Zinkoxyd. Dieselben wurden in möglichst reiner Form angewandt und waren frei von einem Gehalte an Chlor und Nitraten oder Nitriten

Vollständig indifferent verhalten sich unter allen Umständen die beständigen Oxyde des Kupfers, Eisens und Zinks.

Die übrigen Körper verhalten sich sehr verschieden je nach der Atmosphäre, in welcher sie erhitzt werden. Dieselben wurden erhitzt:

1. In einem Strome von Luft oder Sauerstoff.
2. In einer sauerstofffreien Atmosphäre, z. B. im Kohlensäurestrom.
3. Bei Gegenwart von nascirendem Sauerstoff, indem sie mit reinstem chlorsaurem Kali gemengt wurden.

Nach ihrem Verhalten unter diesen drei Bedingungen kann man die Sauerstoffverbindungen in folgende beiden Hauptgruppen eintheilen.

1. Solche, welche in sauerstofffreier Atmosphäre auf ihre Zersetzungstemperaturen erhitzt, Ozon bilden. Die Ozonbildung wird begünstigt beim Ueberleiten eines Stromes von Sauerstoff, verschwindet aber vollständig beim Erhitzen mit chlorsaurem Kali. Dazu gehören: das Silberoxyd, das Quecksilberoxyd und das Bleisuperoxyd. Die Menge des gebildeten Ozons ist am bedeutendsten beim Silberoxyd, wo sie 4—5 pCt. des abgegebenen Sauerstoffs beträgt, nimmt mit steigender Zersetzungstemperatur ab und ist am geringsten beim Bleisuperoxyd, wo sie im Kohlensäurestrom 1.5 pCt., im Sauerstoffstrome 2.5 pCt. beträgt.

2. Verbindungen, welche in sauerstofffreier Atmosphäre kein Ozon liefern, jedoch reichliche Mengen beim Erhitzen im Sauerstoffstrome auf ihre Zersetzungstemperatur. Mit chlorsaurem Kali erhitzt: bedeutende Mengen von Ozon bei einer Temperatur, die noch unter der Zersetzungstemperatur des Chlorats liegt. Dazu gehören das Mangansuperoxyd, das Kobaltoxyd und wahrscheinlich auch das Nickeloxyd (Sesquioxyd).

Das Baryumsuperoxyd, welches bei heller Rothgluth kleinere Mengen von Ozon entwickelt, scheint zu der ersten Gruppe zu gehören.

Eine auffallende Erscheinung ist es, dass Alkalien, z. B. kohlensaures Natrium, in geringer Beimengung jegliche Ozonbildung verhindern. Im Rückstand konnte dann Natriumsuperoxyd nachgewiesen werden. Wäscht man ein in solcher Weise erhitztes Oxyd wieder sorgfältig aus, so hat es seine Fähigkeit, Ozon zu bilden, nicht eingebüsst.

Von einer Erklärung über die Bildung von Ozon beim Erhitzen der Sauerstoffverbindungen gewisser Metalle soll einstweilen Abstand genommen werden, bis die diesbezüglichen Versuche zum Abschluss gelangt sind. Dieselben sollen auch auf die sauerstoffreichen Salze ausgedehnt werden.

Freiberg, 4. Juli 1893. Chem. Laboratorium der K. Bergakademie.

343. Frank H. Thorp: Nachtrag zu der Abhandlung: „Ueber das Verhalten der *o*-Benzoylbenzoësäure gegen Hydroxylamin“ [1]).

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

In Heft 10 der Berichte dieses Jahrgangs habe ich eine Mittheilung über das Verhalten der *o*-Benzoylbenzoësäure gegen Hydroxylamin veröffentlicht. Ich beschrieb das merkwürdige Verhalten der Säure gegen salzsaures Hydroxylamin, wobei statt des Oxims die Producte einer Beckmann'schen Umlagerung erhalten wurden. Das Oxim selbst bereitete ich aus der Säure mittels alkalischer Hydroxylaminlösung. Der so erhaltene Körper ergab einen Stickstoffgehalt, welcher mit dem für das Oxim berechneten übereinstimmte.

Kurz darauf aber wurde ich durch eine Mittheilung der HHrn. Hantzsch und A. Miolati [2]), welche Hr. Hantzsch so liebenswürdig war, mir zu senden, darauf aufmerksam gemacht, dass sie bei Oximirung der *o*-Benzoylbenzoësäure statt des Benzoylbenzoësäureoxims dessen Anhydrid erhalten hatten, welches bei 162° schmolz, und dessen Stickstoffgehalt mit dem Resultat obiger Analyse genügend übereinstimmte. Da der Stickstoffgehalt für beide Formeln annähernd der gleiche ist, führte ich nun noch eine Kohlenwasserstoffbestimmung des von mir erhaltenen Körpers aus.

Analyse: Ber. für das Oxim.

Procente: C 69.71, H 4.56, N 5.81.

Gef. » » 75.15, » 3.99, » 6.10.

Ber. für das Oximanhydrid.

Procente: C 75.33, H 4.04, N 6.27.

Daraus ergiebt sich, dass ich in der That — wie nach der Mittheilung der HHrn. Hantzsch und A. Miolati nicht zu bezweifeln war — ein Anhydrid des Oxims erhalten hatte. Ich habe den Körper auch noch einmal in der Kälte dargestellt und hierbei das gleiche Resultat erhalten:

Analyse: Gef. C 75.06, H 4.10.

Weiter habe ich einige Salze des Oxims dargestellt, welche leicht zu erhalten sind, da das Anhydrid beim Auflösen in Alkalien rasch aufgespalten wird.

Das Silber-Ammoniumsalz, $C_6H_5 . C(NOAg) . COONH_4$, wurde durch Auflösen des Anhydrids in Ammoniak, Abtreiben des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade und Fällen mit Silbernitratlösung dargestellt.

Der weisse Niederschlag wurde beim Stehen krystallinisch. Er färbt sich, dem Lichte ausgesetzt, dunkel; er wurde daher schnell abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

---

[1]) Diese Berichte 26, 1260. [2]) Zeitschr. für physik. Chemie 11, 747.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}O_3N_2Ag$.

Procente: Ag 29.59, N 7.67.

Gef. » » 29.62, » 7.73.

Das Ammoniak in dem Salze wurde quantitativ nachgewiesen.

Das Baryumsalz wurde durch Kochen des Anhydrids mit Barytwasser unter Abschluss der Kohlensäure der Atmosphäre dargestellt.

Das Barytsalz schied sich als krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9O_3NBa$.

Procente: Ba 36.43, N 3.72.

Gef. » » 36.21, » 3.35.

Das Salz ist in Alkohol und Aether unlöslich und zersetzt sich mit conc. Salzsäure schon in der Kälte unter Ausscheidung eines weissen Niederschlages, welcher sich als das ursprüngliche Anhydrid erwies.

Das Kaliumsalz wurde durch Auflösen des Anhydrids in concentrirter Kalilauge und Kochen erhalten. Die Lösung wurde noch heiss in einen Exsiccator gebracht und dieser evacuirt. Beim Abkühlen schieden sich aus der Lösung warzenförmige Krystalle ab. Die Mutterlauge wurde abgegossen, die Krystalle mit Alkohol ausgekocht, mit letzterem gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Die Krystalle bilden dünne durchsichtige Blättchen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen und nach dem Trocknen bei 120° begierig wieder Feuchtigkeit aus der Luft anziehen.

Wie die Analyse zeigt, enthalten dieselben 3 Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9O_3NK_2 + 3H_2O$.

Procente: K 21.02, N 3.77, H_2O 14.55.

Gef. » » 20.92, » 3.89, » 12.6.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

---

344. Georg Staats: Ueber den Einfluss der Reibungselektricität auf die Amalgambildung.

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

Um den Einfluss der Elektricität von hoher Spannung auf den Amalgamationsprocess zu bestimmen, wurde eine kleine Leydener Flasche von folgender Construction verwendet. Ein Medicinglas mit breiter Oeffnung, dessen äussere Fläche zu circa ein Viertel der Höhe mit Staniol belegt war, wurde bis zur Höhe der äusseren Belegung mit Quecksilber gefüllt und mit einem Kork geschlossen, durch

welchen eine Stahlnadel, mit daran befindlichem Messingknopf, gesteckt war. Auf die dem Quecksilberspiegel zugewendete Spitze der Nadel wurden bei jedem Versuch kleine Silberscheiben gespiesst, deren Gewicht vor und nach dem Eintauchen ins Quecksilber bestimmt wurde.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde durch die Messingkugel der Nadel das Silberscheibchen an der Spitze der Nadel 60 Secunden lang dem Funkenstrom am Conductor einer Influenzmaschine ausgesetzt und dann, durch Niederdrücken der Messingkugel mit einer Kautschukplatte, wenige Secunden in das Quecksilber getaucht und emporgezogen. Hierbei wurde eine erheblich grössere Menge Amalgam erhalten.

Je vier Versuche ergaben folgende Mittelzahlen:

Ohne Elektricität 23.07 pCt. Amalgam, mit Elektricität 72.09 pCt. Amalgam.

Es sei noch erwähnt, dass vor der Wägung die amalgamirten Scheibchen, um mechanisch anhaftendes Quecksilber zu entfernen, bei beiden Versuchsreihen in einer Pappschachtel solange geschüttelt wurden, als noch Quecksilberkugeln abfielen.

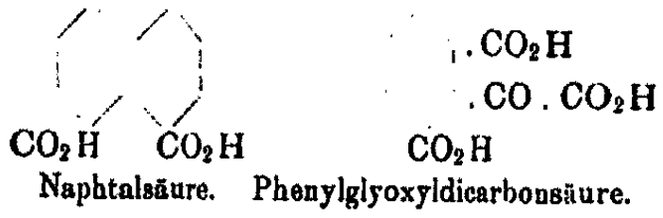
Crone a. d. Br. im Juli.

---

345. C. Graebe und F. Bossel: Ueber Oxydation der Naphtalsäure.

(Eingegangen am 8. Juli.)

Während Naphtalsäure beim Kochen mit Eisessig und Bichromat nicht angegriffen und durch das gewöhnliche Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure nur langsam oxydirt wird, geht sie in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat leicht in sauerstoffreichere Säuren über. Aus dem entstandenen Product lässt sich ein schön krystallisirender Körper isoliren, der nach Zusammensetzung und Verhalten als Phenylglyoxyldicarbonsäure aufzufassen ist.



Naphtalsäure. Phenylglyoxyldicarbonsäure.

Es wird also bei der Oxydation der Naphtalsäure der eine Ring unter Abspaltung von zwei Atomen Kohlenstoff genau so zerstört, wie beim Uebergang von Naphtalin in Phtalsäure. Da aber beide Carboxyle der Naphtalsäure erhalten bleiben, so bildet sich eine drei-

basische Ketonsäure. Nebenbei entsteht unter Austritt von einem Molekül Kohlensäure die *o*-Phenylglyoxylcarbonsäure, $C_6H_4<^{CO_2H}_{CO.CO_2H}$.

Die Phenylglyoxyldicarbonsäure ist reichlich in kaltem, sehr reichlich in heissem Wasser und Alkohol und ziemlich gut in Aether löslich. Bei 238° (corr.) schmilzt sie unter Zersetzung und Gelbfärbung. Die Zusammensetzung der Salze beweist, dass sie als dreibasische Säure aufzufassen ist. Phenylhydrazin verwandelt sie leicht in ein Hydrazon. Durch Jodwasserstoff und Phosphor wird sie reducirt und es entsteht unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure die bisher nicht bekannte

1.2.6-Toluoldicarbonsäure, $C_6H_3<^{CO_2H\ 6}_{CH_3\ \ 1,}_{CO_2H\ 2}$

welche sehr wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser löslich ist und ohne Zersetzung bei 235° schmilzt.

Während die Phenylglyoxyldicarbonsäure in alkalischer Lösung durch Permanganat nicht weiter oxydirt wird, entsteht beim Erwärmen der freien Säure mit Permanganatlösung sehr leicht Hemimellithsäure, 1.2.3. $C_6H_3(CO_2H)_3$.

Complicirt verläuft die Zersetzung der Phenylglyoxyldicarbonsäure beim Erhitzen auf 240—260°; es wird Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd abgespalten. Beim Kochen des Rückstandes geht ein Theil in Lösung, aus der sich durch Fällen mit Salzsäure zuerst Hemimellithsäure und dann durch Krystallisation eine Benzaldehyddicarbonsäure, $C_6H_3<^{CO_2H}_{COH}_{CO_2H}$, isoliren liess. Letztere bildet farblose Krystalle, ist leicht in Wasser löslich und schmilzt bei 175—178°. Genau wie Phtalaldehydsäure liefert sie mit schwefligsaurem Rosanilin eine violette Lösung und bildet mit Phenylhydrazin ein Hydrazon.

Ungelöst bleibt eine gelblich gefärbte Verbindung, $C_9H_4O_4$, welche bei 340° noch nicht schmilzt, nicht in Wasser und wenig in Alkohol löslich ist. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Alkohol entsteht dasselbe Hydrazon wie aus der Benzaldehyddicarbonsäure.

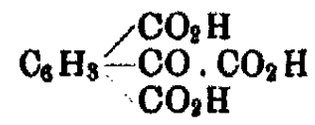
Wir betrachten die Verbindung $C_9H_4O_4$ daher als ein Dilacton der Benzaldehyddicarbonsäure:

$$C_6H_3<^{CO}_{CH}>O_{CO}>O.$$

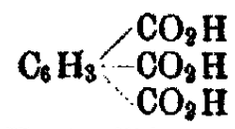
Es ist dies das erste Beispiel eines Dilactons, welches sich von einer Aldehyddicarbonsäure herleitet, und ist es den entsprechenden Derivaten der Ketondicarbonsäuren und zwar den Dilactonen der

β-Benzoylpropion-*o*-carbonsäure[1]), der *o*-Benzophenondicarbonsäure[2]) und der Hydrocbelidonsäure[3]) an die Seite zu stellen.

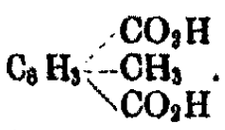
Von der Naphtalsäure ausgehend, haben wir daher folgende Verbindungen erhalten.



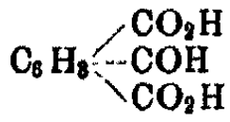
Phenylglyoxyldicarbonsäure.



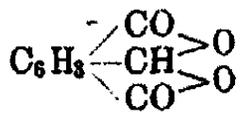
Hemimellithsäure.



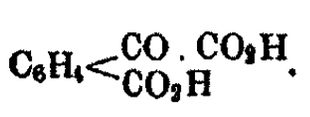
Toluoldicarbonsäure.



Benzaldehyddicarbonsäure.



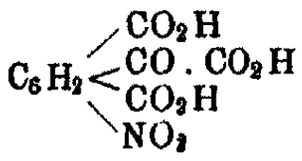
Dilacton.



o-Phenylglyoxylcarbonsäure.

Von diesen Verbindungen waren nur die von A. Baeyer entdeckte Hemimellithsäure und die von Zincke und Breuer aufgefundene Phenylglyoxylcarbonsäure bekannt, aber schwer zugänglich.

Aus der Nitronaphtalsäure entsteht durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat die 1.3.2.6-Nitrophenylglyoxyldicarbonsäure,



Ueber diese sämmtlichen Körper soll später ausführlich berichtet werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

346. B. Tollens: Ueber die Ursache der Birotation des Traubenzuckers.

(Eingegangen am 10. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In einigen ganz vor Kurzem erschienenen Mittheilungen (Bull. Soc. chim. [3] 9—10, 401, 511) schreibt Béchamp die Birotation des Traubenzuckers, d. h. die Eigenschaft der frisch bereiteten wässrigen Traubenzuckerlösungen, die Ebene des polarisirten Lichtes annähernd doppelt so stark zu drehen, als dies nach 24 Stunden der Fall ist, dem Umstande zu, dass die frischbereiteten Lösungen, wenn auch Traubenzucker-Anhydrid aufgelöst war, doch Traubenzuckerhydrat enthalten. Dies Hydrat soll sich allmählich dissociiren, und dem so entstandenen Anhydride soll die einfache Drehung zukommen.

---

[1]) Roser, diese Berichte 17, 2770.
[2]) Graebe und Juillard, Ann. d. Chem. 242, 246.
[3]) Volhard, Ann. d. Chem. 257, 48.

Diese Mittheilung veranlasst mich zur vorläufigen Publication der Resultate einiger schon vor längerer Zeit angestellter Versuche über die Ursache der Birotation des Traubenzuckers, welche zwar jetzt schon beweisend sind, welche ich aber bisher nicht veröffentlicht habe, weil ich die Versuche durch genaue calorimetrische Messungen habe vervollständigen wollen.

Mehrfach habe ich mich mit der Bi- oder Multirotation der Zuckerarten beschäftigt [1]) und in der Abhandlung von C. Schulze und B. Tollens [2]) haben wir angegeben, dass die Birotation des Traubenzuckers nicht auftritt, wenn man statt des Wassers sehr verdünntes (2 p-m) Ammoniak zur Auflösung benutzt, und dass dieser Umstand Aufschluss über die Ursache der Birotation geben könne.

Wir haben auf S. 54 gesagt: »ferner möchte das Studium der Wärmeerscheinungen, welche beim Lösen der Zuckerarten, einerseits in Wasser, andererseits in schwachem Ammoniak auftreten, Aufschluss über die Ursache der Multirotation geben. Der Eine von uns hat derartige Versuche unternommen, schon einige interessante Resultate erhalten und hofft s. Z. darüber berichten zu können.«

Wir haben dies geäussert, weil ich (wie es auch Béchamp angiebt) gefunden hatte, dass Traubenzucker-Anhydrid, welches, wie es neuerdings üblich ist, durch sehr allmähliches Trocknen ohne Schmelzen entwässert ist, beim Einrühren in Wasser Erwärmung liefert, beim Einrühren in verdünntes Ammoniak dagegen nicht.

Ich habe diese Versuche mehrfach ausgeführt, indem ich 5 g oder $7^1/_2$ g Dextroseanhydrid in 5 ccm Wasser und in 5 ccm Ammoniak von 2 p-m einbrachte. Stets fand beim Einrühren sofort Temperaturerniedrigung statt, diese ging bei Dextroseanhydrid und Wasser schnell (innerhalb weniger Minuten) in nicht nur durch das Thermometer, sondern sogar durch die Hand bemerkbare Erhöhung über, bei Dextroseanhydrid und Ammoniak dagegen fand diese Erhöhung nicht statt.

Beim Eintragen von Dextrosehydrat in Wasser und in Ammoniak zeigte sich ebenfalls sofort eine Temperaturerniedrigung, bei Ammoniak fand dann keine und bei Wasser eine jedenfalls nur geringe Erwärmung innerhalb der nächsten 15 Minuten statt (neue Versuche müssen zeigen, ob hier wirklich Wärme entwickelt wird).

Diese Erscheinungen deuten sich am besten folgendermaassen:

---

[1]) Parkus und Tollens, Ann. d. Chem. 257, 160.
[2]) Ann. d. Chem. 271, 49.

a) Dextroseanhydrid.

Zuerst tritt beim Einrühren, sowohl in Wasser als auch in Ammoniak unter Temperaturerniedrigung Lösung ein, gleich aber beginnt in Wasser eine mit Wärmeentwicklung verbundene Hydratbildung, beim Ammoniak zeigt sich keine Wärme und folglich keine Hydratbildung.

b) Dextrosehydrat.

Bei Wasser sowohl, als auch beim Ammoniak ist die Auflösung von Temperaturerniedrigung begleitet, so dass die Temperatur des Gemisches unter diejenige der Umgebung sinkt, beim Wasser scheint dann geringes Steigen der Temperatur (vielleicht durch das Eindringen äusserer Wärme) einzutreten, beim Ammoniak dagegen ist nicht einmal dieses zu bemerken gewesen.

Jedenfalls verhält sich in thermischer Hinsicht die Dextrose ganz anders gegen Wasser als gegen Ammoniak. Ebenso verschieden verhalten sich nun die Lösungen der Dextrose in Wasser und in Ammoniak gegen das polarisirte Licht, denn, wie von C. Schulze und Tollens angegeben ist, zeigen die Lösungen von Dextrose in Ammoniak, selbst sofort untersucht, keine Spur von Birotation, dagegen zeigen die Lösungen von Dextrose in Wasser die bekannte verdoppelte Drehung, welche sehr allmählich zurückgeht.

Es liegt nun sehr nahe, die Birotation der gleich nach dem Auflösen des Traubenzuckers in Wasser untersuchten Lösung einem Traubenzuckerhydrate zuzuschreiben, denn die Wärmeentwicklung beim Eintragen von Traubenzuckeranhydrid in Wasser zeigt doch fast unzweifelhaft die Bildung einer Verbindung mit Wasser an, und diesem Hydrat kommt dann die Birotation zu.

Da beim Lösen von Traubenzucker in Ammoniak keine Wärmebildung aufgetreten ist, kann kein Hydrat entstanden sein, und in der That haben wir keine doppelte, sondern nur die einfache Drehung beobachtet, d. h. dieselbe Drehung, welche sich bei der anfangs birotirenden wässrigen Lösung nach 20 — 24 Stunden einstellt.

Der nothwendige Schluss ist folglich, dass der birotirende Zucker Traubenzuckerhydrat ist; dies Hydrat verliert im Schoosse der Flüssigkeit allmählich Wasser [1]); hierbei tritt dann die einfache Drehung auf, und diese muss folglich diejenige des Traubenzuckeranhydrides sein.

---

[1]) Ob diese auffallende Anlagerung von Wasser, welches später wieder abgespalten wird, vielleicht nur partiell ist, und ob sie näher erklärt werden kann, wird sich vielleicht später zeigen.

Die Schlüsse aus meinen experimentell erhaltenen Resultaten stimmen also vollständig mit denen Béchamp's überein.

Ich denke, die calorimetrischen Operationen mit der für derartige Untersuchungen erforderlichen Genauigkeit zu wiederholen, sie auch auf andere Zuckerarten auszudehnen und dann näher darüber zu berichten.

---

347. C. Willgerodt: Zur Kenntniss der Jodoso- und Jodoverbindungen.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

I. Allgemeines über Jodoso- und Jodoverbindungen; Richtigstellungen meiner Mittheilungen über Jodoso- und Jodoverbindungen durch V. Meyer.

»Um die Beziehungen der Jodosobenzoësäure zum Jodosobenzol ins rechte Licht zu stellen, hat Hr. V. Meyer[1]) geglaubt, meine Veröffentlichung über das Jodoso- und Jodobenzol corrigiren zu müssen, da durch einige Angaben von mir das Verhalten gedachter Körper nicht richtig wiedergegeben werde.«

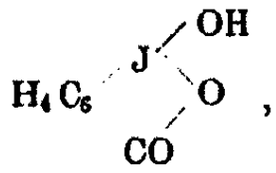
Das Vorgehen V. Meyer's hat mich überrascht, weil ich des Glaubens war, dass die Bearbeitung des Jodoso- und Jodobenzols — einstweilen zum wenigsten noch — mir allein zustehe, und weil ich beim Lesen der Meyer'schen Abhandlungen die Ueberzeugung gewonnen habe, dass sich unsere Forschungsresultate nicht widersprechen, dass sie vielmehr im vollkommenen Einklange mit einander stehen und einander ergänzen. — Nach meiner Auffassung scheint auch nicht eine meiner Mittheilungen »einen auffallenden Gegensatz des Jodosobenzols und der Jodosobenzoësäure anzuzeigen«.

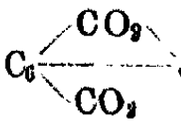
Bei einem Vergleiche der Eigenschaften der Jodoso- und Jodoverbindungen muss der Charakter dieser Körper berücksichtigt werden. Man hat also — wenn man zu einem richtigen Schlusse gelangen will — scharf zu unterscheiden zwischen einfachen freien Jodosoverbindungen, Salzen der Jodosoverbindungen und Jodoverbindungen. Die freien Jodosoverbindungen sind basische Anhydride. Die Jodososalze sind entweder Neutralsalze, wie die von mir entdeckten Acetate, Nitrate, Chromate, Jodate, Chloride etc. oder es sind basische Jodososalze, wie die von V. Meyer zuerst dargestellte Jodosobenzoësäure. — Die Jodoverbindungen endlich sind Neutralkörper, die weit beständiger sind als die Jodosoverbindungen.

---

[1]) Diese Berichte 26, 1354.

V. Meyer's Jodosobenzoësäure ist im festen, ungelösten Zustande sicherlich ein basisch carbonsaures Jodososalz der Formel



es ist ein Körper eigner Art, der seinem Charakter und den davon abhängigen Eigenschaften nach inmitten des Jodosobenzols und des Jodosobenzolacetates stehen muss. Diese Behauptung wird vollständig bewiesen werden, sobald wir die Jodosophtalsäure darstellen, welcher die Formel  zukommen wird.

Von der Jodosobenzoësäure darf man somit nicht erwarten, dass sie physikalisch und chemisch vollkommen analog reagirt wie das Jodosobenzol oder das Jodosobenzolacetat; ihre Eigenschaften müssen vielmehr ungefähr in der Mitte liegen, und dies ist auch in der That der Fall, wie allein schon aus den Schmelz- und Zersetzungspunkten der in Frage stehenden Körper hervorgeht: das Jodosobenzol setzt sich bereits zwischen 90—100° um, das essigsaure Jodosobenzol schmilzt zwischen 156—157° und die Jodosobenzoësäure zersetzt sich bei 209° (?).

Was nun die V. Meyer'schen »Richtigstellungen« meiner Mittheilungen anbetrifft, so habe ich darauf Folgendes zu erwidern:

1. V. Meyer fiel »in hohem Maasse« die von mir gemachte Angabe auf, dass das Jodosobenzol aus einer »wässrigen[1]) Lösung von Jodkalium« nur eine ungefähr einem halben Sauerstoffatom entsprechende Menge Jod abscheidet, das mit unterschwefligsaurem Natrium titrirt werden kann. An dieser Thatsache ist indessen nichts zu ändern; dieselbe ist durch 2 Analysen erhärtet. Jedermann, dem Jodosobenzol zur Verfügung steht, vermag sich von derselben binnen einigen Minuten zu überzeugen. Trägt man festes Jodosobenzol in eine »wässrige« Jodkaliumlösung, so scheidet sich sofort Jod aus, das durch Schütteln von dem überschüssigen Jodkalium gelöst wird. Titrirt man nun die gelbe Jodlösung mit unterschwefligsaurem Natrium, so wird sie vollständig farblos. Ist dieser Punkt eingetreten, so versetze man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und man wird gewahren, dass sie sofort dunkelgelb gefärbt wird von dem sich ausscheidenden und lösenden Jode.

Die Gründe V. Meyer's, die Resultate meiner Titrirungen des durch das Jodosobenzol in »wässrigen« Jodkaliumlösungen ausgeschiedenen Jodes für unrichtig zu erklären, sind mir vollständig un-

[1]) Diese Berichte 25, 3501.

verständlich; ich spreche ihm aber eine jede Berechtigung zu einer solchen »Richtigstellung« ab, weil es evident ist, dass er meine Versuche gar nicht wiederholt hat, sondern seine Kritik auf Grund ganz andersartiger Experimente ausübt. — V. Meyer hat ebensowenig seine Jodosobenzoësäure als mein Jodosobenzol mit »wässriger« Jodkaliumlösung umgesetzt; derselbe ist vielmehr sofort zu der Titration der Jodosoverbindungen in »sauren« Jodkaliumlösungen übergegangen und hat diese mit den Titrirungen in neutralen »wässrigen« Lösungen verwechselt. Aus meinen Angaben geht mit Sicherheit hervor, dass ich unterscheide: 1. Umsetzungen von freien Jodosoverbindungen[1]) mit »wässrigen« Jodkaliumlösungen, 2. Umsetzungen von neutralen Jodososalzen[2]) mit »wässrigen« Jodkaliumlösungen und 3. Umsetzungen von Jodosoverbindungen in sauren Jodkaliumlösungen[3]).

Dass sich Neutralsalze des Jodosobenzols quantitativ mit wässrigen Jodkaliumlösungen umsetzen können, habe ich bereits im Jahre 1886 bewiesen, denn in jener Zeit habe ich bereits die von mir gewonnenen Jodidchloride titrirt, ohne die Jodkaliumlösungen anzusäuern[4]). Dass aber die Jodidchloride neutrale Jodososalze sind, darüber konnte keiner meiner Fachgenossen mehr im Zweifel sein, seitdem ich constatirt hatte, dass die Jodosoverbindungen mit Salzsäure in Jodidchloride übergehen[5]).

Der Effect angesäuerter Jodkaliumlösungen bei der Titration von Jodosoverbindungen ist jedem Chemiker sofort klar: unter diesen Bedingungen bilden die Jodosobasen Jodososalze, die sich zum Theil mit Jodkalium leicht umzusetzen vermögen; überdies machen die Säuren Jodwasserstoffsäure frei, die eine weit grössere reducirende Macht als das Jodkalium ausübt.

Wenn ich meine Jodoso- und Jodoverbindungen nicht gleich anfangs in saurer Lösung titrirt habe, so war der Grund dafür der, dass ich die mit Jodoso- und Jodobenzol ausgeführten Verbrennungen und Jodbestimmungen zunächst für ausreichend hielt, zu beweisen, dass diese Verbindungen existiren, und dieser Beweis lag mir selbstverständlich jener Zeit mehr am Herzen, als die Ausführung aller Einzelreactionen.

2. V. Meyer's[6]) Berichtigung meiner[7]) Angabe: »Bringt man Jodobenzol mit einer »wässrigen« 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« — fällt folgendermaassen aus: »Dieser auffallende

[1]) Diese Berichte 25, 3494. [2]) Diese Berichte 25, 3501.
[3]) Diese Berichte 26, 1308 u. 1310. [4]) Journ. f. prakt. Chem. 33, 154.
[5]) Diese Berichte 25, 3499. [6]) Diese Berichte 26, 1355.
[7]) Diese Berichte 25, 3501.

Gegensatz (zwischen Jodoso- und Jodobenzol) besteht indessen in Wirklichkeit nicht, vielmehr scheidet das Jodobenzol, seinem grösseren Sauerstoffgehalt entsprechend, genau doppelt so viel Jod aus als Jodosobenzol«.

V. Meyer ist indessen auch hier wieder in einem argen Irrthum befangen: Löst man vollständig reines Jodobenzol in Wasser auf und versetzt man darauf die abgekühlte Lösung mit einer Jodkaliumlösung, so tritt anfangs gar keine Gelbfärbung der Flüssigkeit ein, und selbst nach 15stündigem Stehen der Lösung ist dieselbe so gering, dass $^1/_{10}$ Cubikcentimeter einer $^1/_{10}$ Normallösung von unterschwefligsaurem Natron genügt, die Gelbfärbung für längere Zeit zu beseitigen.

Zu einer solchen »Richtigstellung« der von mir durch Versuche festgestellten Thatsachen konnte V. Meyer nur dadurch verleitet werden, dass ihm die weit grössere Beständigkeit der Jodoverbindungen als die der Jodosokörper unbekannt war, und weiter dadurch, dass er auch hier wiederum die Wirkung neutraler, wässriger Jodkaliumlösungen mit der angesäuerter Lösungen verwechselte. — Das Verhalten der Salzsäure zum Jodobenzol habe ich in meiner vorletzten Abhandlung[1]) über Jodoverbindungen klargelegt; wenn schon diese sonst so beständige Säure im Stande ist, das Jodobenzol momentan zum Jodosobenzol zu reduciren, so konnte ich mich selbstverständlich nicht wundern, dass die Jodwasserstoffsäure eine noch grössere reducirende Macht auf dieses Dioxyd ausübt.

Auf die Bemerkung V. Meyer's: »Die Angaben Willgerodt's bezüglich der Jodkaliumreactionen sind vielleicht, wenigstens theilweise, dadurch zu erklären« etc. etc. erwidere ich, dass meine Angaben so bestimmt sind, dass sie jeden Zweifel ausschliessen.

Es ist somit eine unumstössliche Thatsache, dass Jodosobasen und Jodoverbindungen in wässrigen und sauren Jodkaliumlösungen verschieden reagiren.

3. Dass beim Uebergang des Jodosobenzols in Jodobenzol der Sauerstoff der Luft keinen oxydirenden Einfluss auf jene Base ausübt, dass vielmehr der eine Theil des Jodosobenzols den anderen oxydirt, habe ich bereits veröffentlicht[2]). Diese Umsetzung des Jodosobenzols konnte mir im Laufe meiner Arbeiten nicht entgehen, und ich hatte dieselbe schon längst vor der Publication meiner quantitativen Versuche qualitativ in der Weise festgestellt, dass ich vollkommen mit Chloroform ausgezogenes Jodosobenzol in einer Retorte mit Wasser kochte: in eine vorgelegte U-Röhre destillirte dabei Jodbenzol über. Mit der Veröffentlichung dieses Befundes glaubte ich mich nicht beeilen zu müssen, da ich nicht bekannt gegeben hatte, dass ich meine

[1]) Diese Berichte 26, 1310. [2]) Diese Berichte 26, 1307.

Untersuchungen mit dem Jodosobenzol für abgeschlossen hielt. — So sehr ich mich gefreut haben würde, wenn V. Meyer mit seiner Jodosobenzoësäure analoge Umsetzungen erzielt hätte, wie ich sie mit dem Jodosobenzol erhalten habe, so sehr musste es mich frappiren, dass derselbe statt seiner Verbindung die meinige studirte, während ich es unterliess, die Jodoso- und Jodotoluole zu oxydiren, um sein Arbeitsgebiet nicht zu betreten. — Alle von mir aufgefundenen Eigenschaften des Jodoso- und Jodobenzols stehen nun mit den von V. Meyer kundgegebenen Eigenschaften der Jodoso- und Jodobenzoësäure im besten Einklange. — Der Zersetzungspunkt der Jodosobenzoësäure wurde zuerst bei 209°, dann bei 211, später bei 226° und endlich bei 231° und 233° beobachtet[1]). Der Zersetzungspunkt der Jodosobenzoësäure erhöht sich durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, er erhöht sich beim Behandeln der Jodosobenzoësäure mit einer Lösung von übermangansaurem Kali und endlich durch Kochen der Säure mit Natronlauge und fällt schliesslich mit dem Explosionspunkt der Jodobenzoësäure zusammen. Sowohl diese Erscheinungen, sowie die verschiedene Löslichkeit der sich verschieden zersetzenden Säuren, die Entstehung der Jodbenzoësäure beim Kochen der Jodosobenzoësäure mit Natronlauge, sowie endlich die Erzeugung der Jodobenzoësäure durch Kochen mit übermangansaurem Kali unter gewissen Bedingungen, scheinen alle nur darauf hinzuweisen, dass die Jodosobenzoësäure bei den erwähnten Arbeiten in Jodobenzoësäure und Jodbenzoësäure übergeführt wird.

Das jodosobenzoësaure Natrium hat die Formel $C_6H_4(JO)CO_2Na$; in demselben functionirt die Jodosogruppe frei, sie ist nicht mit dem Carboxyl verkettet; wenn sich ein solches Salz beim längeren Kochen mit Natronlauge nicht in die Salze der Jodo- und Jodbenzoësäure umsetzen würde, so würde sich dasselbe hinsichtlich seiner Umsetzungsfähigkeit von allen mir bis jetzt bekannt gewordenen Jodosoverbindungen unterscheiden. Es ist indessen meine Ueberzeugung, dass wenn V. Meyer seine bei 231 und 233° sich zersetzenden Jodosobenzoësäuren ein oder mehrere Male aus Eisessig umkrystallisirt, dass sie alsdann gegen 235° mit starkem Knall explodiren werden; es ist meine Ueberzeugung, dass dieselben also bereits unreine Jodobenzoësäuren sind.

4. Mit meiner Entdeckung, dass sich das Jodosobenzol schon bei einer Temperatur von 90—100° ohne den Einfluss der Luft in Jodobenzol überführen lässt, ist gleichzeitig festgestellt, dass die Umsetzungstemperatur dieser Base gegen oder unter 95° liegen muss, und gerade diese Unbeständigkeit harmonirt mit der Umsetzung anderer von mir dargestellter Jodosoverbindungen. Augenblicklich lässt sich schon

[1]) Diese Berichte 26, 1357 u. 1363.

die Regel aufstellen: Die Umsetzungen oder auch die Zersetzungen der Jodosobasen vollziehen sich bei nicht hohen Temperaturen. — Dass V. Meyer öfters schon bei 94—95° Explosionen erhielt, wenn er Jodosobenzol trocken mit Kohlensäure erhitzte, nimmt mich aus dem Grunde nicht wunder, weil das Jodosobenzol ein basisches, die Kohlensäure ein saures Anhydrid ist; Stickstoff wäre bei den Meyerschen Versuchen angezeigter gewesen, um den Sauerstoff der Luft von der Reaction auszuschliefsen.

Bei der Darstellung des Jodobenzols nach meiner ersten Methode durch Erhitzen des Jodosobenzols auf Uhrgläsern im Trockenschranke bei einer Temperatur von 90—100° habe ich niemals Explosion erhalten; das Jodosobenzol explodirte bei mir auch dann nicht, wenn ich es trocken in Reagenscylindern, die in Wasser eingesenkt wurden, erhitzte.

Nachdem das Wasser 1/4 Stunde gekocht hatte, war die gelbliche Farbe des Jodosobenzols verschwunden und es war nach dieser Zeit vollständige Umsetzung eingetreten.

5. Auch meine Darstellungsweise des Jodosobenzols hat V. Meyer verbessern wollen; derselbe lässt zu diesem Zwecke das Phenyljodidchlorid »mehrere Stunden« mit Natronlauge verreiben. Nach meiner Vorschrift der Darstellung des Jodobenzols wird das Phenyljodidchlorid fein gepulvert, mit verdünnter Natronlauge übergossen und darauf von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt; geschieht dies, so stellen sich durchaus keine störenden Einflüsse ein und man hat nicht nöthig — wie dies nach Meyer's Verfahren der Fall ist — mindestens eine ganze Stunde lang das fertige Jodosobenzol zu verreiben.

II. Ueber isomere Nitrojodoso- und Nitrojodobenzole.

a) *m*-Nitroverbindungen.

Ueber *m*-Nitrojodoso- und *m*-Nitrojodobenzol habe ich im vorletzten Hefte dieser Berichte, S. 1312 und 1313, Mittheilungen gemacht; ich habe denselben nur noch hinzuzufügen, dass das *m*-Nitrojodosobenzol, wie die übrigen isomeren Verbindungen, schon bei niederer Temperatur umgesetzt wird, und dass es dessen Umsetzungsproducte sind, die bei 190—195° eine vollständigere Zersetzung erfahren. Dass die Zersetzung nicht mit Explosion bei 215° von statten geht, rührt von der Verunreinigung des entstandenen *m*-Nitrojodobenzols her.

b) *p*-Nitroverbindungen.

1. Das *p*-Nitrojodosobenzol hatte ich ebenfalls früher[1]) schon dargestellt; um dasselbe genauer studiren und in die *p*-Nitro-

[1]) Diese Berichte 26, 362.

jodoverbindung überführen zu können, wurde es von mir nochmals in der vorgeschriebenen Weise erzeugt und nach dem Trocknen an der Luft durch Ausziehen mit Chloroform gereinigt. Das so erhaltene Präparat explodirte bei 82—83° ohne Knall. Die geringe Verschiedenheit der Zersetzungspunkte meines früheren und des jetzigen Präparates hängt mit dem verschiedenen Grade der Reinheit zusammen.

Erhitzt man die bei 82—83° explodirte Masse auf eine höhere Temperatur, so schmilzt der eine Theil derselben gegen 170°, es ist dies das entstandene *p*-Nitrojodbenzol, das beim Erkalten des Schmelzpunktröhrchens krystallisirt; ein anderer Theil dagegen bleibt fest und unzersetzt bei 235°; derselbe löst sich nicht in kochendem Benzol, wohl aber mit Leichtigkeit in kaltem Wasser: es scheint mir diese Verbindung Jodsäureanhydrid zu sein.

Beim Titriren des zuletzt dargestellten *p*-Nitrojodobenzols wurden 5.7 statt 6.0 pCt. Sauerstoff gefunden.

Bei der Behandlung des *p*-Nitrojodosobenzols mit Eisessig geht es schon in der Kälte in das Acetat über; nimmt man wenig Eisessig, so fällt letzteres sofort mit weissgelber Farbe aus. Ein Chromat habe ich bei der jetzt herrschenden Sommerwärme von *p*-Nitrojodosobenzol nicht erhalten können. Tröpfelt man eine Acetatlösung in eine Eisessigchromsäurelösung ein, so entsteht ein weissgelber Niederschlag, der sich aber sofort wieder auflöst. Lässt man eine solche Lösung auf einem Uhrglas verdunsten, so wird *p*-Nitrojodbenzol ausgeschieden.

2. *p*-Nitrojodobenzol, $C_6H_4(NO_2)(JO_2)$.

Kocht man *p*-Nitrojodosobenzol mit Wasser, so setzt es sich unter Bildung von *p*-Nitrojodo- und *p*-Nitrojodbenzol um; es scheint mir indessen so, als ob sich beim Erhitzen des Ausgangsmaterials Sauerstoff entwickelt, und dass sich aus diesem Grunde weit mehr *p*-Nitrojodbenzol als *p*-Nitrojodobenzol bildet, wovon nur wenig erhalten wurde. Um das *p*-Nitrojodobenzol zu gewinnen, filtrire man die kochend heisse wässrige, gelb erscheinende Lösung durch ein mit Wasser angenässtes Filter und befreie es so von dem grössten Theile des *p*-Nitrojodbenzols; nach dem Erkalten der Lösung entsteht nur eine geringe Ausscheidung; man filtrire auch diese ab und dampfe das so erhaltene Filtrat zunächst bis zur Hälfte auf einem Wasserbade ein. Lässt man diese concentrirte Lösung erkalten, so krystallisirt ein grosser Theil des *p*-Nitrojodobenzols in rundlichen Krystallkörnchen aus, die in kochendem Eisessig zu lösen und umzukrystallisiren sind. Das *p*-Nitrojodobenzol ist sehr schwer in Eisessig löslich; es krystallisirt aus demselben in kleinen durchsichtigen, farblosen sechsseitigen Täfelchen, die für gewöhnlich weiss erscheinen. Die anfänglich aus Wasser gewonnenen rundlichen Körnchen explo-

diren bei 210°, das reine *p*-Nitrojodobenzol dagegen bei 212—213°. Beim Titriren dieser Verbindung werden 11.5 statt 11.39 pCt. Sauerstoff gefunden.

c) *o*-Nitroverbindungen.

1. *o*-Nitrophenyljodidchlorid, $C_6H_4(NO_2)JCl_2$.

Das *o*-Nitrophenyljodidchlorid wird wie alle anderen Verbindungen dieser Art dargestellt; es ist indessen zu bemerken, dass aus den durch Kältemischungen gekühlten Chloroformlösungen beim Einleiten des Chlors nicht nur Jodichlorid, sondern auch *o*-Nitrojodbenzol ausfällt. Um das Jodidchlorid rein zu erhalten, muss man deshalb das zuerst erhaltene Product pulvern, mit nicht zu wenig Chloroform versetzen und nochmals chloriren.

Das *o*-Nitrophenyljodidchlorid ist eine sehr schöne gelbe Krystallmasse, die sich gegen 96° unter heftiger Gasentwicklung zersetzt. Diese Verbindung konnte nicht unzersetzt umkrystallisirt werden: aus Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol und Eisessig wurde bei dieser Operation *o*-Nitrojodbenzol zurückerhalten; das Chlor entwich also beim Lösen dieses Jodidchlorides. Beim Titriren eines in obiger Weise beschriebenen Präparates wurden 21.3 statt 22.19 pCt. Chlor gefunden.

2. *o*-Nitrojodosobenzol, $C_6H_4(NO_2)(JO)$.

Auch die Darstellung dieser Verbindung ist die gewöhnliche; es darf indessen nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass die Umsetzung eines fein gepulverten *o*-Nitrophenyljodidchlorides sehr rasch von statten geht; es unterscheidet sich hierdurch die *o*-Verbindung von der *p*-Verbindung, die weit langsamer reagirt. — Das *o*-Nitrojodosobenzol ist prachtvoll orangefarbig; um es vollkommen rein zu erhalten, muss die an der Luft getrocknete Masse mit Chloroform ausgezogen werden. Erhitzt man das *o*-Nitrojodosobenzol in einem Schmelzpunktröhrchen im Oelbade etc., um seinen Umsetzungspunkt zu finden, so gewahrt man, dass derselbe in der Nähe von 100° liegt; je nachdem man mehr oder weniger Substanz verwendet oder langsamer oder rascher erhitzt, findet ein Farbenwechsel bei 97—100°, 102—103° und 105—107° statt. Erhitzt man die durch Umsetzung entstandenen schwefelgelb erscheinenden Körper weiter, so schmelzen sie ohne Explosion bei 195—197°, krystallisirt man sie dagegen aus Alkohol um, so explodiren die erhaltenen Krystalle etwas über 200°; es ist zweifellos, dass in denselben unreines *o*-Nitrojodobenzol vorliegt. Erhitzt man eine grössere Menge (½ g) von *p*-Nitrojodosobenzol in einem Reagensglas, das in ein Oelbad eingesenkt ist, rasch auf 115—120°, so explodirt die Masse mit Geräusch und das Reagensrohr ist innerhalb von unten bis oben mit röthlich gefärbten Oeltröpfchen bedeckt; mit Benzol liess sich diese Substanz, die jedenfalls zum grossen Theil geschmolzenes *o*-Nitrojodbenzol repräsentirt, mit

Leichtigkeit aufnehmen, und es hinterblieb alsdann eine weissgelbe Masse, die sich leicht in Wasser löste: ich spreche dieselbe für Jodsäure an. — Diese Versuche zeigen uns den Weg der Darstellung der Jodo- aus den Jodosoverbindungen durch Erhitzen genau an; geschieht das Erwärmen der letzteren zu rasch und bei zu hohen Temperaturen, so giebt es unter Umständen (nämlich dann, wenn die Jodosoverbindung einen Explosionspunkt hat) schlechte oder überhaupt keine Ausbeuten an Jodokörpern. — Das *o*-Nitrojodosobenzol löst sich etwas in Chloroform auf und krystallisirt daraus in kleinen orangefarbigen Prismen, in Aether und Petroläther dagegen ist es fast unlöslich; aus Alkohol ist die Verbindung nicht unzersetzt umzukrystallisiren. Beim Titriren des *o*-Nitrojodosobenzols wurden 5.77 statt 6.0 pCt. Sauerstoff gefunden.

3. Essigsaures *o*-Nitrojodosobenzol, $C_6H_4(NO_2).J(O_2C_2H_3)_2$.

o-Nitrojodosobenzol löst sich mit Leichtigkeit in Eisessig unter Bildung eines Acetates auf, letzteres scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in compacten Krystallen an den Wandungen des Gefässes aus. Das *o*-Nitrophenyljodacetat ist durchsichtig, fast farblos und zersetzt sich bei 145° C. unter starkem Aufschäumen; steht dasselbe an der Luft, so zersetzt es sich und scheidet orangefarbiges *o*-Nitrojodosobenzol aus.

Bei der Titration dieser Verbindung wurden 4.48 statt 4.36 pCt. Sauerstoff gefunden.

4. Ein Chromat des *o*-Nitrojodosobenzols lässt sich erhalten; es kann indessen bei Sommertemperaturen mit demselben nicht gearbeitet werden.

5. *o*-Nitrojodobenzol, $C_6H_4(NO_2)(JO_2)$.

Die Darstellung des *o*-Nitrojodobenzols ist der der isomeren *p*-Verbindung ähnlich; nachdem man das *o*-Nitrojodobenzol mit Wasser gekocht hat, filtrire man von dem geschmolzenen nicht überdestillirten *o*-Nitrojodbenzol ab. Aus dem erkaltenden Filtrat fällt nicht *o*-Nitrojodobenzol, sondern *o*-Nitrojodbenzol aus, das bei 49—50° schmilzt.

Erst wenn man das Filtrat sehr stark einengt, scheidet sich der grösste Theil der Jodoverbindung aus; zu völliger Reinigung derselben ist ein Umkrystallisiren aus Eisessig unerlässlich. Das *o*-Nitrojodobenzol krystallisirt in dünnen, durchsichtigen, schwach gelblich gefärbten Täfelchen; es explodirt heftig mit starkem Knall gegen 210°. Diese Substanz ist schwer löslich in Eisessig, Wasser und Alkohol und fast unlöslich in Aether, Petroläther und Benzol.

Beim Titriren des *o*-Nitrojodobenzols wurden 11.36 statt 11.39 pCt. Sauerstoff gefunden.

Freiburg i./B., im Juni 1893.

348. Adolfo Ferratini: Ueber die Verwandlung der Indole in Chinoline.

(Mitgetheilt von G. Ciamician[1]).)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli von Hrn. E. Fischer.)

Vor einigen Jahren haben bekanntlich E. Fischer und Steche[2]) gezeigt, dass die Indole sich durch Methylirung in Basen verwandeln, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Hydrochinoline besitzen. E. Fischer und J. Meyer[3]) haben dann weiter gleichzeitig mit mir und Zatti[4]) erkannt, dass, gleichgültig ob man vom Indol oder von methylirten Indolen ausgeht, immer eine und dieselbe trimethylirte Base entsteht, welcher die Formel eines Trimethyldihydrochinolins, $C_6H_4C_3(CH_3)_2H_2NCH_3$, zukommt.

Dieser Körper addirt leicht zwei Wasserstoffatome und giebt dabei eine Tetrahydrobase, deren Jodmethylat, $C_6H_4C_3(CH_3)_2H_4NCH_3 . CH_3J$, weder mit dem Jodmethylat des $\alpha\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolins, noch mit jenem des $\beta\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolins identisch ist. E. Fischer und J. Meyer haben ferner mit Recht hervorgehoben, dass die Bildung eines $\alpha\beta$-Dimethyldihydrochinolins aus den Indolen von vornherein so unwahrscheinlich erscheine, dass diese letzte Möglichkeit kaum in Betracht gezogen werden kann. Ich habe zum Ueberfluss das $\alpha\beta$-Dimethylchinolin aus Tiglinaldehyd wirklich dargestellt und gefunden, dass die daraus entstehende, bei 254—255° siedende Tetrahydrobase mit Jodmethyl ein bei 146—147° schmelzendes Jodmethylat liefert, während das Jodmethylat der hydrirten Indolbase bei 250—251° ohne zu schmelzen sich verflüchtigt. Ich fand ausserdem, dass das $\alpha\beta$-Dimethyltetrahydrochinolin mit salpetriger Säure eine bei 111° schmelzende Nitronitrosoverbindung liefert, die ebenfalls von dem gleich zusammengesetzten Nitrosamin, das ich im vorigen Jahre aus der Indolbase erhielt, verschieden ist.

Aus diesen Thatsachen geht somit hervor, dass keines der möglichen in dem Pyridinring substituirten stellungsisomeren Dimethyltetrahydrochinoline mit dem aus den Indolen stammenden Alkaloïd in Uebereinstimmung gebracht werden konnte. Dass aber letzteres ein hydrirtes Chinolinderivat darstellte, war sowohl durch die grundlegenden Beobachtungen E. Fischer's als auch durch die meinigen mehr als wahrscheinlich gemacht. Ich habe nämlich in den letzten Jahren, zum Theil in Gemeinschaft mit Zatti[5]) gezeigt, dass alle

[1]) Das weitere Studium der bei der Methylirung der Indole entstehenden Basen hat vor ca. 3 Jahren Hr. Prof. E. Fischer mir freundlichst überlassen und nehme ich gerne hier Gelegenheit, ihm dafür meinen Dank auszusprechen. G. Ciamician.

[2]) Ann. d. Chem. 242, 353. [3]) Diese Berichte 23, 2628.

[4]) Diese Berichte 23, 2302. [5]) Gazz. chim. 21, 309.

charakteristischen Reactionen der Tetrahydrochinoline auch mit der aus den Indolen erhaltenen Base durchgeführt werden können.

Zur Feststellung der Constitution dieser interessanten Verbindung habe ich zunächst versucht, das aus den Indolen stammende Tetrahydrochinolin zu entmethyliren, um die entstehende secundäre Base weiter nach dem Verfahren von A. W. Hofmann, durch Destillation ihres Chlorhydrates über Zinkstaub, in ein bekanntes Chinolinderivat überzuführen. Wie aus dem vorliegenden kurzen Bericht über meine Arbeit, welche in der Gazzetta chimica demnächst ausführlicher beschrieben werden wird, zu ersehen ist, sind meine Bemühungen in der That erfolgreich gewesen.

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Zatti[1]) gefunden, dass sowohl aus der ursprünglichen wie auch aus der vollständig hydrirten Indolbase durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 230° Jodmethyl abgespalten und ein secundäres Chinolinderivat,

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_2H_4NH,$$

gebildet wird, welches ich durch ein krystallinisches, bei 154—155° schmelzendes Nitronitrosamin,

$$C_{11}H_{13}NO_2N . NO,$$

charakterisiren konnte. Bei Wiederholung dieser Versuche im grösseren Maassstabe erhielt ich heuer aus der hydrirten Indolbase ein schönes krystallinisches Jodhydrat, aus welchem ich gleich die reine secundäre Base abscheiden konnte. Letztere siedet bei 234—235° und giebt ein luftbeständiges salzsaures Salz, dessen Analyse mit der Formel

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_2H_4NH . HCl$$

übereinstimmt. Aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt schmilzt es bei 198—199°. Destillirt man es nun über Zinkstaub aus einer Verbrennungsröhre, so entweicht reichlich Wasserstoff und es sammelt sich in der Vorlage ein schweres, gelbliches Oel an, welches die gesuchte Chinolinbase enthält. Dasselbe löst sich jedoch nicht vollständig in Salzsäure, und der fäcalartig riechende feste Rückstand konnte alsbald als $\alpha\beta$-Dimethylindol erkannt werden. Dazu diente sowohl der Schmelzpunkt der gereinigten Verbindung, als auch jener seines charakteristischen Nitrosamins. In der salzsauren Lösung ist ausser dem Dimethylchinolin auch die unveränderte ursprüngliche secundäre Base enthalten, von welcher ersteres leicht durch Behandlung mit salpetriger Säure und darauffolgendes Ausäthern befreit wurde. Wird hierauf die rückständige wässrige Flüssigkeit mit Aetzkali im Dampfstrom destillirt, so entweicht ein rein chinolinartig riechendes Oel, welches auf dem Wege der Pikrinsäureverbindung gereinigt werden kann. Dasselbe siedet bei 263—266° und hat so-

[1]) Gazz. chim. 22, 417.

wohl die Zusammensetzung als auch, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, alle Eigenschaften des

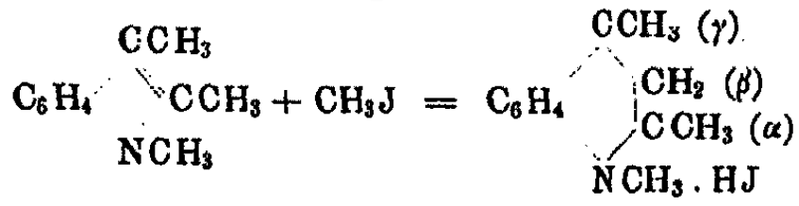
αγ-Dimethylchinolins.

Zur Feststellung der Identität habe ich das Beyer'sche Dimethylchinolin nach Combes aus Acetylaceton und Anilin dargestellt und seine vollkommene Uebereinstimmung mit dem aus den Indolen stammenden nachweisen können.

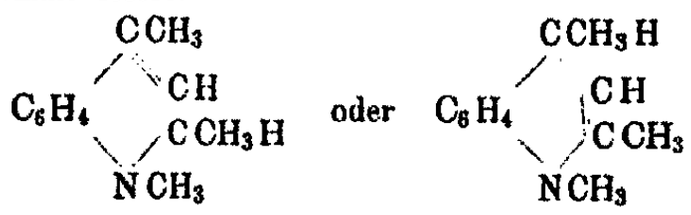
	αγ-Dimethylchinolin	
	aus Anilin und Acetylaceton (Beyer'sches)	aus den Indolen
Freie Base . .	Sdp. 264—266° bei 758 mm	Sdp. 263—266° bei 755 mm
Pikrat [1]) . . .	Schmp. 193.5°	Schmp. 193.5°
Jodmethylat [1]) .	» 252—253°	» 252—253°
Bichromat . . .	» 172°	» 172°

Schliesslich wurde noch durch den krystallographischen Vergleich der beiden Pikrate, den Hr. Prof. Negri in Genua auszuführen die grosse Güte gehabt hat, die Identität der auf verschiedenem Wege erhaltenen Basen erhärtet.

Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf die Indole erfolgt somit, nach vorhergehendem, vollständigem Ersatze aller disponiblen Pyrrolwasserstoffe durch Methyl, eine Umwandlung des Pyrrolringes in den Pyridinring, die den bisher bekannten derartigen Uebergängen sich vollkommen anschliesst. Jodmethyl reagirt in ähnlicher Weise wie Chloroform und Bromoform u. s. w., da auch bei der Methylirung der Indole anzunehmen ist, dass das fünfte Kohlenstoffatom, welches den Pyrrolring der Indole in den Pyridinring umwandelt, in diesem letzteren in die Metastellung (β) zum Stickstoff eintritt. Dieser Vorgang lässt sich durch die folgenden Formeln veranschaulichen:



wobei noch der Ort der doppelten Bindung in der Dihydrochinolinbase unbestimmt bleibt:



[1]) C. Beyer (diese Berichte 19, Ref. 345) fand für das Pikrat den Schmp. 190° und für das Jodmethylat den Schmp. 225—226°.

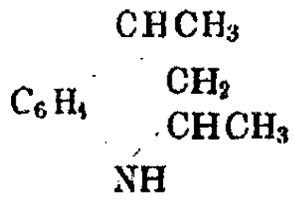
Die Bildung des $\alpha\beta$-Dimethylindols aus dem Tetrahydrodimethylchinolin bei der Destillation seines Chlorhydrates über Zinkstaub wäre dahin zu erklären, dass auch bei der umgekehrten Umwandlung wieder das in Metastellung befindliche Kohlenstoffatom aus dem Pyridinring abgespalten wird.

Das aus den Indolen entstehende Tetrahydro-$\alpha\gamma$-dimethylchinolin, wie auch die entsprechende methylirte Base und dessen Jodmethylat sind aber, wie dies schon aus den Untersuchungen von E. Fischer und J. Meyer[1]) hervorgeht, mit den betreffenden Derivaten des synthetischen Beyer'schen Dimethylchinolins nicht identisch. Ich habe das synthetische $\alpha\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolin, aus Anilin und Acetylaceton, noch einmal dargestellt und näher untersucht und kann die Verschiedenheit der beiden Tetrahydro-$\alpha\gamma$-dimethylchinoline nur bestätigen.

Aus der folgenden Zusammenstellung geht dies klar hervor.

	$\alpha\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolin	
	aus der Beyer'schen Base	aus der Indolbase
Freie Base, $C_{11}H_{14}NH$	Sdp. 254—256° bei 757 mm	Sdp. 234—235° bei 753 mm
Chlorhydrat	Schmp. 228—230°	Schmp. 198—199°
Chloroplatinat . . .	» 198—199°	Schmp. 192—195° unter Zersetzung
Jodmethylat, $C_{12}H_{17}N.CH_3J$ . .	» 215°[1])	Schmp. 250—251° verflüchtigt sich ohne zu schmelzen
Nitronitrosamin, $C_{11}H_{13}NO_2.N.NO$.	» 92—92.5°	Schmp. 154—155°

Wenn man für diese interessante und auffallende Thatsache nach einer Erklärung fragt, so kann die Ursache derselben wohl nur in einer geometrischen Isomerie gesucht werden. Das $\alpha\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolin enthält zwei verschiedene asymmetrische Kohlenstoffatome,



und kann deshalb diese Base in zwei verschiedenen optisch neutralen und vier activen Formen bestehen, auch wenn man von einer möglichen Stereoisomerie der Iminogruppe absieht[2]). Man könnte annehmen, dass bei der Entstehung der Dihydrochinolinbase aus dem Indolring durch Aufnahme der CH_2-Gruppe, die aus dem Jodmethyl stammt,

[1]) Diese Berichte 23, 2632.

[2]) siehe A. Ladenburg, diese Berichte 26, 854.

der Wasserstoff sich geometrisch anders anlagert, als bei der gewöhnlichen Hydrirung des $\alpha\gamma$-Dimethylchinolins.

Die Untersuchung der aus den Indolen entstehenden Basen wird, um alle diese Verhältnisse aufzuklären, im nächsten Studienjahre fortgesetzt, und wird auch die Methylirung der Pyrrole einem erneuten Studium unterzogen werden.

Bologna. Chem. Univers.-Laborat., Juni 1893.

349. A. Mahlke: Ueber die Messung von Temperaturen bis 550° mittels Quecksilberthermometer.

(Eingegangen am 3. Juli.)

In Berichten über chemische Untersuchungen findet sich öfters die Bemerkung, dass man die Temperaturmessung bei denselben nicht habe ausführen können, weil Quecksilberthermometer für diesen Zweck nicht mehr ausgereicht hätten. Da es sich hierbei vielfach um Temperaturen zwischen 300 und 500° handelt, so erscheint es zweckmässig, an dieser Stelle darauf aufmerksam zu machen, dass neuerdings Quecksilberthermometer im Handel zu haben sind, die bis 550° hinauf benutzt werden können.

Thermometer gewöhnlicher Construction, bei denen in der Capillare oberhalb des Quecksilbers sich ein Vacuum befindet, sind allerdings nur für Temperaturen bis etwa 300° brauchbar, weil das Quecksilber in ihnen ins Sieden geräth, wenn man sie noch höher erhitzt. Steht das Quecksilber in denselben aber unter Druck, so tritt das Sieden erst bei höherer Temperatur ein und die Grenze für die Gebrauchsfähigkeit der Instrumente kann auf diese Weise erweitert werden. So sind seit dem Jahre 1890 auf Anregung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Thermometer aus dem Jenaer Glase 16^{III} hergestellt[1]), die bis zur Erweichungstemperatur dieser Glasart, 450°, zuverlässige Angaben liefern. Dieselben wurden in der Weise hergestellt, dass der Raum in der Capillare oberhalb des Quecksilbers mit Stickstoff unter gewöhnlichem Atmosphärendruck gefüllt und die Grösse dieses Raumes genau so bemessen wurde, dass beim Erhitzen der Thermometer das emporsteigende Quecksilber den darüber befindlichen Stickstoff so weit comprimirte, um durch den so entstehenden Druck noch am Sieden verhindert zu werden. Diese Herstellungsweise reicht für Temperaturen bis zu 450° aus.

[1]) vgl. Wiebe, Ueber der Verwendung der Quecksilberthermometer in hohen Temperaturen, Zeitschrift für Instrumentenkunde 1890, S. 209.

Bei Anfertigung von Instrumenten für noch höhere Temperaturen muss man den Stickstoff unter einem grösseren als einfachem Atmosphärendruck einführen. Ein Verfahren zum Abschmelzen derartig unter hohem Druck gefüllter Thermometer ist von Hrn. Dr. Schott in Jena angegeben worden[1]). Anregung hierzu gab die Herstellung des Glases 59^{III} im glastechnischen Laboratorium zu Jena. Diese Glasart eignet sich ihrer geringen thermischen Nachwirkung wegen besonders zu thermometrischen Zwecken und besitzt überdies eine Erweichungstemperatur, die um 100^0 höher liegt als bei dem Glase 16^{III}. Es lassen sich also aus diesem Glase Thermometer anfertigen, die noch in Temperaturen bis zu 550^0 Verwendung finden können. In solchen besitzt jedoch das Quecksilber eine Spannung von mehr als 17 Atmosphären, sodass man genöthigt ist, den Raum in der Capillare oberhalb des Quecksilbers unter einem Druck von nahezu 20 Atmosphären mit einem gegen das Quecksilber indifferenten Gase zu füllen, um ein Sieden zu verhindern. Am einfachsten geschieht dies vermittelst flüssiger Kohlensäure, welche nicht nur ein passendes Gas ist, sondern zugleich auch den erforderlichen Druck in mehr als ausreichendem Maasse liefert[2]). Unter Benutzung dieses Hilfsmittels ist es möglich, derartige Thermometer unter Aufwendung von geringen Mitteln und deswegen zu einem verhältnissmässig billigen Preise herzustellen. Auf diese Weise wurden in der Reichsanstalt Instrumente hergestellt, die an Zuverlässigkeit ihrer Angaben gewöhnlichen Thermometern in keiner Weise nachstehenden, selbst wenn sie bis 550^0 erhitzt wurden. Erst bei Erhitzungen darüber hinaus bis gegen 560^0 wurden die Gefässe derselben so weich, dass sie durch den innern Druck erweitert und so ihre Nullpunkte um wesentliche Beträge erniedrigt wurden.

Beim Gebrauche solcher Thermometer in den höchsten für diese zulässigen Temperaturen stellt sich jedoch ein Uebelstand ein, welcher der Abhülfe bedarf. Man ist zum Zwecke der Ablesung genöthigt, einen Theil des Quecksilberfadens aus dem Temperaturbad herausragen zu lassen. Auch hat das Bad in der Regel nicht solche Ausdehnung, um diesen ganz in demselben unterbringen zu können. Der Faden besitzt also nicht dieselbe Temperatur wie das Gefäss des Thermometers, und dieser Umstand macht eine Correction der Angaben des Instrumentes nöthig, welche bei den in Frage kommenden Temperaturen bis zu 40^0 betragen kann. Die Verhältnisse, unter denen sich der herausragende Faden befindet, sind äusserst wechselnde,

---

[1]) vgl. Schott, Thermometerglas, Zeitschrift für Instrumentenkunde 1891, S. 330.

[2]) vgl. Mahlke, Verwendung der flüssigen Kohlensäure zur Herstellung hochgradiger Quecksilberthermometer, Zeitschrift für Instrumentenkunde 1892, S. 402.

sodass die für diese Correction aufgestellten Formeln nicht allgemein gültige Werthe liefern und auch nach Anwendung derselben noch Fehler bis zur Hälfte der gesammten Correction verbleiben können. Selbst wenn man diese dadurch zu bestimmen sucht, dass man in der Mitte des herausragenden Theiles des Quecksilberfadens ein Hilfsthermometer anbringt, verbleiben noch nennenswerthe Fehler, da erstens dieses nur ausnahmsweise die mittlere Temperatur desselben anzeigen wird und zweitens die Stelle, von der ab der Faden eine andere Temperatur als das Gefäss besitzt, selten genau bestimmt werden kann.

Beide Fehlerquellen vermeidet man bei Anwendung eines geeigneten Hülfsinstrumentes, dem man überdies eine solche Ausführung geben kann, dass an ihm die gesuchte Correction unmittelbar abzulesen ist[1]). Dasselbe besteht in einem Thermometer, welches aus zwei Capillaren, einer weiteren und einer engeren, zusammengesetzt ist. Die weitere bildet das Gefäss des Thermometers, so dass dieses einem gewöhnlichen Thermometer gleicht, bei dem das Gefäss zu einem Faden in die Länge gezogen ist. An der engeren ist die Scala anzubringen, neben welcher man eine Hülfsscala zum unmittelbaren Ablesen der gesuchten Correction auftragen kann.

Der Gebrauch dieses Instrumentes, welches als »Fadenthermometer« bezeichnet werden mag, gestaltet sich folgendermaassen: Man bringt dasselbe neben dem Thermometer an, sodass die Einschnürungsstelle, wo die weitere Capillare in die engere übergeht, sich etwas unterhalb der Kuppe am Faden des Thermometers befindet. Das Gefäss des Fadenthermometers muss so lang sein, dass sein unteres Ende alsdann noch bis in das Temperaturbad hineinreicht. Zeigt nun das Thermometer unter diesen Umständen die Temperatur T^1 an, das Fadenthermometer aber t^1, so ist die gesuchte Correction $(T^1 - t^1)\frac{r}{L}$, wo r die Länge vom Gefässe des Hülfsinstrumentes in Graden des Thermometers bedeutet und $L = n + T^1 - r$ ist, wenn $\frac{1}{n}\left(= \frac{1}{6080}\right)$ den relativen Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers im Glase 59^{III} bezeichnet.

Die Grösse $\frac{r}{L}$ ist innerhalb weiter Temperaturintervalle nahezu constant, sodass auch die gesuchte Correction nahezu proportional der Differenz $(T^1 - t^1)$ wird. Trägt man also die Grösse $\frac{L}{r}$ neben der Scala des Fadenthermometers, ausgedrückt in Graden desselben, vom Nullpunkt an fortlaufend auf und bezeichnet die Striche der Theilung

[1]) Vergl. Mahlke, Ueber ein Hülfsinstrument zur Bestimmung der Correction für den herausragenden Faden beim Thermometer, Zeitschr. f. Instr. 1893, 58.

fortlaufend mit den Ziffern 0, 1, 2 . . ., so ist die Correction in dieser direct ablesbar. Man hat nur in der Temperaturtheilung die Differenz $(T^1 - t^1)$ der Ablesungen beider Instrumente aufzusuchen, dann giebt der nebenstehende Werth der Hülfstheilung die gesuchte Grösse. Bei Benutzung eines solchen Hülfsinstrumentes gestaltet sich somit die Bestimmung der Correction für den herausragenden Faden zu einer überaus einfachen.

Charlottenburg, den 1. Juli 1893.

350. W. Lossen: Entgegnung.

(Eingegangen am 7. Juli.)

Im vorigen Jahre habe ich[1]) eine Arbeit von Alfred Werner »über Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure«[2]) kritisch besprochen. In seiner im neuesten Hefte dieser Berichte[3]) enthaltenen Fortsetzung seiner Arbeit sagt Werner, meine Kritik zwinge ihn, den in ihr vielleicht zum Ausdruck gelangenden Vorwurf, er hätte sich unberechtigter Weise in das Arbeitsgebiet hineingedrängt, zurückzuweisen.

»Die Arbeit« — so fährt Werner fort — »wurde ausgeführt, um die von Hantzsch und mir über die Natur der Isomeren Lossen's ausgesprochene Ansicht[4]) zu begründen; diese Verbindungen erschienen als geometrisch isomere Oxime und ihre Untersuchung war damals für unsere Theorie von actueller Wichtigkeit; ausserdem hatte W. Lossen auf eine Anfrage von Prof. Hantzsch brieflich mitgetheilt, dass uns das Arbeiten auf dem Gebiete freistehe, da wir, von neuen Gesichtspunkten ausgehend, zur Untersuchung dieser Verbindungen veranlasst wurden.«

Der Umstand, dass Werner meinen Briefwechsel mit Hantzsch in diesen Berichten erwähnt, veranlasst mich zu der folgenden Mittheilung.

Im Februar 1890, also kurz nachdem Hantzsch und Werner ihre Ansichten über die Benzhydroxamsäurederivate veröffentlicht hatten, erhielt ich einen Brief von Hantzsch, welcher den nämlichen Gegenstand berührte. Hantzsch schrieb a. a., es »ist mir« .... »der Gedanke gekommen, es sei wünschbar, die Isomerieverhältnisse der Hydroxamsäuren zu entwickeln, bereits auf Grund unserer Hypothese und nur mit Berücksichtigung der bereits vorhandenen Kenntnisse, um so mehr, als

[1]) Diese Berichte 25, 133. [2]) Diese Berichte 25, 27.
[3]) Diese Berichte 26, 1561. [4]) Diese Berichte 23, 21.

ich mich selbstverständlich von eigenen Versuchen in Ihrem Gebiete fernzuhalten habe.«

Ich denke, der Schlusssatz ist doch keine Anfrage, sondern eine gar nicht misszuverstehende Erklärung.

In meiner Antwort habe ich geschrieben, Hantzsch könne ja meine Versuche über die drei Tribenzhydroxylamine und andere triacylirte Hydroxylamine wiederholen, wenn ihm dies zur genaueren Erforschung dieser Verbindungen wünschenswerth erscheine. Aus dieser oder einer ähnlich lautenden Aeusserung mag Werner herauslesen, dass ihm »das Arbeiten auf dem Gebiete freistehe«; Hantzsch hat das keineswegs gethan. In seiner Antwort sagt er, er fühle keine besondere Lust zu einer wiederholten Untersuchung der triacylirten Hydroxylamine, und fährt dann folgendermaassen fort:

»Ueberhaupt denke ich vorläufig gar nicht daran, auf dem von Ihnen zwar nicht reservirten, aber doch ausschliesslich mit Erfolg bearbeiteten Gebiete mich einzudrängen; es könnte sich höchstens einmal um Prüfung irgend einer Frage im Sinne unserer Theorie handeln, und dann würde ich Ihnen selbstverständlich vorher meine Absichten in Form einer Anfrage mittheilen. Es giebt noch so viele andere Fragen, die durch diese Theorie der Beantwortung durch Versuche harren, und ich überlasse es gern Ihren Untersuchungen und Ihrer jedenfalls objectiveren Deutung und Kritik derselben, ob und wie weit unsere Anschauungen über Stereochemie bei den Hydroxamsäuren anerkannt werden.«

So Hantzsch in einem Briefe vom 24. Februar 1890, welcher unsere Correspondenz abschloss. Ohne dass die von Hantzsch als selbstverständlich bezeichnete Anfrage je an mich gerichtet worden ist, theilte Werner am 22. September 1891 auf der Naturforscherversammlung in Halle[1]) Versuche über Benzhydroxamsäurederivate mit, aus deren Ausdehnung hervorgeht, dass sie nicht gerade kurz vor dem 22. September 1891, also auch nicht lange nach dem 24. Februar 1890 angefangen worden sind.

Es ist überflüssig, dazu noch etwas zu bemerken.

Königsberg, 6. Juli 1893.

[1]) Verhandlungen etc., Abtheilungs-Sitzungen, 95.

351. H. Landolt: Untersuchungen über etwaige Aenderungen des Gesammtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper.

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 15. Mai d. J.]

(Auszug aus der in den Sitzungsberichten der Königl. preuss. Academie der Wissenschaften. Jahrg. 1893 S. 301, und in der Zeitschrift für physikalische Chemie, 12, 1 veröffentlichten vollständigen Abhandlung.)

Bekanntlich gilt die alte Prout'sche Hypothese, nach welcher die Atomgewichte aller Elemente ganze Vielfache desjenigen des Wasserstoffs sein sollen, durch die Arbeiten von Stas und Marignac, sowie durch manche neuere Atomgewichtsbestimmungen als vollständig widerlegt. Die Abweichungen von den nächstliegenden ganzen Zahlen sind oft sehr gross, wie bei Chlor (35.364), Brom (79.763), Jod (126.557), Silber (107.668), Platin (194.34), bei andern Elementen, wie Lithium (7.012), Kohlenstoff (11.973), Stickstoff (14.006), Natrium (22.995), Schwefel (31.983), Kalium (39.038) dagegen nur klein, aber selbst in den letzteren Fällen übersteigen die Differenzen stets die Versuchsfehler, indem letztere höchstens ± 0.004 betragen.

Dass somit die durch Analyse oder Synthese ermittelten Werthe für die Atomgewichte stets mit Decimalen behaftet sind, zu deren Streichung man nicht berechtigt ist, steht unzweifelhaft fest, aber es lässt sich die Frage aufwerfen, ob nicht Ursachen vorhanden sein könnten, welche die Abweichungen von ganzen Zahlen hervorbringen. Dieser Gedanke wurde schon im Jahre 1865 von Marignac[1]) ausgesprochen, und zwar hält Letzterer es nicht für unmöglich, »dass man Prout's Gesetz neben die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac stellen und die Existenz einer wesentlichen Ursache anerkennen könne, auf Grund deren alle Atomgewichte einfache Verhältnisse zeigen müssten, sowie ferner secundärer Ursachen, welche leichte Störungen in diese Verhältnisse bringen«.

Eine Vermuthung über die mögliche Art solcher störender Einflüsse ist ebenfalls bereits geäussert worden. Dieselbe stammt von Lothar Meyer[2]), welcher in seinen »Modernen Theorien der Chemie« sagt: »Es ist wohl denkbar, dass die Atome aller oder vieler Elemente doch der Hauptsache nach aus kleinern Elementartheilchen einer einzigen Urmaterie, vielleicht des Wasserstoffes, bestehen, dass aber ihre Gewichte darum nicht als genaue Vielfache von einander erscheinen, weil ausser den Theilchen dieser Urmaterie etwa noch grössere oder geringere Mengen der vielleicht nicht ganz gewichtslosen den Weltraum erfüllenden Materie, welche wir als Lichtäther zu bezeichnen pflegen, in die Zusammensetzung der Atome ein-

[1]) Ann. d. Chem. Suppl. Bd. 4, 206.

[2]) II. Aufl. (1872) S. 293. V. Aufl. (1884) S. 135.

gehen. Es ist das eine Hypothese, die nicht unzulässig erscheint und obwohl sie zur Zeit weder erwiesen noch widerlegt werden kann, doch in weiterer Ausführung vielleicht zukünftig lohnende Früchte zu tragen vermag, wenn sich auch für den Augenblick die Gewinnung solcher noch nicht erwarten lässt.«

Anstatt eine chemische Bindung des Aethers anzunehmen, hat man sich auch vorgestellt, dass die Atome von einer Schicht äusserst stark verdichtetem und dadurch wägbarem Aether umgeben seien. Diese Ansicht ist namentlich von dem Botaniker C. v. Nägeli in seiner Schrift[1]): »Kräfte und Gestaltungen im molecularen Gebiet« entwickelt worden. Die Urmaterie soll aus kleinsten Theilchen, sogenannten Ameren, bestehen, welche sich zu Gruppen von wesentlich verschiedener Grössenordnung zusammenballen. Anhäufungen einer ungeheuren, Billionen betragenden Zahl von Ameren bilden die Atome der chemischen Elemente. Agglomerationen von weit geringerer Dichtigkeit erscheinen als sogenannter Schweräther oder wägbarer Aether, welcher die Atome als Hülle umgiebt. Dieser geht in weiterer Entfernung von den Atomen über in den noch dünneren sogenannten Zwischenhülläther, der auch die Moleküle des Körpers umgiebt und den Durchgang des Lichtes vermittelt.[2]) Gruppen von wenigen Ameren oder vielleicht auch die letztern allein sind endlich der Leichtäther, welcher mit dem freien Lichtäther oder Weltäther identisch ist. — Macht man nun auf Grund dieser Nägeli'schen Anschauungen die zulässige Annahme, dass die Schwerätherhüllen der verschiedenen chemischen Atome ungleich dicht sein werden, so muss, wenn in dem Molekül einer Verbindung ein Element sich durch ein anderes ersetzt, an der eintretenden Gewichtsänderung auch die veränderte Menge des wägbaren Aethers Antheil haben. Somit könnte der Fall eintreten, dass bei sehr genauer Wägung das Gesammtgewicht zweier Körper vor und nach ihrer chemischen

[1]) Zuerst erschienen als Anhang zu C. v. Nägeli's Mechanisch-physiologischer Theorie der Abstammungslehre, 1884.

[2]) An die Wägbarkeit des in einem Körper vorkommenden, der Lichtschwingungen fähigen Aethers ist nicht zu denken. Seine Dichte D lässt sich bekanntlich aus der zuerst von Fresnel aufgestellten Beziehung $D = n^2 d$ ableiten, wobei n der Brechungsindex der Substanz und d die Dichtigkeit des Aethers im freien Raum bedeutet. Für letztere kann nach L. Graetz (Wied. Ann. 25, 165) angenähert der Werth 10^{-17}, bezogen auf Wasser = 1, genommen werden. Hiernach berechnet sich z. B. für Schwefelkohlenstoff mit dem mittlern Brechungsexponent n = 1.628 und dem specifischen Gewicht 1.263, dass der in einer Million Kubikmeter dieser Flüssigkeit befindliche Aether 0.027 mg wiegt, oder dass 50000 Millionen Kilogramme Schwefelkohlenstoff 1.3 mg Aether enthalten.

Umsetzung nicht völlig gleich gefunden wird, indem eine gewisse Menge ponderablen Aethers aus- oder eingetreten ist. Das Gleiche wäre möglich, wenn der Aether von den Atomen chemisch aufgenommen würde.

Eine andere Vermuthung, welche sich aufstellen liesse, wenn in der That solche Gewichtsdifferenzen nachweisbar wären, ist die, dass die Schwere nicht auf alle Substanzen mit völlig gleicher Intensität wirkt. Wie schon Bessel 1833 bemerkt hat, kann die Frage nicht absolut sicher entschieden werden, sondern nur mit einer Genauigkeit, welche von der zeitweiligen Präcision der Instrumente und Beobachtungsmethoden abhängt. Die mit verschiedenen Metallen sowie Mineralien angestellten Pendelversuche Bessels[1]) hatten ergeben, dass der fragliche Unterschied kleiner sein muss als $^1/_{60000}$ der gemessenen Grösse (Länge des Secundenpendels). Durch neuere von R. v. Eötvös[2]) mit Torsionswaagen angestellte Versuche ist diese Grenze indess viel weiter hinausgerückt worden. Dieselben zeigten, dass wenn überhaupt eine Differenz in der Schwere der Körper von gleicher Masse aber verschiedener Substanz vorhanden ist, diese zwischen Luft und Messing weniger als $^1/_{100000}$, und hinsichtlich Messing, Glas, Antimonit und Korkholz weniger als $^1/_{20000000}$ beträgt. Auf das Gewicht eines Kilogrammes bezogen, würde die erste Zahl dem Unterschiede von 10 mg, die zweite einem solchen von 0.05 mg entsprechen.

Greift man zur gewöhnlichen Waage und stellt Versuche in der Weise an, dass man Substanzen, welche in einem hermetisch geschlossenen Gefässe sich befinden, chemisch umwandelt, so müsste eine dabei beobachtete Gewichtsänderung von einer verschiedenen Wirkung der Schwere herrühren, wenn die Annahme gemacht wird, dass die Gesammtmasse der Stoffe vollständig gleich geblieben sei. Setzt man anderseits voraus, die Gravitation wirke auf alle Körper absolut übereinstimmend, so müsste der Gewichtsunterschied davon herrühren, dass die Masse zu- oder abgenommen hat. Dies liesse sich nur denken, wenn die oben erwähnte Vorstellung von der Existenz eines wägbaren Aethers adoptirt wird und man annimmt, derselbe könne durch die Wandung des Gefässes ein- oder austreten. Die letztere Erklärungsweise würde in den Fällen die wahrscheinlichere sein, wo die Versuche ergeben sollten, dass die Aenderung des Gewichtes mehr beträgt, als nach den genannten Erfahrungen einer

[1]) Bessel, Versuche über die Kraft, mit welcher die Erde Körper von verchiedener Beschaffenheit anzieht. — Schumacher's astronomische Nachrichten 10, 97. (1833).

[2]) R. v. Eötvös, Versuche über die Anziehung der Erde auf verschiedene Substanzen. Math. u. naturwissensch. Berichte aus Ungarn. 8, 65. (1891).

etwaigen Verschiedenheit in dem Einfluss der Schwere entsprechen kann.

Genaue experimentelle Prüfungen der Frage, wie nahe das Gewicht einer chemischen Verbindung mit der Summe der Gewichte ihrer Bestandtheile übereinstimmt, sind bereits von J. S. Stas und in neuester Zeit von D. Kreichgauer ausgeführt worden. Bei der directen Synthese der Jodsilbers hatte Stas [1]) bekanntlich stets einige Milligramme dieses Körpers weniger erhalten als der Summe des abgewogenen Silbers und Jods entsprach, und zwar betrug der Verlust $^1/_{20\,000}$ bis $^1/_{72\,000}$ der Gesammtmasse, im Mittel aus fünf Versuchen $^1/_{40\,000}$ oder 0.0025 pCt. Dasselbe zeigte sich bei den Synthesen des Bromsilbers [2]). Die Differenzen konnten indess sehr wahrscheinlich Folge der angewandten complicirten Operationen sein, indem das Silber in Silbersulfat, das Jod in Jodwasserstoffsäure übergeführt und der nach dem Vermischen der Lösungen entstandene Niederschlag von Jodsilber durch Decantation mit Wasser ausgewaschen wurde. Zwei weitere Versuche, welche Stas [3]) über die Zersetzung des Silberjodates (angew. ca. 98 und 157 g) in Jodsilber und Sauerstoff angestellt hatte, wobei der letztere von einer gewogenen Menge erhitzten Kupfers aufgenommen wurde, lieferten noch kleinere und zugleich entgegengesetzte Abweichungen, indem in dem einen Falle die Summe der Gewichte der Zersetzungsproducte 1.4 mg = 0.0014 pCt. mehr, in dem andern 2.0 mg = 0.0013 pCt. weniger betrug, als das Gewicht der ursprünglichen Substanz.

Mit Ausschluss aller durch chemische Operationen verursachten Fehler, nämlich unter Anwendung zugeschmolzener Glasgefässe, in denen zwei Substanzen erst getrennt und sodann nach ihrer chemischen Vereinigung gewogen wurden, sind die Versuche angestellt, welche D. Kreichgauer [4]) im Jahre 1891 veröffentlicht hat. Er wandte für jeden derselben zwei gleich beschickte Gefässe A und B an, deren Volumdifferenz zur Berechnung des Gewichtes der verdrängten Luft bestimmt worden war, und ermittelte den nur wenige Milligramme betragenden Gewichtsunterschied nach den Methoden der Präcisionswägung. Zwei Versuche, bei welchen Quecksilber mit Brom und mit Jod (Gesammtgewicht 160 und 170 g) verbunden wurde, liessen folgende höchst geringe Aenderungen jenes Unterschiedes erkennen:

[1]) Stas. Nouv. Recherches sur les lois des proportions chimiques. 1865. S. 152. Uebersetzung v. Aronstein S. 152.

[2]) Nouv. Rech. S. 171 — Aronstein S. 170.

[3]) Nouv. Rech. S. 189 u. 190 — Aronstein S. 196 u. 197.

[4]) D. Kreichgauer. Einige Versuche über die Schwere. Verh. d. physik. Gesellsch. zu Berlin. Sitzung vom 23. Jan. 1891. Jahrg X. No. 2. S. 13.

	Hg und Br	Hg und J
Vor der Vereinigung	9.310 mg	1.490 mg
Nach der Vereinigung in Gefäss A	9.334 »	1.467 »
» » » » » B	9.326 »	—

Kreichgauer zieht aus diesen Versuchen, zu welchen noch ein mit Natriumacetat (flüssig als übersättigte Lösung und erstarrt) angestellter hinzukommt, den Schluss, »dass bei den verwendeten Körpern eine Aenderung durch die Anziehung der Erde in Folge chemischer Kräfte unterhalb $^1/_{20000000}$ der ganzen Anziehung bleiben müsste.«

Veranlasst durch die anfangs erwähnten Vorstellungen hatte ich vor drei Jahren begonnen, mich ebenfalls mit der Prüfung der fraglichen Gewichtsänderungen zu beschäftigen, und zwar in erster Linie um zu entscheiden, ob, wenn solche sich überhaupt feststellen lassen, sie von einer derartigen Grösse sind, dass dadurch eine wesentliche Beeinflussung der Atomgewichte stattfindet. Es musste, wenn möglich, mit Bestimmtheit festgestellt werden, ob die Chemiker wirklich mit einem wägbaren Aether zu rechnen haben oder nicht. Die wenigen Versuche von Stas, welche zu jener Zeit allein vorlagen, gaben noch keine genügende Auskunft; es ging aus denselben nur hervor, dass man sich auf die Bestimmung sehr kleiner Gewichtsdifferenzen gefasst machen musste und ferner sichere Resultate nur zu erwarten sind, wenn man die chemischen Umsetzungen in zugeschmolzenen Glasgefässen vornimmt. Inzwischen erschienen die Untersuchungen Kreichgauer's, welche bereits auf diese Weise ausgeführt waren; aber dieselben konnten mich nicht hindern, die begonnene Arbeit fortzusetzen, da ich wesentlich andere Reactionen, und zwar auf nassem Wege verlaufende, in Anwendung zog. Dieselben waren folgende:

1. Umsatz von Silbersulfat und Ferrosulfat in Silber und Ferrisulfat. Es wurde schwefelsaures Silber und nicht salpetersaures aus dem Grunde angewandt, weil Stas das erstere zu Atomgewichtsbestimmungen des Silbers benutzt hatte und es sich darum handelte, eine etwa gefundene Gewichtsänderung zur Correction dieser Analysen zu verwenden.

2. Umsetzung von Jodsäure und Jodwasserstoff in Jod und Wasser.

3. Ueberführung von Jod in Jodnatrium mit Hülfe von Natriumsulfit.

Diese beiden letzteren Reactionen stehen annähernd in umgekehrtem Verhältniss zu einander, insofern bei der einen sich Jod in festem Zustande abscheidet, bei der andern dagegen verschwindet. Man konnte daher erwarten, dass die Gewichtsänderungen im entgegengesetzten Sinne auftreten werden.

4. Umsetzung von Chloralhydrat und Aetzkali in Chloroform und Kaliumformiat.

Hält man an der Vorstellung des wägbaren Aethers fest, so muss, wenn bei diesen Reactionen eine Zu- oder Abnahme des Gewichts eintritt, diese davon herrühren, dass die zwei neu gebildeten Substanzen einen andern Aethergehalt besitzen als die beiden ursprünglichen. Bleibt das Gewicht unverändert, so könnte dies allerdings davon herrühren, dass bei dem chemischen Umsatz nur eine andere Vertheilung des Aethers stattfindet und die Summe desselben in den vor und nach der Reaction vorhandenen Körpern die gleiche bleibt. Bei der grossen Verschiedenheit der betreffenden Substanzen ist jedoch dieser Fall wenig wahrscheinlich.

Angewandte Methoden.

Die beiden in der Ueberschrift bezeichneten Publicationen enthalten eine ausführliche Beschreibung der benutzten Apparate, des Wägungsverfahrens und sämmtlicher in Betracht kommenden Fehlerquellen. An dieser Stelle mögen folgende Andeutungen genügen.

Zur Aufnahme der Substanzen dienten ∩-förmige Glasgefässe mit etwa 18 cm langen und 5 cm weiten Schenkeln, welche oben ein seitliches Röhrchen zum Einfüllen besassen. Nachdem zuerst die äussere Glasoberfläche durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und heissem Wasser alkaliärmer und dadurch weniger hygroskopisch gemacht worden war, wurden für jeden Versuch zwei Apparate von nahe übereinstimmender Grösse ausgesucht, die Schenkel mit den Substanzen sowie den nöthigen Wassermengen beschickt und sodann die Einfüllröhrchen zugeschmolzen. Um bei den Wägungen die Correction für die verdrängte Luft umgehen zu können, bestimmte man das äussere Volum der beiden Gefässe auf hydrostatischem Wege und verfertigte zu dem kleineren sowie leichteren aus einer Glasröhre einen Zusatzkörper, welcher den Unterschied an Volum auf weniger als 0.05 cm und denjenigen an Gewicht auf einige Milligramme ausglich.

Nunmehr wurde durch Präcisionswägung die Gewichtsdifferenz der beiden Apparate A und B bestimmt, und zwar I. im ursprünglichen Zustande, II. nach Vornahme der Reaction in A, und III. in B. Ergab sich zwischen den Wägungen I und II eine Abnahme der Differenz A—B, so musste zwischen II und III eine Zunahme eintreten; jeder Versuch war somit ein doppelter. Bei der Ausführung der Reaction liess man die Flüssigkeit aus dem einen Schenkel portionenweise in den anderen überfliessen, um jede stärkere Erwärmung zu vermeiden. Zu den Gewichtsbestimmungen dienten zwei für Belastungen bis zu 2 kg construirte, mit Spiegelablesung versehene Waagen von P. Stückrath in Berlin und A. Rueprecht

in Wien, und es wurde dabei stets das Gauss'sche Wägungsverfahren mit zweimaligem Umtausch der Belastungen und viermaliger Empfindlichkeitsbestimmung befolgt. Jede Wägung ist 3 bis 15 mal, und zwar an verschiedenen Tagen unter sehr abweichenden Temperatur- und Luftdichteverhältnissen wiederholt worden. Aus den zahlreichen Beobachtungen ergab sich, dass bei jeder Wägungsreihe betrug:

1. Die grösste Differenz zwischen zwei Einzelwägungen: 0.021 bis 0.094 mg.

2. Der wahrscheinliche Fehler der aus einer Wägungsreihe abgeleiteten Gewichtsbestimmung: ± 0.002 bis 0.011 mg.

Die Untersuchung der möglicherweise ins Spiel kommenden Fehlerquellen zeigte, dass die Abweichungen zwischen den einzelnen Wägungen wohl hauptsächlich von ungleicher Temperatur der beiden Balkenarme der Waage herrührten, wogegen verschiedene mit den Apparaten vorgenommene Manipulationen, wie vorangegangene Erwärmung auf 30—40°, Abwischen mit einem Tuche, sowie wiederholtes, nicht völlig gleiches Aufsetzen auf die Waageschalen von keinem wesentlichen Einflusse waren. Dagegen trat bei der Ausführung von 32 Wägungsreihen 5 mal der gefährliche Umstand auf, dass die Gewichtsdifferenz zwischen zwei Apparaten, welche längere Zeit nur um hundertstel Milligramme geschwankt hatte, plötzlich eine Aenderung um 0.1 selbst 0.2 mg erlitt, deren Ursache in der Waage selbst, möglicherweise in einer sprungweisen Verstellung der Pfannen der Gehänge gegen die Endschneiden liegen musste. Solche gestörte Wägungsreihen wurden selbstverständlich verworfen.

Die beiden ausführlichen Abhandlungen enthalten das Beobachtungsmaterial in vollem Detail, und zwar in Bezug auf die oben erwähnten 5 Reactionen. An dieselben schliesst sich noch ein weiterer Versuch an, welcher bezweckte zu prüfen, ob möglicherweise ein Zusammenhang besteht zwischen den bei den chemischen Umsetzungen gefundenen Zu- oder Abnahmen des Gewichtes und den Aenderungen, welche gleichzeitig die mittlere Dichte der gesammten Reactionsmasse erfährt. Solche Dichteänderungen treten auch schon beim Lösungsprocess fester Körper auf, so z. B. von Chloralhydrat in Wasser, wo sich eine starke Abnahme zeigt. In den einen Schenkel eines Apparates wurden 312 g gepulvertes Chloralhydrat (spec. Gew. 1.9093), in den anderen 104 g Wasser gebracht, wonach die mittlere Dichte des Inhaltes 1.5557 betragen musste. Nach dem Lösen besass die Flüssigkeit des spec. Gew. 1.4787, es tritt also dabei eine Verminderung der Dichte um 0.0770 oder 4.95 pCt. ein. Die zwei vorgerichteten Apparate zeigten nun vor dem Lösungsprocess der Gewichtsdifferenz 5.711 mg, und

nachher 5.708 mg; die geringe Verschiedenheit liegt innerhalb der Wägungsfehler.

Somit können die bei den chemischen Reactionen beobachteten Ab- und Zunahmen des Gewichtes nicht von blossen Dichteänderungen der Körper herrühren. Dieses Resultat ist auch in Bezug auf die bekannten Aetherstosstheorien der Schwere von Interesse. Nach denselben müsste, wenn die Dichtigkeit einer Masse sich ändert, deren gravitirende Wirkung hierdurch beeinflusst werden. Diese Frage ist bis jetzt experimentell nicht entschieden, der obige Versuch spricht gegen jene Hypothesen.

Resultate.

Die folgende Tabelle enthält zunächst eine Zusammenstellung der erhaltenen Versuchszahlen:

		I	II	III	IV	V
Reaction	Versuch	Gewicht des Apparates	Gewicht der Reactions-Masse	Beobachtete Gewichts-Aenderung	Wahrscheinl. Fehler der Wägungen	Gewichts-Aenderung für 100 g React.-Masse
		g	g	mg	mg	mg
Silbersulfat und Eisenvitriol	Ia	922	114.2	— 0.167	± 0.014	— 0.146
	Ib	»	»	— 0.131	± 0.020	— 0.115
	II	927	171.3	— 0.130	± 0.012	— 0.076
Jodsäure und Jodwasserstoff	Ia	721	127.6	— 0.047	± 0.015	— 0.037
	Ib	»	«	— 0.114	± 0.009	— 0.089
	IIa	757	157.2	— 0.103	± 0.009	— 0.066
	IIb	»	»	— 0.102	± 0.011	— 0.065
	IIIa	987	314.5	— 0.177	± 0.008	— 0.056
	IIIb	»	»	— 0.011	± 0.009	— 0.003
Jod und Natriumsulfit	Ia	919	157.0	+ 0.105	± 0.006	+ 0.067
	Ib	»	»	— 0.031	± 0.012	— 0.020
	IIa	914	192.0	+ 0.002	± 0.014	+ 0.001
	IIb	»	»	— 0.127	± 0.012	— 0.066
Chloralhydrat und Aetzkali	a	670	201.0	+ 0.012	± 0.016	+ 0.006
	b	»	»	+ 0.007	—	+ 0.003
Chloralhydrat u. Wasser		699	416	— 0.003	± 0.009	—

Aus dieser Tabelle lassen sich nachstehende Ergebnisse ableiten:

1. Die Reaction zwischen Silbersulfat und Eisenvitriol hat bei allen drei Versuchen eine Gewichtsabnahme von 0.130 bis 0.167 mg ergeben, welche den wahrscheinlichen Fehler der Wägungen um das 6 bis 12fache übersteigt. Trotzdem kann das Auftreten einer solchen Gewichtsänderung noch keineswegs als sicher festgestellt erachtet

werden, denn es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass vielleicht in jedem dieser drei Fälle eine der früher erwähnten plötzlichen Versetzungen der Waage bei dem Herausnehmen des Apparates stattgefunden hat. Wie ferner die bei Jod und Natriumsulfit Vers. Ia und IIb (Col. III) beobachteten Gewichtsänderungen von + 0.105 mg und — 0.127 mg zeigen, kann der bei einem Versuch auftretende Gesammtfehler bis über 0.1 mg hinausgehen. Endlich ist noch der Umstand verdächtig, dass die bei der Abscheidung von Silber stattgefundenen Gewichtsabnahmen sich nach Col. V nicht proportional den angewandten Reactionsmassen erweisen. Aus diesen Gründen wären noch mehrfache Wiederholungen des Versuches nöthig, um die Frage mit Sicherheit zu entscheiden.

Ein bestimmtes Resultat kann indessen schon jetzt aus diesen Beobachtungen gezogen werden: Nimmt man die erhaltene Gewichtsabnahme als wirklich stattfindend an, so lässt sich prüfen, ob dieselbe auf das Atomgewicht des Silbers einen solchen Einfluss ausübt, dass dadurch dessen Abweichung von einer ganzen Zahl erklärlich wird. Wie bekannt hat Stas eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen des Silbers mittels Reduction von Silbersulfat durch Wasserstoff ausgeführt, und wenn auch dieser Process nicht völlig mit dem bei Anwendung von Eisenvitriol vor sich gehenden übereinstimmt, so hat man doch in beiden Fällen den Uebergang von Silbersulfat in metallisches Silber. In der folgenden Tabelle enthält Col. I sowie II die von Stas [1]) angegebenen Versuchszahlen, III das aus denselben mit Zugrundelegung von O = 16 und S = 32.074 abgeleitete Atomgewicht des Silbers und IV das letztere berechnet unter der Annahme, dass je 100 g aus Silbersulfat abgeschiedenen Silbers um 0.32 mg zu leicht gefunden werden. Diese Zahl folgt als Mittel aus den oben mitgetheilten drei Gewichtsabnahmen.

Versuch von Stas	I	II	III	IV
	Angewandtes Silbersulfat	Erhaltenes Silber	Atomgewicht des Silbers	Atomgewicht mit Correction
Nr.	g	g		
1	72.137	49.919	107.9289	107.9298
2	60.251	41.692	9133	9194
3	81.023	56.071	9468	9477
4	83.115	57.523	9727	9737
5	55.716	38.5595	9641	9650
6	63.922	44.2355	9392	9401

Wie ersichtlich, wird durch die Correction das Atomgewicht des Silbers nur um 0.0009 vergrößert, während die aus den verschiedenen

[1]) Die Zahlen finden sich in den älteren »Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques« von J. S. Stas, sowie in der Aronsteinschen Uebersetzung der »Nouvelles recherches etc.« S. 218.

Analysen sich ergebenden Werthe schon in der zweiten Decimale um mehrere Einheiten von einander abweichen; es übt somit die fragliche Gewichtsänderung, wenn sie wirklich auftreten sollte, keinen irgendwie in Betracht kommenden Einfluss aus. Wenn das Atomgewicht sich auf 108 (O = 16) erhöhen sollte, müsste bei der Abscheidung von 100 g Silber aus dem Sulfate eine Gewichtsabnahme von 25.28 mg stattfinden. Setzt man mit Zugrundelegung der Wasserstoffeinheit Ag = 107.668, so würde sogar eine Verminderung um 118 mg erforderlich sein.

2. Bei der Reaction zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff haben die sechs Versuche sämmtlich eine Gewichtsabnahme ergeben. Dieselbe ist jedoch zweimal (Vers. Ia und IIIb) so klein (0.047 und 0.011 mg) ausgefallen, dass sie dem wahrscheinlichen Fehler der Wägung sehr nahe steht und man daraus auf ein völliges Constantbleiben des Gewichtes bei der chemischen Umsetzung schliefsen kann. In den vier andern Fällen übersteigt die Gewichtsänderung von 0.102 bis 0.177 mg die Wägungsfehler sehr bedeutend, und sie zeigt sich auch, wie aus Col. V ersichtlich, annähernd proportional der Reactionsmasse. Bedenkt man aber, dass, wie aus den bei Jod und Natriumsulfit erhaltenen positiven und negativen Zahlen hervorgeht, der mögliche Fehler eines Versuches über 0.1 mg betragen kann, so wird man auch hier die beobachtete Gewichtsabnahme noch durchaus nicht als sicher constatirt ansehen dürfen. Immerhin bleibt es auffallend, dass nie eine Gewichtsvermehrung gefunden wurde.

3. Die vier Versuche betreffend die Umsetzung zwischen Jod und Natriumsulfit haben zweimal eine Zunahme und zweimal eine Abnahme des Gewichtes ergeben und zwar in Beträgen, welche sich nahezu aufheben. Hiernach muss bei dieser Reaction eine völlige Unveränderlichkeit des Gewichtes als höchst wahrscheinlich angenommen werden.

4. Bei der Zersetzung des Chloralhydrats durch Aetzkali liessen die zwei Versuche keine Gewichtsänderung erkennen, denn die aufgetretenen Differenzen bleiben unterhalb der Wägungsfehler.

5. Beim Auflösen von Chloralhydrat in Wasser ist das Gewicht völlig unverändert geblieben.

Das Endresultat der Untersuchung ist somit, dass bei keiner der angewandten Reactionen sich eine Gewichtsänderung mit Bestimmtheit hat constatiren lassen. Wenn solche dennoch bestehen sollten, so sind sie, wie die Versuche über die Abscheidung von Silber und von Jod gezeigt haben, von einer derartigen Kleinheit, dass dadurch die stoechiometrischen Rechnungen in keiner Weise beeinflusst werden. Demzufolge ist auch die der ganzen Arbeit zu Grunde gelegte Frage, ob die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen etwa davon herrühren, dass bei den chemischen Umsetzungen der Körper eine gewisse

Menge wägbaren Aethers aus- oder eintritt, im verneinenden Sinne entschieden. Damit schliesst sich der letzte Ausweg, welcher der Prout'schen Hypothese noch offen geblieben war.

Eine weitere Fortsetzung dieser Versuche schien mir nicht mehr nothwendig zu sein, besonders da das Ergebniss derselben mit demjenigen übereinstimmt, welches schon Stas sowie Kreichgauer bei Anwendung ganz anderer Reactionen erhalten hatten. Wenn sich auch die Genauigkeit der Gewichtsbestimmungen noch günstiger gestalten lässt, namentlich durch völliges Constanthalten der Temperatur des Waagenzimmers, so ist es doch zweifelhaft, ob man bei der Wägung von Glasgefässen, welche ungefähr 1 Liter Volum und 1 kg Gewicht besitzen, jemals dazu gelangen wird, kleinere Unterschiede als 0.1 mg mit Sicherheit festzustellen. Aber selbst im Falle dies gelänge, würden wie schon oben bemerkt, die etwa beobachteten Gewichtsänderungen ihres minimalen Betrages wegen für die Chemie doch von keiner reellen Bedeutung sein. In physikalischer Hinsicht dürfte es dagegen wohl Interesse bieten, die nicht genügend aufgeklärten Gewichtsabnahmen, welche sich bei der Reduction von Silber und Jod stets gezeigt haben, durch eine Reihe weiterer Versuche auf ihr wirkliches Bestehen zu prüfen, denn es herrscht immerhin keine vollständige Sicherheit darüber, dass dieselben sämmtlich auf Beobachtungsfehlern beruhen.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

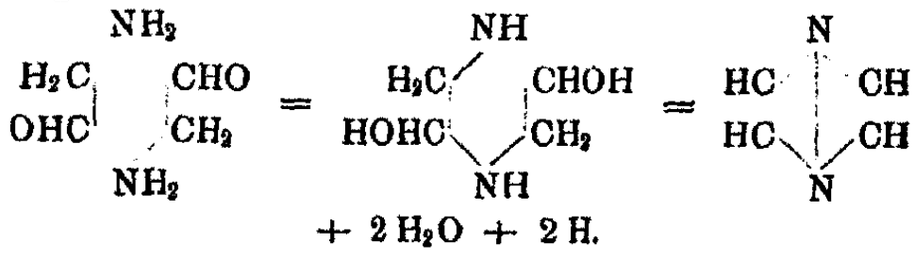
---

352. Ludwig Wolff: Synthese des Pyrazins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Als ich vor mehreren Jahren die ersten experimentellen Anhaltungspunkte für die heute den Pyrazinen (Aldinen) beigelegte Constitution gefunden hatte, versuchte ich mit Hülfe der gleichen Reaction, die von der Bromlävulinsäure zum Tetramethylpyrazin führt, auch das Pyrazin selber darzustellen. Als Ausgangsmaterial wählte ich das damals noch unbekannte Acetalamin, das bei der Abspaltung der Alkoholgruppen unter vorübergehender Bildung von Amidoacetaldehyd eine Condensation zu Pyrazin erleiden konnte im Sinne der Gleichungen:



Durch eine den gleichen Gegenstand behandelnde Veröffentlichung von Wohl[1]) sah ich mich veranlasst, über die Versuche kurz zu berichten[2]), deren wesentliches Resultat die Isolirung des Acetalamins und Diacetalamins und die Beobachtung war, dass diese Basen durch Mineralsäuren leicht in Alkohol und Körper mit stark reducirenden Eigenschaften zersetzt werden. Die aus Acetalamin entstehende Verbindung ist inzwischen von E. Fischer als Amidoacetaldehyd erkannt worden.

Beim Erhitzen von Acetalamin mit Oxalsäure erhielt ich neben Alkohol u. s. w. ein neutrales, stickstoffhaltiges Oel, dessen Goldsalz nach wiederholter Krystallisation aus Wasser bei ca. 200° schmolz und nach einer Goldbestimmung 50.5 pCt. Gold zu enthalten schien.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2 . (AuCl_3 . HCl)_2 + H_2O$.

Procente: Au 50.6.

Ber. für $C_4H_4N_2 . AuCl_3$.

Procente: Au 51.36.

Ueber dieses Ergebniss habe ich mich sehr vorsichtig und zwar folgendermaassen geäussert: »dasselbe (Goldsalz) scheint zufolge einer Goldbestimmung nach der Formel $C_4H_4N_2 . (AuCl_3HCl)_2 + H_2O$ zusammengesetzt zu sein, doch möchte ich mir hierüber endgültige Angaben vorbehalten.«

Den Nachweis, dass die dem Goldsalze zu Grunde liegende Base das gesuchte Pyrazin sei, vermochte ich nicht zu bringen.

Bald nach dieser Veröffentlichung fand ich, dass das Goldsalz nach der Formel $C_4H_4N_2 . AuCl_3$ zusammengesetzt ist, allein die schlechte Ausbeute an dieser Verbindung setzte der Hoffnung, die freie Base in reinem Zustand darstellen zu können, ein Ziel.

Erst nachdem ich das Pyrazin auf anderem Wege gewonnen hatte und mit dessen Eigenschaften vertraut war, nahm ich die Versuche wieder auf und habe bei einem genauen Vergleich völlige Uebereinstimmung in dem Verhalten der Verbindungen verschiedener Herkunft beobachtet.

Beim Erhitzen von Acetalamin mit Oxalsäure entstehen demnach kleine Mengen von Pyrazin.

Der Wunsch, das Pyrazin in grösserer Menge bequem darstellen zu können, veranlasste mich, die früher gemachte Beobachtung über die leichte Zersetzlichkeit des Platinsalzes von Acetalamin in wässriger oder salzsaurer Lösung zu verfolgen, und thatsächlich gelang es mir, die Ausbeute wesentlich zu erhöhen, als ich das Platinsalz mit Salzsäure und etwas Platinchlorid eindampfte und den Rückstand nach Zusatz von Sodalösung der Destillation unterwarf. Mit dem gleichen Erfolg lässt sich die früher bereits erwähnte Quecksilberchloriddoppelverbindung verwenden.

---

[1]) Diese Berichte 21, 616. [2]) Diese Berichte 21, 1482.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Acetalamin wurde im Wesentlichen in der von mir angegebenen Weise durch 24stündiges Erhitzen von 1 Th. Chloracetal mit 8 Th. wässrigem Ammoniak (26 pCt.) dargestellt und aus 100 g Chloracetal 23 g Acetalamin und etwa 12 g Diacetalamin erhalten.

Die Trennung der Basen geschieht am besten nach der früher angegebenen, auch von Marckwald[1]) benutzten Methode, welche auf der ungleichen Löslichkeit der Verbindungen in Aether beruht.

Zur Darstellung des Pyrazins verfuhr ich folgendermaassen:

In eine warme concentrirte Lösung von 3 Th. Quecksilberchlorid wurde 1 Th. Acetalamin und dann etwas mehr concentrirte Salzsäure eingetragen, als zur Lösung der ausgeschiedenen Quecksilberchloriddoppelverbindung erforderlich war. Ich liess sodann die Flüssigkeit etwa 10 Minuten kochen, filtrirte vom ausgeschiedenen Quecksilberchlorür ab und trieb nach Zusatz von calcinirter Soda die flüchtigen Verbindungen mit Wasserdämpfen über. Zur Trennung des Pyrazins von Alkohol, Ammoniak u. s. w. wurde das Destillat mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wieder abdestillirt und schliesslich das Pyrazin im Destillat mit Quecksilberchloridlösung gefällt. Diese Doppelverbindung lieferte bei der Destillation mit einer sehr concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium eine völlig neutrale Flüssigkeit, aus der kohlensaures Kalium das Pyrazin in Form eines leicht beweglichen Oeles abschied, das nach kurzer Zeit zu langen, weissen Nadeln erstarrte. Bei den Identificirungsversuchen fand ich meine über das Pyrazin gemachten Angaben bestätigt. Die Ausbeute beträgt 18—22 pCt. der Theorie, doch glaube ich, dass sich dieselbe noch bedeutend erhöhen lassen wird; es war mir bisher nicht möglich, die günstigsten Versuchsbedingungen durch eine grössere Anzahl von Versuchen festzustellen und die Nebenproducte zu untersuchen.

Bei der Analyse des aus Wasser umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Goldsalzes (Schmp. 200°) erhielt ich folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2 . AuCl_3$.

	Procente:	Au[2])	51.36,	C	12.51,	H 1.04,	Cl 27.77.
Gef.	»	»	51.35,	»	12.77,	» 1.26,	» 27.51.

Als ich dagegen die Goldbestimmungen in der üblichen Weise, durch directes Verbrennen des Salzes ausführte, wurden regelmässig Werthe erhalten, die um 0.5—1 pCt. Gold zu niedrig ausfielen; am Tiegeldeckel war stets ein Anflug von Gold zu bemerken. Genau dieselben Beobachtungen habe ich früher schon gemacht, und darauf

[1]) Diese Berichte 25, 2355.

[2]) Mit Natriumäthylat ausgeführt: Wallach, diese Ber. 14, 753.

allein ist es auch zurückzuführen, dass ich anfänglich für das Goldsalz die oben erwähnte Formel in Betracht gezogen habe.

Die Analyse, welche Stoehr[1]) als Beleg für seine Zweifel an dieser Thatsache anführt, kann gegenüber der grossen Anzahl der vorliegenden Bestimmungen nicht in Betracht kommen; hat sich Stoehr davon überzeugt, dass sein Material, von dem nur 0.12 g (bei 100° getrocknet) zur Verfügung standen, wirklich rein war, und ob dasselbe nicht schon bei 100° eine geringe Zersetzung erlitten hat? —

Ueber einige Versuche mit Diacetalamin werde ich später berichten.

Bei der Ausführung einzelner Versuche habe ich mich der erfolgreichen Unterstützung des Hrn. Dr. Franz Scholl zu erfreuen gehabt.

---

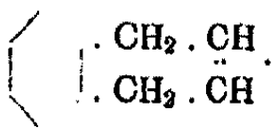
353. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber das Dihydronaphtalin und einige seiner Derivate[2]).

(Mittheilung von E. Bamberger.)

[Mittheilung aus dem Lab. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Die additionellen Wasserstoffatome des Dihydronaphtalins nehmen nicht die Orthostellung — wie wir früher[3]) annahmen — sondern die Parastellung ein; das durch Reduction von Naphtalin mittels Natrium und Aethylalkohol zu erhaltende Hydrür ist daher der Stammkohlenwasserstoff des α-Naphtochinons:

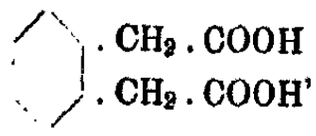


[1]) Journ. f. prakt. Chem. 48, 21.

[2]) Diese Untersuchung ist im Wesentlichen von Ostern 1890 bis März 1892 ausgeführt worden. Ich habe über die hauptsächlichsten Resultate schon im März 1892 in der Sitzung der Berliner chemischen Gesellschaft referirt. Kurze Andeutungen finden sich in einer vorläufigen Mittheilung vom Mai 1891. Es war ursprünglich beabsichtigt, einen Gesammtbericht gleich in ausführlicher Form in Liebigs Annalen zu veröffentlichen (was später in Gemeinschaft mit den betheiligten Herren auch noch geschehen wird); da aber in letzter Zeit wiederholt Publicationen verwandten Inhalts erschienen sind und ich zur Redaction einer ausführlichen Abhandlung so bald nicht die Zeit finden werde, so wird im Text ein kurzes Resumé der schon vor so langer Zeit erhaltenen Resultate gegeben. Vgl. übrigens die Inaugural-Dissertationen: B. Deicke, »Ueber alicyclische Alkine«, Köln 1892 und A. Reimann, »Ueber die Constitution des Dihydronaphtalins«, München 1892.

[3]) Diese Berichte 24, 1887.

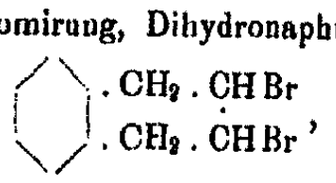
Die Darstellung der addirten Wasserstoffatome ergiebt sich in unzweideutiger Weise aus dem Verlauf der Oxydation, welche — nach Durchlaufung mehrerer Zwischenstadien — schliesslich zur Orthophenylendiessigsäure,



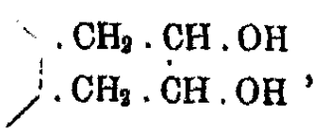
führt, zu derselben Säure, welche Baeyer auf synthetischem Wege durch Verseifung von Orthoxylylencyanid schon vor längerer Zeit erhalten hat[1]).

Dihydronaphtalin ist, wie obige Formel zeigt, ein ungesättigter alicyclischer Kohlenwasserstoff und als solcher das völlige Analogon des Aethylens.

Das Product der Bromirung, Dihydronaphtalindibromid,



charakterisirt sich als Orthodibromid schon durch sein Verhalten bei der Reduction mit Alkohol und Zinkstaub, wobei es sich in (Naphtalin und) Dihydronaphtalin verwandelt. Unter der Einwirkung von Kaliumcarbonat geht es — wie Aethylenbromid — zur Hauptsache in ein Orthoglycol über,



welches, soweit dies bei dem erheblichen Unterschied der Molecargrösse möglich ist, die weitgehendste Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Glycol zeigt.

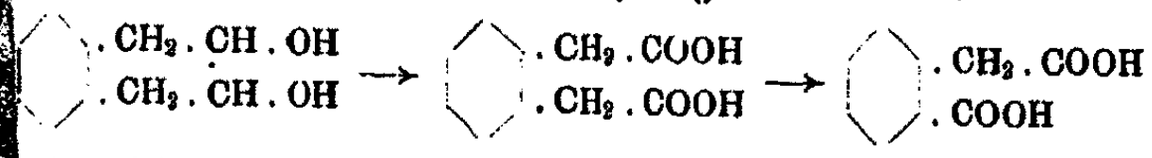
Das Hydronaphtylenglycol bildet atlasglänzende, silberweisse Blättchen oder unregelmässig begrenzte Tafeln von naphtalinähnlichem Aussehen, schmilzt bei 135°, ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen und löst sich spielend in warmem Wasser auf. Kaltes Wasser nimmt es mässig leicht, Aether schwierig, warmer Alkohol und Chloroform leicht auf.

Es hat alle Charaktere eines (zweiatomigen) Alkohols und ist daher unlöslich in Alkalien (welche dasselbe vielmehr »aussalzen«), und ohne Wirkung auf Diazoverbindungen; der Benzoëäther schmilzt bei 89—90°, der Essigäther bei 109.5—110°, das (mittels Phenylcyanat erhältliche) Bis-Phenylurethan bei 148—150°. Alle diese Substanzen[2]) sind schön krystallisirt, zum Theil sogar optisch und goniometrisch messbar.

[1]) Bayer und Pape, diese Berichte 17, 447.

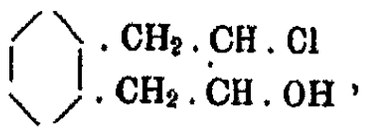
[2]) vgl. die Dissertation von A. Reimann.

Mit Kaliumbichromat in der Kälte oxydirt, verwandelt sich Tetrahydronaphtylenglycol in ein unschwer zerlegbares Gemenge von Orthophenylendiessigsäure und Phenylessigorthocarbonsäure:



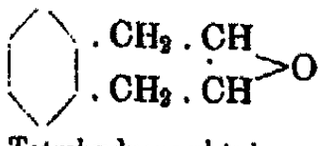
in welchem die erstgenannte weitaus überwiegend ist. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen eines gelben, in Wasser unlöslichen Körpers von den allgemeinen Eigenschaften eines hydroxylirten Chinons — vermuthlich ein Dinaphtylderivat.

Mit Hülfe erhitzten Salzsäuregases lässt sich eine Hydroxylgruppe des Glycols gegen ein Chloratom austauschen — man bemerke die durchgängige Analogie mit dem Aethylenglycol — und so ein Tetrahydronaphtylenchlorhydrin herstellen:

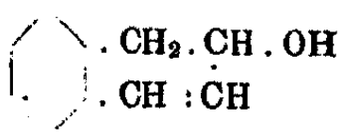


welches bequemer auf directem Wege, durch Behandlung des Naphtalindihydrürs mit unterchloriger Säure, zugänglich ist. Dieses alicyclische Hydrin — lange, seideglänzende, bei 117.5° schmelzende und schon bei Wasserbadtemperatur sublimirende Nadeln von eigenthümlich naphtalinähnlichem Geruch — ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in kaltem Wasser schwer, in den organischen Solventien (ausser Ligroïn) leicht löslich; sein Acetyläther — radial gestellte, glasglänzende, in Aether- und Chloroformdampf zerfliessliche Prismen — schmilzt bei 47°; der Benzoëäther — rosettenförmig gruppirte Nadeln — bei 64—65°.

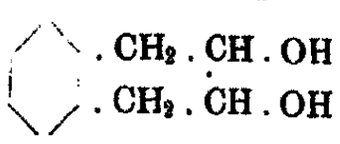
Tetrahydronaphtylenchlorhydrin zeigt in seinem gesammten Verhalten die überraschendste Aehnlichkeit mit dem Glycolchlorhydrin, besonders im Verhalten gegen alkalische Agentien, welche je nach ihrer Natur und vor allem je nach den Umständen, unter welchen sie zur Wirkung gelangen, folgende sechs Substanzen daraus erzeugen:



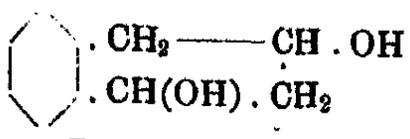
Tetrahydronaphtylenoxyd



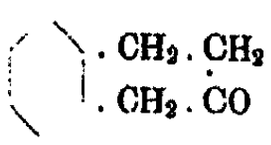
Dihydro-β-naphtol



Tetrahydronaphtylenorthoglycol



Tetrahydronaphtylenmetaglycol



Ketotetrahydronaphtalin

Naphtalin.

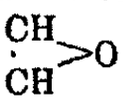
In der Regel entstehen mehrere dieser Körper gleichzeitig; ihre Trennung bietet aber im Allgemeinen keine erheblichen Schwierigkeiten.

Tetrahydronaphtylenoxyd — unter allen Derivaten des Chlorhydrins dasjenige, welches sich am »glattesten« bildet, und daher verhältnissmässig leicht zugänglich — verdient als erstes alicyclisches Analogon des Aethylenoxyds einiges Interesse. Es erinnert an seinen aliphatischen Stammtypus mehr in chemischer als in physikalischer Beziehung, was bei der bedeutenden Differenz im Moleculargewich nicht Wunder nehmen kann; immerhin dürfte auch seine ungewöhnlich grosse Flüchtigkeit — es verdampft schon bei 40—50° in erheblichem Maasse — auf die constitutionelle Zusammengehörigkeit mit dem gasförmigen Aethylenoxyd hinweisen.

Es ist dimorph und bildet dicke, massive, durchsichtige Platten, welche je nach den Krystallisationsbedingungen entweder dem monoklinen oder dem triklinen System angehören. Es schmilzt bei 43.5°, verflüchtigt sich äusserst leicht mit Wasserdämpfen und destillirt unzersetzt bei 257—259° (Druck 715 mm). Sein Geruch ist naphtalin- und gleichzeitig schwach indolartig. Es ist nicht unbeträchtlich in Wasser — besonders heissem — löslich und krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden, naphtalinähnlichen Blättchen. Chlornatrium oder Alkalien salzen es aus. Organische Solventien nehmen es spielend leicht auf; selbst Ligroïn ist — namentlich in der Wärme — ein sehr gutes Lösungsmittel.

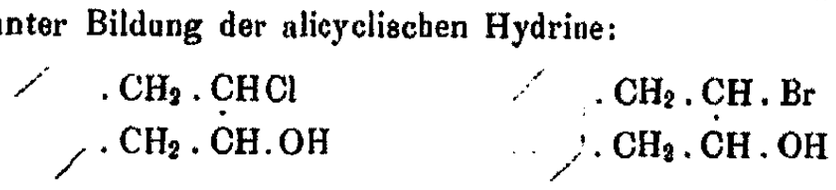
Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin verhält es sich unter den üblichen Reactionsbedingungen indifferent.

Wie dem Aethylenoxyd, so verleiht auch dem Tetrahydronaphtylenoxyd der Spannungszustand des Sauerstoffatoms



seine am meisten charakteristische Eigenschaft: die Fähigkeit, verschiedenartige Atome und Radicale additionell aufzunehmen.

So fixirt dasselbe die Elemente der Chlor- und Bromwasserstoffsäure unter Bildung der alicyclischen Hydrine:



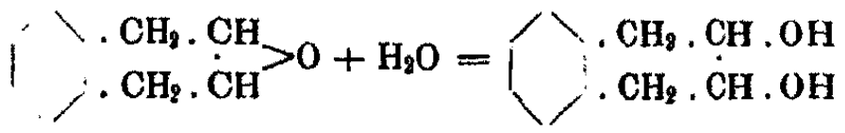
und zwar in solch' energischer Weise, dass diese Reaction mit Vortheil zum Nachweis des Oxyds benutzt werden kann. Sein Additionsbestreben geht so weit, dass es — obwohl stickstofffrei und ohne basischen Charakter[1]) — einer alkoholischen Eisenhydroxydlösung

[1]) Es ist unberechtigt, wegen dieser Erscheinung dem Hydronaphtylenoxyd und — wie es öfters geschehen ist — dem Aethylenoxyd basische Eigenschaften beizulegen; es kommt darin lediglich der Spannungszustand

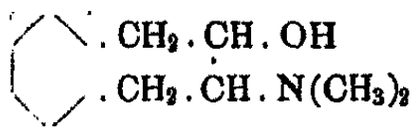
Salzsäure entzieht und das Metalloxyd ausfällt; das Filtrat des abgeschiedenen Eisenoxyds setzt beim Erkalten reines Tetrahydronaphtylenchlorhydrin in seideglänzenden, bei 117.5° schmelzenden Nadeln ab.

Die Existenzfähigkeit dieses Oxyds — durchaus nicht im Widerspruch mit dem »Kekulé'schen Satz« — zeigt vielmehr von Neuem den tiefgreifenden Unterschied hydrirter und nichthydrirter Ringsysteme.

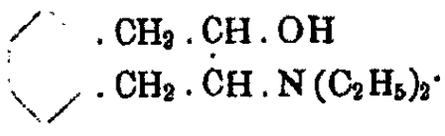
Wie mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure, so vereinigt sich Hydronaphtylenoxyd — obwohl schwieriger — auch mit Wasser und erzeugt das auf anderem Wege (s. oben) ebenfalls erhältliche Tetrahydronaphtylenorthoglycol:



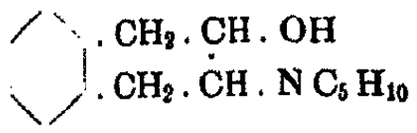
und ferner verbindet es sich mit den verschiedenartigsten organischen Basen unter Erzeugung alicyclischer Alkine, welche den von Wurtz entdeckten Oxyaminen auf's Genaueste entsprechen. Wie in der Fettreihe können diese Körper auch hier unmittelbar (und daher bequemer) aus dem Chlorhydrin gewonnen werden. So habe ich mit Hrn. Deicke folgende Basen aus Tetrahydronaphtylenchlorhydrin dargestellt:

Dimethyltetrahydronaphtylalkin, 

Unangenehm basisch riechendes Oel; Siedep. 183° bei 27 mm Druck. Leicht mit Dampf flüchtig. Alkalisch reagirend. In Wasser — und noch mehr in Alkalien — schwer, in organischen Solventien leicht löslich.

Diäthyltetrahydronaphtylalkin, 

Siedep. 202° bei 38 mm Druck. Eigenschaften ähnlich denen der vorangehenden Base.

Piperidyltetrahydronaphtylalkin, 

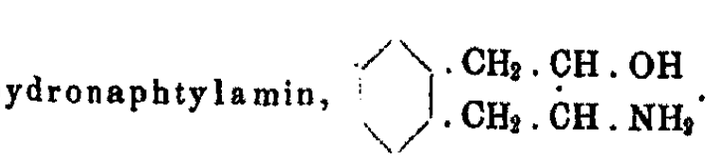
Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 46—48°. Basischer und zugleich schwach hyacinthenartiger Geruch, vornehmlich bemerkbar›

---

der Atomgruppirung $\begin{matrix}\cdot CH\\ \cdot CH\end{matrix}\!>\!O$ zum Ausdruck, denn diese Spannung kann auch durch Addition von Nichtsäuren (Wasser, Basen) ausgelöst werden.

wenn sich die Base mit Wasserdampf verflüchtigt. In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und heissem Ligroïn leicht, in Wasser — namentlich kaltem — schwer löslich.

Trimethyl-Oxytetrahydronaphtylammoniumhydroxyd,

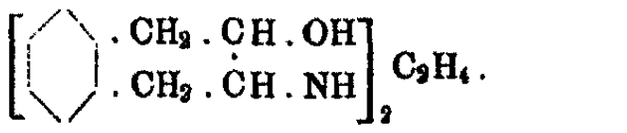


Schwer (in Nadeln) krystallisirender, in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslicher, alkalisch reagirender, die Haut schlüpfrig machender, Kohlensäure anziehender Syrup.

Das Chlorhydrat bildet wasserhelle, glasglänzende, monokline Prismen von augitähnlichem Habitus; Schmp. 243°.

In allen Beziehungen das genaue Analogon des Cholins; giebt wie dieses die typischen Alkaloïdreactionen.

Di-Oxytetrahydronaphtyläthylendiamin,

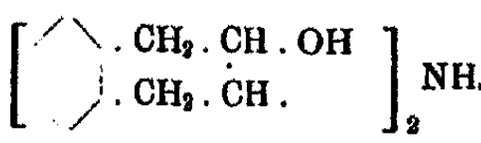


Weisse, atlasglänzende, zu Büscheln vereinte, zarte Nadeln vom Schmp. 201°. Löslich in Alkohol, besonders heissem; schwerlöslich in Aether, fast garnicht in Wasser mit kaum bemerkbarer Alkalität. Leicht löslich in heissem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Zweisäurige Base.

Oxytetrahydronaphtylamin,

Oel, in Wasser leicht, in Alkalien schwer löslich. Flüchtig mit Wasserdampf. Alkalisch reagirend. Chlorhydrat: zarte, zu Gruppen vereinte Nadeln vom Schmp. 265°. Phtalimidverbindung farbloses Krystallpulver vom Schmp. 217—218.5°.

Di-Oxytetrahydronaphtylamin,

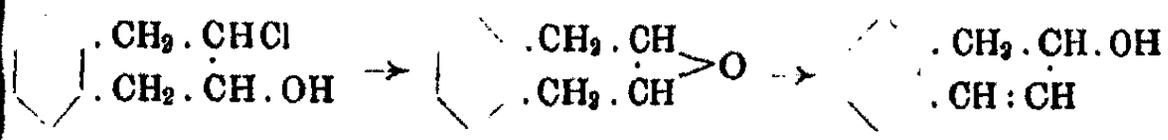


Stark lichtbrechende, centimeterlange Prismen. In heissem Alkohol erheblich löslicher wie in kaltem. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn, fast garnicht in Wasser. Schmp. 165—166°. Mit Dampf flüchtig. Von schwachem basischen Geruch.

Alle diese Alkine, unter welchen das vierte durch seine frappante Aehnlichkeit mit dem Cholin besonders interessirt, wurden aus Tetra-

hydronaphtylenchlorhydrin und der betreffenden Base dargestellt; nur für die Bereitung von Oxytetrahydronaphtylamin kam das Ammoniak in Form von Phtalimid zur Anwendung. Die Substanzen sind sämmtlich auch in Form schön krystallisirender Salze (Chlorhydrate, Pikrate, Chloraurate, Chloroplatinate), manche auch als quaternäre Jodide charakterisirt worden. Mit Rücksicht auf die eigenthümlichen physiologischen Effecte der Ladenburg'schen »Alkeïne« haben wir ferner einige alicyclische Alkeïne (durch Benzoylirung der Alkine) dargestellt.

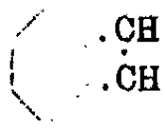
Ueberlässt man das Tetrahydronaphtylenchlorhydrin längere Zeit der Einwirkung eines Alkalis, so lagert sich das zunächst gebildete Tetrahydronaphtylenoxyd um und man erhält statt seiner das isomere Dihydronaphtol[1]):



Diese Substanz hat die Charaktere eines ungesättigten (alicyclischen) Alkohols: sie ist unlöslich in Alkalien, ohne Einwirkung auf Diazosalze und entfärbt Kaliumpermanganat und Bromlösung augenblicklich. Sie bildet ein wenig intensiv riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges, in Wasser ziemlich schwer, in den organischen Solventien leicht lösliches Oel, das durch Kochsalz oder Alkalien aus wässriger Lösung ausgesalzen wird. Es siedet bei 162—168° unter einem Druck von 28 mm[2]). Natrium zersetzt seine absolut ätherische Lösung unter Wasserstoffentwicklung.

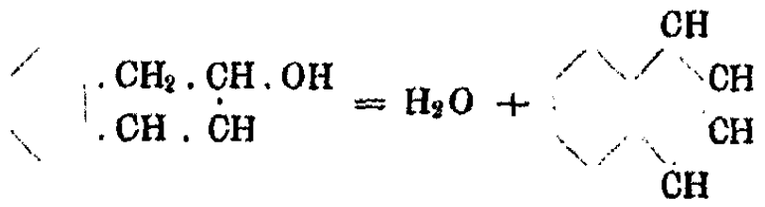
Die charakteristischste Eigenschaft des Dihydronaphtols ist der ungemein leicht erfolgende Uebergang in Naphtalin; man braucht in

---

[1]) Das möglicherweise (aber viel weniger wahrscheinlich) H und OH nicht in $\alpha\beta$-, sondern in $\beta\beta$-Stellung enthält:  . Zwischen dieser und der obigen Formel wird sich übrigens vielleicht eine Entscheidung treffen lassen, denn das Dihydronaphtol giebt bei der Behandlung mit Brom ein Monobromtetrahydronaphtylenglycol (s. später), welches bei der Reduction das oben erwähnte Orthoglycol (Schmp. 135°) liefern kann, wenn das Dihydronaphtol die im Text benutzte Formel hat.

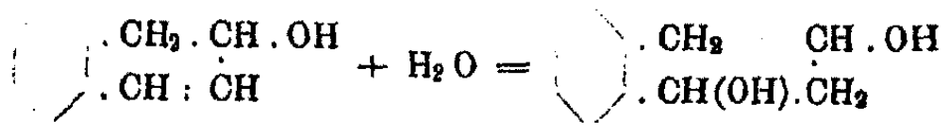
[2]) Bisweilen erstarrte das Oel in der Kälte und schmolz dann — auf Thon abgepresst — bei 33—35°. Wir legen indess auf die Angabe der physikalischen Constanten keinen zu grossen Werth, da die Analysen stets ein Manco im Kohlenstoffgehalt von etwa $1^1/_2$—2 pCt. ergaben, welches offenbar auf eine Beimengung von (s. später) Metaglycol zurückzuführen ist. Die Trennung beider Substanzen ist nicht völlig gelungen und dürfte auch sehr schwer, wenn nicht unmöglich sein. Uebrigens konnte die chemische Natur des Dihydronaphtols trotzdem klar erkannt werden.

der That seine wässrige Lösung nur mit einem Tropfen einer Mineralsäure zu versetzen oder auch nur etwas Salzsäuredampf auf die Oberfläche fliessen zu lassen, so scheidet sich momentan reines Naphtalin aus:



— eine Reaction, welche den Nachweis auch geringer Mengen von Dihydronaphtol gestattet.

Wie es die Elemente des Wassers abspaltet, so vermag es dieselben auch additionell aufzunehmen:



Man erkennt, wie das alicyclisch ungesättigte (»gemischte«) System bestrebt ist, in die Grenzform entweder des centrischen (gänzlich ungesättigten) oder des paraffinen (gesättigten) Zustands überzugehen.

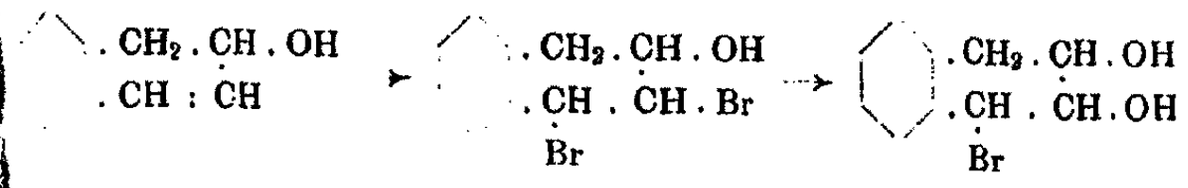
Das Product der Addition von Wasser an Dihydronaphtol konnte leider nicht so eingehend untersucht werden, wie es wünschenswerth gewesen wäre. Wir fassen es auf (und bezeichnen es) als Tetrahydronaphtylenmetaglycol, ohne behaupten zu wollen, die Constitution dieses Körpers bereits hinreichend erwiesen zu haben. Bestimmend für diese Interpretation ist nur seine Zusammensetzung, seine Entstehungsweise und sein Verhalten zu erhitztem Chlorzink, welches Naphtalinbildung bewirkt.

Tetrahydronaphtylenmetaglycol — wir erhielten es einmal ausschliesslich an Stelle von Dihydronaphtol unter anscheinend denselben Bedingungen, unter welchen sich sonst fast nur dieses bildete — wurde regelmässig bei der Oxydation des Dihydronaphtols mittels Kaliumpermanganat (neben einer gleich zu erwähnenden Säure) beobachtet; seine Entstehung ist wohl nur auf die Wirkung des Alkalis zurückzuführen[1]). Es bildet ein Oel, welches schwierig — bisweilen erst nach Monaten — zu weissen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 49° und vom Siedepunkt 175—178° (20 mm Druck) erstarrt. Es ist in den organischen Solventien leicht löslich und kann — wenn

[1]) Die Annahme, dass es bereits in dem zur Oxydation verwendeten Dihydronaphtol vorhanden war, ist deshalb nicht plausibel, weil die neben Dihydroisocumarincarbonsäure isolirte Menge von Metaglycol eine verhältnissmässig grosse ist. Die sichere Entscheidung der Frage nach den Entstehungsbedingungen und nach der Constitution des letzteren muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

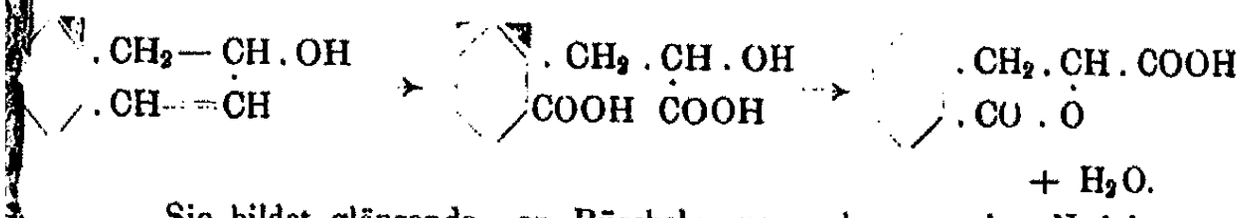
einmal fest — leicht aus niedrig siedendem Ligroïn umkrystallisirt werden. Auch Wasser nimmt nicht unerhebliche Mengen auf und setzt sie auf Zusatz von Alkalien oder Kochsalz wieder ab. Sodahaltiges Permanganat wird nicht momentan entfärbt. Verdünnte Mineralsäuren sind in der Kälte ohne Wirkung; ebenso alkalische Diazosulfanilsäure, welche erst nach einiger Zeit eine schwache Röthung hervorruft. —

Wie mit Wasser, so vermag sich Dihydronaphtol auch mit Brom zu vereinigen; unter den Producten dieser nicht ganz einfach verlaufenden Reaction konnte ein in weissen, glänzenden, bei 158.5° schmelzenden Blättchen krystallisirender Körper von der Formel eines gebromten Tetrahydronaphtylenglycols isolirt werden, dessen Bildung etwa in folgender Weise zu deuten sein dürfte:



Die Formel desselben hängt natürlich aufs engste mit derjenigen des Dihydronaphtols zusammen. Seine Eigenschaften erinnern sehr an das oben beschriebene Orthoglycol; es ist nicht flüchtig mit Wasserdampf, schwer löslich in Aether, kaltem Benzol und Chloroform und leicht löslich in Wasser — besonders in der Wärme.

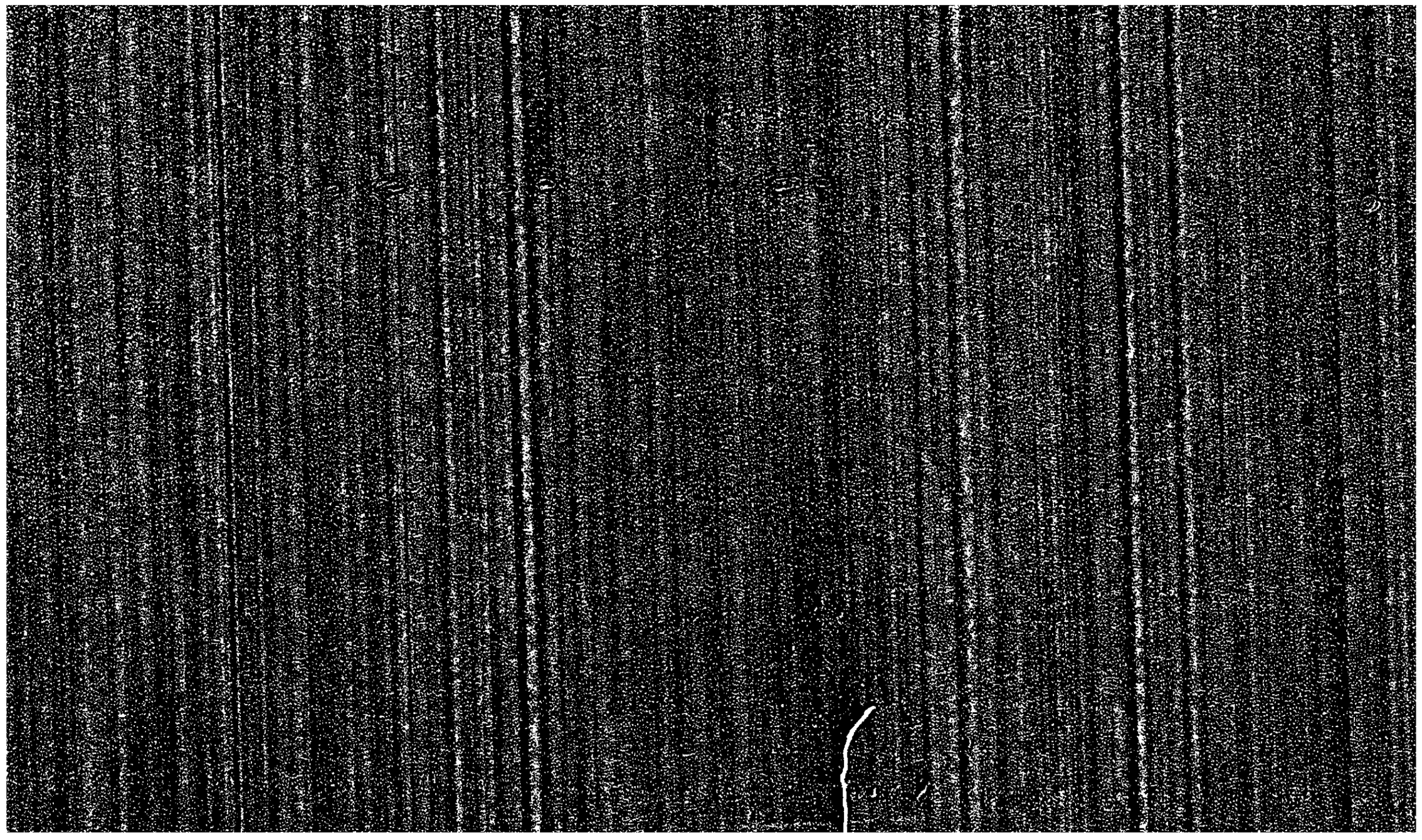
Mit Kaliumpermanganat in der Kälte oxydirt, verwandelt sich Dihydronaphtol in eine einbasische Lactonsäure, $C_{10}H_8O_4$, die wir als »Dihydroisocumarincarbonsäure« bezeichnen:

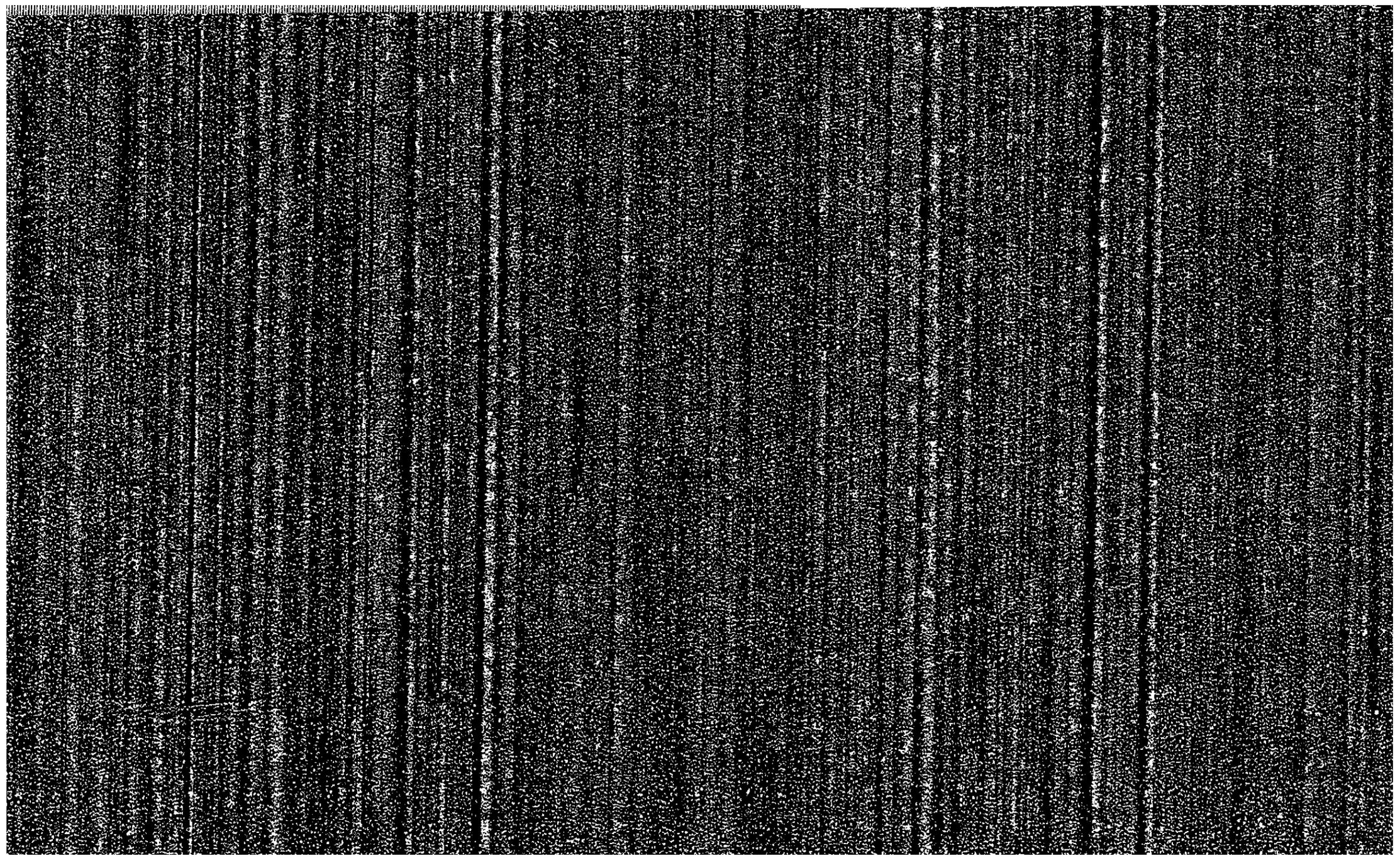


Sie bildet glänzende, zu Büscheln verwachsene weisse Nadeln, welche — sorgfältig getrocknet — bei 153.5° schmelzen, in kochendem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich sind und auch von Alkohol (weniger von Aether) gut aufgenommen werden. Ligroïn löst fast garnicht, Benzol — selbst in der Hitze — nur schwer; zum Umkrystallisiren eignet sich Wasser oder Chloroform, welches kochend ein gutes Lösungsmittel ist. Permanganat wird erst beim Erwärmen langsam entfärbt.

Die Säure neutralisirt in der Kälte ein, in der Wärme zwei Aequivalente Alkali. Das Silbersalz, $C_{10}H_7AgO_4$, stellt weisse, glänzende, nicht lichtempfindliche Nadeln dar, die sich erheblich in kaltem und leicht in warmem Wasser lösen.

Jodwasserstoff und Phosphor reducirt Dihydroisocumarincarbonsäure zu Orthocarbonhydrozimmtsäure:





erzeugt es sofort — unter Selbsterwärmung — ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Hydrazon, welches in Aether und heissem Alkohol leicht, sehr schwer in Ligroïn löslich ist. Das Keton ist ziemlich mühsam zu erhalten und daher bis jetzt nur in kleinen Quantitäten (für Analysenzwecke) dargestellt worden; deshalb sehen wir von der Angabe physikalischer Constanten ab. Man wird es ohne Zweifel aus orthocarbonhydrozimmtsaurem Calcium herstellen können; diesbezügliche Versuche sollen demnächst ausgeführt werden.

Ueberlässt man Tetrahydronaphtylenchlorhydrin der Einwirkung starker Alkalien bei höherer Temperatur und hinreichender Concentration, so entsteht als letztes Einwirkungsproduct, in welches natürlich alle die oben erwähnten Zwischenproducte übergeführt werden können, Naphtalin.

Zur Orientirung diene die auf Seite 1843 befindliche Uebersicht über die wichtigsten der zuvor beschriebenen Substanzen und ihre genetischen Beziehungen[1]).

354. Ludwig Gattermann: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper ist bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. So liess sich Kendall ein deutsches Patent (No. 21131) auf die Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin mit Hülfe des elektrischen Stromes unter Anwendung einer oscillirenden Elektrode ertheilen. Elbs (Journ. f. prakt. Journ. **48**, 39) untersuchte den quantitativen Verlauf der elektrolytischen Reduction einer Anzahl von Nitroderivaten des Phenols und konnte hierbei nur die normalen Reductionsproducte isoliren. In jüngster Zeit sind schliesslich von Häussermann und nochmals von Elbs in der Chemiker-Zeitung, S. 129 und 209, Mittheilungen über den gleichen Gegenstand veröffentlicht. Beide wandten alkoholische Lösungen der Nitrokörper an, welche mit Säure bezw. Alkali versetzt wurden. Je nach den Bedingungen wurden hierbei Reductionsproducte erhalten, welche auch bei Anwendung der üblichen Reductionsmittel gebildet werden; aus Nitrobenzol z. B. Azoxybenzol, Azobenzol, Anilin, Hydrazobenzol resp. aus letzterem durch Umlagerung Benzidin.

[1]) Diese Beziehungen sind — wie aus dem Text ersichtlich — noch mannigfaltiger, als sie durch die Pfeile angedeutet werden; der Uebersichtlichkeit halber haben wir jedoch die Zahl der letzteren nicht vermehren wollen.

Als die erste Mittheilung von Häussermann erschien, war ich bereits seit längerer Zeit mit Versuchen in der gleichen Richtung, allerdings unter anderen Bedingungen, beschäftigt und sah ich mich daher genöthigt, von meinen Resultaten in der Chemiker-Zeitung S. 210 eine kurze Mittheilung zu machen. Wenngleich nun auch heute meine Versuche noch in manchen wesentlichen Punkten einer tieferen Durcharbeitung bedürfen, so sehe ich mich wiederum zu einer Veröffentlichung derselben veranlasst, da im 8. Hefte dieser Berichte S. 990 die HHrn. Noyes und Clement eine Mittheilung über den gleichen Gegenstand veröffentlicht haben und unsere beiderseitigen Resultate einander sehr nahe stehen.

Uebersicht.

Ehe ich zur Beschreibung meiner Versuche übergehe, will ich kurz die Resultate derselben vorausschicken. Ich habe gefunden, dass bei der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitrokörper, welche in concentrirter Schwefelsäure gelöst sind, nicht nur die Nitro- zur Amidogruppe reducirt wird, sondern dass in den meisten Fällen gleichzeitig auch das zur Amidogruppe in der *p*-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch Hydroxyl substituirt wird, dass also scheinbar neben der Reduction auch eine Oxydation stattfindet, welche jedoch, wie aus der unten beschriebenen Versuchsanordnung hervorgeht, nicht etwa durch den bei der Elektrolyse an der Anode sich entwickelnden Sauerstoff veranlasst wird, sondern sich an der Kathode vollzieht. So erhielt ich im einfachsten Falle aus Nitrobenzol *p*-Amidophenol. Der Mechanismus dieser zunächst räthselhaft erscheinenden Reaction wird durch die folgenden Erwägungen verständlich.

Friedländer (diese Berichte S. 177) erhielt bei dem Bemühen, Phenylhydroxylamin darzustellen, an Stelle dieses Körpers *p*-Amidophenol und kommt zu der Annahme, dass jenes ein äusserst unbeständiger Körper ist, welcher sich sofort in dieses umlagert:

$$C_6H_5NH \cdot OH = C_6H_4{<}^{NH_2}_{OH}.$$

Wie nun andererseits die Versuche von E. Hoffmann und V. Meyer gezeigt haben, verläuft die Reduction eines Nitrokörpers zu einem Amin nicht in einer einzigen Phase, wie wir dies durch die übliche Reductionsgleichung:

$$X \cdot NO_2 + 3\,H_2 = X \cdot NH_2 + 3\,H_2O,$$

ausdrücken, sondern es werden intermediär Zwischenproducte gebildet, von denen, allerdings bei Anwendung aliphatischer Nitrokörper, die Hydroxylaminstufe isolirt werden konnte:

Z. B.

$$CH_3 \cdot NO_2 + 2\,H_2 = CH_3 \cdot NH \cdot OH + H_2O.$$

Es erscheint demnach die Annahme, dass auch bei der elektrolytischen Reduction, z. B. des Nitrobenzols, intermediär Phenylhydroxylamin gebildet wird und dass dieses sich in eben erwähnter Weise umlagert, als wohl berechtigt und hätte die auffällige Reaction damit ihre volle Erklärung gefunden.

Noch eine andere Deutung der Reaction konnte in Erwägung gezogen werden. Wie oben erwähnt, ist bei der elektrolytischen Reduction des Nitrobenzols auch Azoxybenzol erhalten. Dieses lagert sich nun bekanntlich unter dem Einfluss der Schwefelsäure in Oxyazobenzol um. Wird dieses reducirt, so spaltet sich dasselbe in Anilin und *p*-Amidophenol. Verdankte letzteres einer solchen Reaction seine Entstehung, so müsste neben diesem eine äquivalente Menge von Anilin entstanden sein. Da dieses jedoch nicht aufgefunden werden konnte, so muss der ersten Erklärung der Vorzug gegeben werden.

Wie meine bisherigen Versuche ergeben haben, ist die Reaction von recht allgemeiner Anwendbarkeit, indem dieselbe bislang mit 4 Mononitrokohlenwasserstoffen, 2 Dinitrokohlenwasserstoffen, 3 Nitroaminen, 4 Nitrocarbonsäuren, 1 Nitrosulfosäure, im Ganzen also mit 14 Körpern sich durchführen liess.

Ausführung der Versuche.

Zur Reduction wurden zunächst die Nitrokörper event. unter Erwärmen je nach den Umständen in der 5—10fachen Gewichtsmenge reiner conc. Schwefelsäure gelöst. Die erkaltete Lösung wurde in eine poröse Thonzelle, welche einen Durchmesser von 4—5 cm und eine Höhe von 8—9 cm besass, eingefüllt, diese in ein circa 2 cm weiteres Becherglas gestellt und der Raum zwischen beiden mit 75 bis 100 proc. Schwefelsäure angefüllt. In die innere Zelle tauchte die Kathode ein, welche aus einem Platinblech 3 : 4½ cm bestand, während die Anode, die von der gleichen Grösse war, sich in der äusseren Flüssigkeitsschicht befand. Der Strom, welcher einer Accumulatorenbatterie entnommen wurde, besass eine Spannung von 5 bis 6 Volt und war zur Elektrolyse im Durchschnitt eine Stromstärke von 1½—3 Ampère erforderlich. Die Dauer eines Versuches betrug je nach den Umständen 12—24 Stunden. Bei der Reaction tritt in den meisten Fällen eine lebhafte Erwärmung der Schwefelsäure, in einzelnen Fällen bis auf 80° ein, sodass ich bei meinen ersten Versuchen für Abkühlung der Zelle Sorge trug; in der letzten Zeit habe ich nicht mehr unter Kühlung gearbeitet und verlaufen die Processe unter diesen Umständen z. Th. schneller.

Was die Gewinnung des Reactionsproductes anlangt, so scheidet sich dasselbe in den meisten Fällen in Form eines schwefelsauren Salzes direct aus der Schwefelsäure ab und kann man dasselbe durch Filtriren über Asbest und Abpressen auf Thon leicht isoliren. Bei

manchen Körpern findet diese Abscheidung nur langsam statt und thut man in diesen Fällen gut, den flüssigen Zelleninhalt in ein Becherglas umzufüllen und über Nacht in einem Exsiccator an einem kühlen Ort stehen zu lassen. Wieder in anderen Fällen, wie z. B. beim *p*-Nitrotoluol ist das Reactionsproduct in Schwefelsäure leicht löslich und wird erst beim Verdünnen mit Wasser in fester Form abgeschieden.

I. Reduction von Nitrokohlenwasserstoffen.

1. Nitrobenzol (K).

Zur Elektrolyse wurde eine Lösung von 20 g Nitrobenzol in 150 g Schwefelsäure verwandt.

Bereits nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit unter immer zunehmender Erwärmung blaugrün und nach 10—15 Stunden ist der Zelleninhalt zu einem dichten Krystallbrei von weissen Blättchen erstarrt, welche über Asbest abgesaugt und auf Thon getrocknet werden. Die Ausbeute an Rohproduct belief sich auf 20—25 g. Zur Reinigung kann man die Krystalle aus Wasser oder zweckmässiger aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Der Körper erwies sich in allen Eigenschaften als schwefelsaures *p*-Amidophenol; durch doppeltkohlensaures Natron konnte daraus die freie Base abgeschieden werden, welche, wie angegeben, einen Schmelzpunkt von 186° besass.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das Sulfat nach der Methode von Schotten und Baumann in das bereits bekannte Dibenzoat übergeführt, welches den richtigen Schmelzpunkt zeigte und dessen Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 4.40.
Gef. » » 4.53.

2. *o*-Nitrotoluol (K).

Auch hier scheidet sich das Reductionsproduct in reichlicher Menge direct in Form von farblosen Krystallen ab, welche in Wasser schwer löslich sind, jedoch aus einer conc. wässrigen Lösung von essigsaurem Natron umkrystallisirt werden konnten. Die so erhaltenen derben Krystalle sind in Alkali leicht löslich; jedoch ist die alkalische Lösung, wie bei allen Amidophenolen, sehr unbeständig und färbt sich bei längerem Stehen an der Luft tief dunkelbraun. Mit Eisenchlorid erhält man eine violette Färbung. Mit der näheren Untersuchung dieses Körpers, welcher ohne Zweifel ein Amidokresol sein wird, bin ich z. Z. noch beschäftigt.

Auch *p*-Nitrotoluol führt in ganz vorzüglicher Ausbeute zu einem elektrolytischen Reductionsproduct; da in diesem Falle jedoch die Reaction unter Verdoppelung des Moleküls in einem ganz anderen Sinne verläuft, so will ich diese abnorme Reaction erst am Schlusse meiner Mittheilung beschreiben.

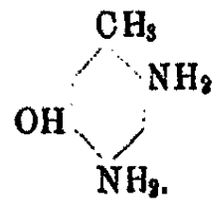
3. *m*-Dinitrobenzol (A).

Das bei der Reduction des *m*-Dinitrobenzols entstehende Reductionsproduct ist in Schwefelsäure nicht so schwer löslich, wie die bislang beschriebenen Körper und scheidet sich deshalb bei der Elektrolyse nicht sofort aus. Lässt man die schwefelsaure Lösung jedoch über Nacht an einem kühlen Orte, am besten im Eisschrank stehen, so erstarrt dieselbe zu bräunlich gefärbten Krystallen, welche zum Zwecke der Reinigung in heissem Wasser gelöst und bis zur Trübung mit erwärmten Alkohol versetzt werden. Beim Erkalten scheiden sich lange farblose Krystallnadeln ab. Der Analogie nach erwartete ich anfangs, dass das schwefelsaure Salz eines Diamidoresorcins vorlag, indem eine jede der beiden Nitrogruppen in dem oben ausgeführten Sinne reagirt hatte; allein die nähere Untersuchung ergab, dass dies nicht der Fall war, dass vielmehr nur eine derselben dies gethan hatte, die andere jedoch in normaler Weise reducirt war, dass demnach das bekannte *o*-*p*-Diamidophenol entstanden war. Eine genaue Vergleichung mit dem auf die übliche Weise aus *o*-*p*-Dinitrophenol erhaltenen Körper, dessen salzsaures Salz heute leicht zugänglich ist, indem dasselbe als photographischer Entwickler von Lumière in den Handel gebracht wird, ergab die volle Identität beider. Der durch Eisenchlorid erzeugten kirschrothen Färbung sei als weitere Farbenreaction noch hinzugefügt, dass beide mit Sodalösung versetzt sich an der Luft intensiv blau färben. Nach der Schotten-Baumann'schen Methode wurde auch hier das Tribenzoat hergestellt, welches sich sowohl durch Schmelzpunkt wie Analyse mit der bereits bekannten Substanz identisch erwies.

4. *o*-*p*-Dinitrotoluol (A).

Die Reaction bot in diesem Falle anfangs grosse Schwierigkeiten, indem es in der bisher beschriebenen Weise nicht gelingen wollte, ein festes Reactionsproduct zu erhalten; dass ein solches jedoch in der Lösung vorhanden war, ergab sich daraus, dass einerseits kein Dinitrotoluol mehr vorhanden war und andererseits die verdünnte, schwefelsaure Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv violetrothe Färbung gab. Bei der Modificirung der Versuchsbedingungen wurde unter anderm versucht, die Reduction nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei Wasserbadtemperatur vorzunehmen; auch unter diesen Umständen fand keine directe Abscheidung eines festen Körpers statt, jedoch schied in diesem Falle die schwefelsaure Lösung nach ein- bis zweitägigem Stehen Krystallnadeln ab, allein nicht in so reichlicher Menge, wie dies beim Dinitrobenzol der Fall war. Die Ausbeute an diesen kann bei weiteren Reductionen dadurch verbessert werden, dass man die bei einem früheren Versuche erhaltene schwefelsaure Mutterlauge, welche mit dem neuen Sulfat gesättigt ist, wiederum als Lösungsmittel für neue Mengen des Dinitrokörpers benutzt.

Der so erhaltene Körper, welcher wie das schwefelsaure Diamidophenol umkrystallisirt wird, bildet farblose derbe Krystallnadeln, welche sich an der Luft etwas bräunlich färben. Die wässerige Lösung derselben liefert mit Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, Bichromat, Salpetersäure, Bromwasser, eine intensiv violetrothe Färbung; mit Alkali tritt zunächst eine schwach gelbliche Färbung auf, welche bei längerem Stehen an der Luft in Tiefbraun übergeht. Um die freie Base aus dem Salz abzuscheiden, wandten wir eine Methode an, welche kürzlich von Lumière und Seyewetz (Compt. rend. 116, 1202) angegeben ist. Erwärmt man das Salz mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsauren Natron, so scheiden sich beim Erkalten breite Nadeln der freien Base ab, welche jedoch äusserst unbeständiger Natur sind; dieselben wurden schnell an der Saugpumpe abfiltrirt, mit wenig schwefliger Säure, darauf mit Alkohol und Aether nachgewaschen und schliesslich auf Thon und zwischen Filtrirpapier abgepresst. Der so erhaltene Körper erwies sich bei der Analyse als Diamidokresol und zwar muss demselben, wie aus zwei weiteren, unten angeführten Synthesen hervorgeht, die folgende Constitution zukommen.



Analyse: Ber. Procente: N 20.28.
Gef. » » 19.58.

Der etwas grosse Analysenfehler findet seine Erklärung darin, dass die Substanz äusserst leicht zersetzlich ist und dass sie aus diesem Grunde schnell durch blosses Abpressen getrocknet werden musste. Das freie Diamidokresol schmilzt unter Bräunung scharf bei 170°.

II. Reduction von Nitroaminen.

5. *m*-Nitroanilin (v. O.).

Wie die bisherigen Versuche ergeben haben, verläuft die Reduction von Nitroaminen äusserst glatt und es findet hierbei eine so reichliche Abscheidung schwer löslicher Sulfate statt, dass man den Inhalt der Thonzelle ohne Gefahr des Auslaufens umkehren kann. Aus *m*-Nitroanilin wurde so ein Sulfat erhalten, welches sich in allen seinen Eigenschaften als mit dem aus *m*-Dinitrobenzol erhaltenen Körper und somit als mit dem *o*-*p*-Diamidophenol identisch erwies.

6. *o*-Nitro-*p*-toluidin (v. O.).

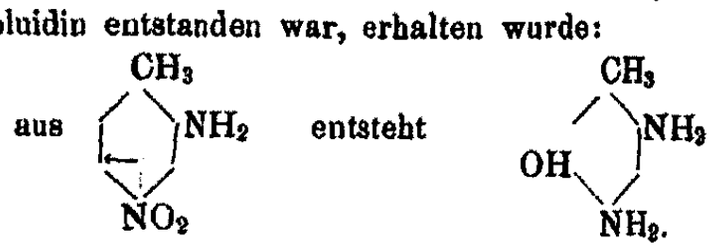
Auch aus diesem Nitroamin erhält man in sehr guter Ausbeute das schwefelsaure Salz eines Diamidokresols, welches sich durch seine

charakteristischen Farbenreactionen, seine Derivate sowie den bei 170° liegenden Schmelzpunkt der freien Base mit dem oben beschriebenen Diamidokresol identisch erwies. Da in diesem Falle nur eine Nitrogruppe vorhanden und die Para-Stellung zu dieser unbesetzt ist, so muss hier unzweideutig ein Körper von folgender Constitution entstehen:



7. *p*-Nitro-*o*-toluidin.

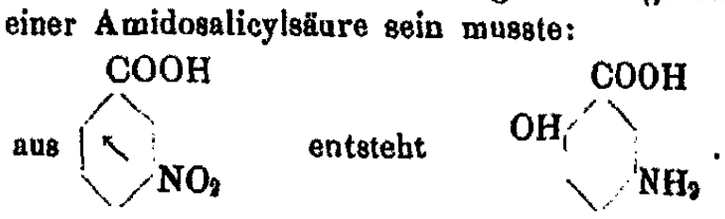
Das hieraus erhaltene Sulfat entsteht ebenfalls in fast quantitativer Ausbeute und bot die Untersuchung des Reductionsproductes in diesem Falle besonderes Interesse, da die Para-Stellung zur Nitrogruppe besetzt ist. Wie nun in zahlreichen Fällen unter derartigen Umständen der eintretende Substituent die Ortho-Stellung aufsucht, so trat auch hier die gleiche Erscheinung auf, indem dasselbe Diamidokresol, welches sowohl aus dem Dinitrotoluol, wie aus dem o-Nitro-*p*-toluidin entstanden war, erhalten wurde:



III. Reduction von Nitrocarbonsäuren.

8. *m*-Nitrobenzoësäure (S).

Aus dieser wurde bei der Reduction eine Substanz erhalten, welche der oben aufgestellten Gesetzmässigkeit zufolge das schwefelsaure Salz einer Amidosalicylsäure sein musste:



Wie erwartet, erwies sich denn auch das Reactionsproduct als mit dieser vollkommen identisch. Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen breiten Nadeln.

Erwärmt man das Sulfat mit einer Lösung von neutralem, schwefligsauren Natrium, so scheidet sich beim Erkalten die freie Amidosalicylsäure in centimeterlangen farblosen Krystallen ab, welche, mit schwefliger Säure, Alkohol und Aether nachgewaschen, im Gegensatz zu der mit Alkali abgeschiedenen freien Säure vollkommen luftbeständig sind. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 9.15.
Gef. » » 9.49.

Die Säure zeigt keinen Schmelzpunkt, zerfällt vielmehr beim Erhitzen in Kohlensäure und Amidophenol.

9. *m*-Nitro-*p*-tolylsäure (S)

liefert in glatter Weise das schwefelsaure Salz einer Amidokresotinsäure, welcher die folgende Constitution zukommen muss:



Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Wasser in farblosen wasserhaltigen Nadeln, welche an der Luft verwittern und dadurch in Wasser schwerlöslich werden. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Zur Charakterisirung wurde die Amidogruppe nach Sandmeyer durch Chlor, Brom und Jod ersetzt, was sich in äusserst glatter Weise vollzieht. Die Chlorkresotinsäure krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättern, welche bei 203—204° schmelzen und als Derivat der Salicylsäure eine violette Färbung mit Eisenchlorid liefern:

Analyse: Ber. für $C_6H_2(CH_3)(OH)Cl.CO_2H$
Procente: Cl 19.08.
Gef. » » 18.76.

Die Bromkresotinsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 211° und zeigt ebenfalls die oben erwähnte Farbenreaction:

Analyse: Ber. Procente: Br 28.87.
Gef. » » 28.6.

Die entsprechende Jodverbindung bildet derbe, etwas bräunlich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 227° und zeigt auch die Eisenchloridreaction.

Analyse: Ber. Procente: J 45.68.
Gef. « » 45.74.

10. Nitroterephtalsäure (S).

Das bei der Elektrolyse dieser Säure sich in farblosen Blättchen abscheidende Sulfat zeigt den soeben beschriebenen gegenüber die Eigenschaft, durch Wasser dissociirt zu werden, wobei sich die freie Amido-oxysäure in Form orangegelber Kryställchen abscheidet; dieselben lösen sich in heissem Wasser fast farblos auf und scheiden sich beim Erkalten in schön krystallisirter Form wieder aus. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung; mit salpetriger Säure erhält man eine in derben braunrothen Nadeln krystallisirende, schwerlösliche Diazoverbindung.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(NH_2)(OH)(CO_2H)_2$
Procente: C 48.73, H 3.5, N 7.1.
Gef. » » 48.73, » 3.19, » 7.39.

11. Nitroisophtalsäure (S).

Das hieraus erhaltene Sulfat bildet farblose Blätter, welche, wenn sie noch mit etwas Schwefelsäure behaftet sind, sich in wenig Wasser auflösen; versetzt man jedoch mit mehr Wasser, so wird auch dieses Sulfat dissociirt und es scheidet sich die freie Säure ab. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, wasserhaltigen Nadeln von der Formel $C_6H_2(NH_2)(OH)(CO_2H)_2 + H_2O$. Erhitzt man auf 180°, so entweicht das Wasser und man erhält eine gelbgefärbte, wasserfreie Säure.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 8.37.
Gef. » » 8.8.

Die wasserfreie Säure gab bei der Analyse:

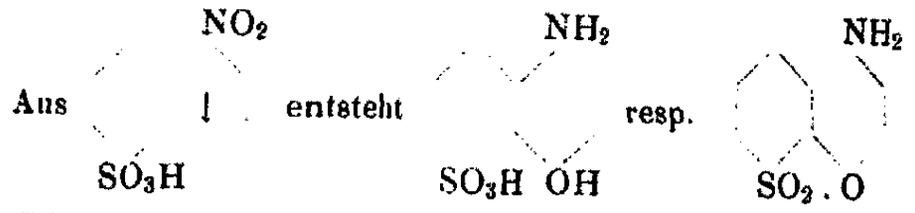
Analyse: Ber. Procente: C 48.73, H 3.5, N 7.1.
Gef. » » 48.78, » 3.83, » 7.24.

IV. Reduction von Nitrosulfosäuren (H).

Die Isolirung der elektrolytischen Reductionsproducte bietet bei den Nitrosulfosäuren, ihrer Leichtlöslichkeit wegen, grössere Schwierigkeiten als bisher und ist dieselbe bislang nur in einem Falle gelungen.

12. $\alpha_1\alpha_3$-Nitronaphtalinsulfosäure (H).

Das Reductionsproduct krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden Blättchen, welche durchaus verschieden sind von der $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure, und liegt in ihnen sicher eine Amidonaphtolsulfosäure resp. ein Amidosulton vor:



Die ammoniakalische Lösung des Körpers reducirt bereits in der Kälte äusserst kräftig, indem sie aus Silbernitrat reichliche Mengen metallisches Silber abscheidet, eine Reaction, welche die Naphtylaminsulfosäure nicht zeigt. Eine nähere Untersuchung des Körpers beschäftigt mich z. Z. noch.

V. Reduction des p-Nitrotoluols (K).

Wie schon oben erwähnt, verläuft die Reduction des *p*-Nitrotoluols in einem ganz anderen Sinne. In diesem Falle scheidet sich das Reductionsproduct auch bei längerem Stehen nicht in festem Zustand ab; giesst man jedoch den Zelleninhalt in sein vierfaches Volum

kalten Wassers, so scheiden sich beim Erkalten in fast quantitativer Ausbeute lange, farblose Nadeln eines in Wasser schwerlöslichen Sulfats aus, welche aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure umkrystallisirt werden können. Man erhält das Sulfat so in prächtigen, blendend weissen Nadeln, die mit Wasser nachgewaschen sich in Folge von Dissociation etwas röthlich färben. Erwärmt man dieselben mit Sodalösung, so erhält man die freie Base, welche aus Alkohol in derben, orangerothen Krystallen vom Schmelzpunkt 119° krystallisirt. Die Lösung derselben sowohl in Alkohol, wie in Benzol und Eisessig ist nur schwach gelblich gefärbt und bietet es einen merkwürdigen Anblick, zu sehen, wie die dunkelrothen Krystalle sich fast farblos auflösen und wie aus einer solchen ungefärbten Lösung sich derbe dunkelrothe Krystalle wiederum abscheiden.

Analyse: Ber. für C_7H_7NO

Procente: C 69.42, H 5.8, N 11.57.
Gef. » » 69.84, » 5.89, » 11.44.

Eine Moleculargewichtsbestimmung, welche nach der Raoultschen Methode in Benzollösung ausgeführt wurde, ergab, dass dem Körper das doppelte Moleculargewicht zukommt.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$. 242.
Gef. 225. 229.

Um zu entscheiden, in welcher Form die zwei Stickstoffatome vorhanden sind, wurden verschiedene Versuche ausgeführt; so ergab eine quantitative Diazotirung, dass in dem Körper nur eine Amidogruppe vorhanden ist; erwärmt man die Base mit Essigsäureanhydrid, so erhält man ein Acetylderivat, welches aus Eisessig in derben, gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 174° krystallisirt und sich bei der Analyse als ein Monoacetylderivat erwies.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NO_2NHCOCH_3$

Procente: C 67.67, H 5.63.
Gef. » » 68.07, » 5.66.

Mit Benzoylchlorid erhält man ein Monobenzoylderivat, welches aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 185° krystallisirt und dessen Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NO_2NHCOC_6H_5$.

Procente: » 8.09,
Gef. » N 7.95.

Erwärmt man die alkoholische Lösung der Base mit Phenylsenföl, so scheidet sich beim Erkalten ein Thioharnstoffderivat aus, welches durch Zusammentritt eines Moleküles der Base mit einem Molekül Phenylsenföl entstanden ist. Dasselbe bildet weisse Blättchen, welche bei 167° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NO_2NHCSNHC_6H_5$.

Procente: » 8.59,

Gef. » S 8.69.

Mit Benzaldehyd condensirt sich die Base unter Wasseraustritt zu einem Benzylidenderivat, welches farblose, breite Nadeln vom Schmp. 194° bildet.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NO_2N:CHC_6H_5$

Procente: » 8.48,

Gef. » N 8.68.

Um noch einen letzten Beweis für die Anwesenheit nur einer Amidogruppe zu erbringen, wurde die Diazolösung durch Erwärmen in das entsprechende Phenol übergeführt, eine Reaction, die uns anfänglich grosse Schwierigkeiten machte, indem hierbei nur harzige Körper erhalten wurden. Dieselbe gelang jedoch schliesslich, als die aus 2 g der Base hergestellte Diazolösung mit Wasser auf etwa ½ Liter verdünnt, mit 50 ccm Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das Phenol scheidet sich unter diesen Umständen krystallinisch ab und kann durch Umkrystallisation aus einer Mischung von Benzol mit Ligroïn in Form derber gelber Nadeln vom Schmp. 117° erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NO_2.OH$.

Procente: C 69.10, H 5.35, N 5.76.

Gef. » » 69.47, » 5.68, » 5.83.

Von weiteren Derivaten sei noch erwähnt, dass die Eisessiglösung mit Brom versetzt ein in farblosen Blättchen vom Schmp. 150° krystallisirendes Dibromid liefert.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2Br_2$.

Procente: Br 40.00.

Gef. » » 39.88.

Löst man die Base in Salzsäure auf, so erhält man ein in langen farblosen Nadeln krystallisirendes Salz, welches bei der Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2HCl$.

Procente: HCl 13.10.

Gef. » » 13.07.

Um weitere Aufklärung über die Constitution des Körpers zu erhalten, wurde derselbe mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Es wurde so eine Base erhalten, welche sich durch Zusatz von Alkali ölig abschied und einen Siedepunkt von ca. 380° besitzt; die destillirte Base erstarrte nach längerer Zeit im Exsiccator und konnte aus verdünntem Alkohol in Form langer Nadeln vom Schmp. 59—60° erhalten werden. Grössere Mengen der Base auf diese Weise krystallisirt zu erhalten, ist bei der jetzt herrschenden hohen Temperatur nicht gelungen. Das schwefelsaure Salz dieser Base krystallisirt in farblosen Nadeln:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 + H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 31.61.

Gef. » » 31.42.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid resultirt ein Acetylderivat, welches bei 220° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}(NHCOCH_3)_2$.

Procente: C 73.3, H 6.7.

Gef. » » 73.12, » 6.97.

Diazotirt man das Diamin in schwefelsaurer Lösung und erwärmt die sehr verdünnte Diazolösung (auf 2 g Base ½ Liter Wasser) auf dem Wasserbade, so scheidet sich das Phenol z. Th. in festem Zustande ab, z. Th. kann es aus der wässrigen Lösung ausgeäthert werden. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 138—139°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}(OH)_2$.

Procente: C 78.5, H 6.54.

Gef. » » 78.16, » 6.42.

Was nun schliesslich die Constitution des elektrolytischen Reductionsproductes anbelangt, so folgt aus obigen Versuchen mit Sicherheit, dass dasselbe eine Amido- und eine Nitrogruppe besitzt, dass ihm demnach die Formel $C_{14}H_{12}.NO_2.NH_2$ zukommt. Denn nur unter der Annahme, dass das zweite Stickstoffatom in Form einer Nitrogruppe vorhanden ist, ist die Entstehung eines Phenols $C_{14}H_{12}(OH)_2$ zu erklären. Es wäre demnach nur noch die Constitution des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes, $C_{14}H_{14}$, aufzuklären. Anfangs neigte ich der Ansicht zu, dass die beschriebenen Körper Derivate des Stilbens seien. Allein Vieles sprach gegen diese Annahme. Zunächst ist sowohl ein Nitroamidostilben sowie ein Di-*p*-Amidostilben bekannt. Beide Körper sind jedoch durchaus verschieden von meinem Nitroamin und Diamin. Fernerhin stimmte der Wasserstoffgehalt des Nitroamins, des Nitrophenols sowie des zweiwerthigen Phenols zu schlecht auf ein Stilbenderivat. Um den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu gewinnen, habe ich zahlreiche Versuche ausgeführt, bislang jedoch ohne ein sicheres Resultat zu erzielen. So wurde die Diazoverbindung des Diamins mit Alkohol erhitzt, mit Zinnoxydulnatron reducirt etc.; stets wurden jedoch nur unerquickliche Harze erhalten. Etwas Aufklärung schaffte die Zinkstaubdestillation des Phenols, wobei ich in reichlicher Ausbeute Anthracen erhielt. Da Anthracen, $C_{14}H_{10}$, nun aber noch weniger Wasserstoff als Stilben, $C_{14}H_{12}$, enthält, so stimmen die Analysen auf Derivate dieses Kohlenwasserstoffes noch schlechter. Es wurde fernerhin das Diamin nach Sandmeyer in ein Dinitril, dieses durch Verseifen mit Salzsäure in eine Dicarbonsäure übergeführt und letztere der Brenzreaction unterworfen. Es wurde hierbei eine Mischung eines öligen und eines festen Kohlen-

wasserstoffes erhalten, welch letzterer sich wiederum als Anthracen erwies. Da, wie bereits erwähnt, es sehr unwahrscheinlich ist, dass in den beschriebenen Körpern Anthracenderivate vorliegen, so drängt sich die Annahme auf, dass bei der hohen Temperatur der Zinkstaubdestillation und Brenzreaction sich jener Kohlenwasserstoff durch Wasserstoffabspaltung aus einem höher hydrirten bildet. Wie nun angegeben, soll das *o*-Benzyltoluol, $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CH_3$, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr unter Verlust von 4 Wasserstoffatomen ziemlich reichliche Mengen Anthracen liefern und erscheint demnach die Vermuthung, dass das *o*-Benzyltoluol den beschriebenen Körpern zu Grunde liegt, als wohl berechtigt. Das elektrolytische Reductionsproduct würde demnach möglicher Weise als ein Nitroamido-*o*-benzyltoluol anzusprechen sein. Die Entstehung dieses Körpers könnte man dann vielleicht so erklären, dass sich aus einem Tolylhydroxylamin durch Umlagerung Amidobenzylalkohol bildet und dass dieser unter dem Einfluss der Schwefelsäure sich mit einem Molekül *p*-Nitrotoluol unter Wasseraustritt condensirt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.OH\\NH_2\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\NH_2\end{matrix}-C_6H_3<\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix} + H_2O.$$

Es sind zur Zeit weitere Versuche im Gange, um diese Annahme durch das Experiment zu prüfen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche habe ich in Gemeinschaft mit den HHrn. stud. Koppert, Abresch, von Olivekrona, Seidel und Heyder ausgeführt und ist der Antheil eines jeden derselben an unserer gemeinsamen Arbeit aus den hinter jeder Ueberschrift befindlichen Anfangsbuchstaben der Namen jener Herren zu ersehen. Zum Schluss erfülle ich noch die angenehme Pflicht, meinem Assistenten, Hrn. Dr. Düsterbehn, für die ausgezeichnete Hülfe, welche derselbe mir bei obiger Arbeit geleistet hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

355. Theodor Posner: Ueber das Styrylamin und einige Derivate desselben.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Die vorliegende Arbeit behandelt das Styrylamin, das erste bekannte ungesättigte Amin der aromatischen Reihe, sowie das Distyrylamin und Tristyrylamin. Im Anschluss hieran prüfte ich das Verhalten des aus dem Styrylamin erhältlichen Styrylphenylthioharn-

stoffs in Bezug auf Umlagerungen, wie solche von Gabriel[1]) und seinen Schülern[2]) bei Harnstoffen mit ungesättigten Radicalen beobachtet worden sind.

Die Untersuchung wurde auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel ausgeführt.

1. Styrylphtalimid, $C_6H_5.CH:CH.CH_2.N.C_8H_4O_2$.

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde anfänglich das Styrylbromid angewandt; da aber die Ausbeuten ausserordentlich schlecht und die erhaltenen Producte stark verschmiert waren, benutzte ich später das Chlorid, und zwar erhielt ich nunmehr nahezu die doppelte Menge an Phtalylverbindung als bei Verwendung des Bromids.

Das Styrylchlorid gewinnt man nach der Vorschrift von Ramdohr[3]) durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in krystallisirten Zimmtalkohol als ein weingelbes Oel, welches weder für sich noch mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig ist. Dasselbe wird mit Sodalösung und Wasser gewaschen und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet.

Zur Darstellung des Styrylphtalimids wird trockenes Styrylchlorid mit der äquivalenten Menge Phtalimidkalium innig gemischt und das Gemenge mehrere Stunden lang auf 160° erhitzt, bis eine Probe der dickflüssigen Masse beim Erkalten völlig erstarrt. Das Reactionsproduct wird zerkleinert, zur Entfernung des Chlorkaliums mit Wasser ausgekocht und aus 90procentigem Alkohol oder aus Essigsäure von 90 pCt. umkrystallisirt. Dann befreit man die Substanz durch Verreiben mit kalter verdünnter Natronlauge von Phtalimid und gewinnt durch nochmalige Krystallisation weisse kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 153°, welche sehr schwer in Wasser, leichter in heissem Alkohol und Eisessig löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$.

Procente:	C 77.56,	H 4.94,	N 5.32.
Gef.	» 77.92,	» 5.19,	» 5.69.

2. Styrylphtalaminsäure, $C_9H_9NHCOC_6H_4CO_2H$.

5 g Styrylphtalimid werden mit etwa 12 ccm 10procentiger warmer Kalilauge gelöst. Bei Zusatz von Salzsäure fällt die Aminsäure zunächst als ein zäher Schleim aus, der aber bei längerem Stehen zu einer körnigen Masse erstarrt. Dieselbe wurde durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt; sie krystallisirt aus heissem Benzol, schmilzt bei 132° und löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in heissem Benzol.

[1]) Diese Berichte 22, 1140, 2984.
[2]) B. Prager, diese Berichte 22, 2991; C. Avenarius, ebenda 24, 266.
[3]) Zeitschr. f. Pharm. 1858, 120.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO_3$.

Procente: N 4.95.

Gef. » » 5.37.

Ihr Silbersalz bildet einen flockigen weissen Niederschlag, der sich am Licht bräunt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}NO_3Ag$.

Procente: Ag 27.83.

Gef. » » 27.84.

3. Styrylamin, $C_6H_5CH:CH.CH_2.NH_2$.

a) Aus Styrylphtalaminsäure. Die Styrylphtalaminsäure wird mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, bis die körnige Styrylphtalaminsäure völlig verschwunden ist und ein lockerer krystallinischer Niederschlag sich ausgeschieden hat. Dieser besteht aus Phtalsäure und zurückgebildetem Styrylphtalimid, dessen Menge etwa 40 pCt. der angewandten Aminsäure ausmacht. Eine derartige Rückbildung des Imids aus der Aminsäure ist bereits mehrfach[1]) beobachtet worden. Die vom Niederschlag abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten Styrylaminchlorhydrat, gemischt mit etwas Phtalsäure, von der man es durch Lösen in möglichst wenig kaltem Wasser trennt. Alle Versuche, aus Styrylphtalimid selbst durch Erhitzen mit Salzsäure oder Eisessig und Salzsäure im Einschlussrohr das Amin zu bereiten, ergaben nur harzige Producte.

b) Aus Styrylchlorid und Ammoniak. Ich versuchte nunmehr, auch nach Ramdohr's[2]) Verfahren die ungesättigte Base zu bereiten, und erhitzte Styrylchlorid mit dem zehnfachen Volumen alkoholischen Ammoniaks im Einschlussrohr drei Tage lang auf 100°. Der Rohrinhalt wurde zunächst auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des Ammoniaks erwärmt, dann angesäuert und bis zur Verjagung des Alkohols weiter erhitzt. Die Ausbeuten am Styrylamin waren ausserordentlich schlecht; da hauptsächlich die secundäre und tertiäre Aminbase gebildet war, welche von Ramdohr merkwürdigerweise völlig übersehen worden sind. Der beim Eindampfen des angesäuerten Rohrinhaltes zurückbleibende Rückstand löst sich nämlich in kaltem Wasser nur zum kleinsten Theile; aus dieser Lösung krystallisirt beim Eindampfen Styrylaminchlorhydrat. Der in kaltem Wasser nicht lösliche, wenig gefärbte, aber etwas verschmierte Rest besteht wesentlich aus einem Gemisch der Chlorhydrate des secundären und tertiären Styrylamins. Die Trennung der Producte wird zweckmässig in der Weise vorgenommen, dass man den ganzen beim Eindampfen des angesäuerten Rohrinhalts hinterbleibenden Rückstand in einem grossen Schütteltrichter mit gleichen Theilen kalten Wassers

[1]) Diese Berichte 22, 3256. [2]) Zeitschrift f. Pharmacie 1858, 128.

und Aethers längere Zeit heftig schüttelt; hierbei löst der Aether die schmierigen Producte, wärend das Styrylaminchlorhydrat in die wässrige Lösung geht und die in kaltem Wasser und in Aether unlöslichen Salze des Di- und Tristyrylamins als schneeweisses krystallinisches Pulver sich zwischen beiden Flüssigkeitsschichten ausscheiden. Die beiden Flüssigkeitsschichten werden abgesaugt, im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Lösung zur Trockne eingedampft. Die Trennung und die Eigenschaften, sowie einige Derivate der secundären und tertiären Base sind weiter unten beschrieben. Ramdohr hat das gesammte Reactionsproduct in Wasser, also offenbar unter Anwendung von Wärme in Lösung gebracht, muss also, als er auskrystallisiren liess, ein Gemenge der Chlorhydrate der drei Basen erhalten haben; da aber allein die primäre Base mit Platinchlorid einen Niederschlag giebt, so ist es begreiflich, dass er das Platindoppelsalz, das einzige von ihm untersuchte Derivat des Styrylamins, rein gewonnen hat.

Eigenschaften des Styrylamins. Eine sehr concentrirte Lösung des Styrylaminchlorhydrats wurde mit festem Kali versetzt und die abgeschiedene ölige Base mit festem Kali getrocknet. Destillirt bildet sie eine fast wasserhelle ölige Flüssigkeit, welche dem Benzylamin ähnlich riecht. Dieselbe siedet unter einem Druck von 775 mm unzersetzt bei 235—237° und ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Das Styrylamin zieht an der Luft mit grosser Begierde Kohlensäure an. Es ist hiernach leicht zu verstehen, dass Ramdohr beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Styrylaminlösung Krystalle erhalten hat; sie bestanden offenbar aus Styrylamincarbonat, welches er fälschlich für die freie Base angesehen hat.

Das Chlorhydrat ist ziemlich leicht löslich in Wasser. Es krystallisirt in schneeweissen seidenglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 210°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}NCl$.

Procente: Cl 20.94.

Gef. » » 20.72.

Das Pikrat fällt als krystallinischer Niederschlag, ist schwerlöslich in Wasser und schmilzt bei 173°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_4O_7$.

Procente: C 49.72, H 3.87, N 15.47.

Gef. » » 49.69, » 4.28, » 15.15.

Das Chlorplatinat fällt als schwerlöslicher eigelber Niederschlag vom Schmelzpunkt 205—207°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{24}N_2PtCl_6$.

Procente: Pt 28.79.

Gef. » » 28.51.

4. Derivate des Styrylamins.

1. Styrylbenzamid, $C_6H_5 . CH : CH . CH_2 . NH . CO . C_6H_5$,

wird in üblicher Weise aus Styrylaminchlorhydrat, Natronlauge und Benzoylchlorid in Form von Oeltropfen erhalten, die bei längerem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarren. Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Amid in Nadeln vom Schmelzpunkt 94—95°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO$

Procente: C 81.01, H 6.32, N 5.90.
Gef. » » 80.66, » 6.76, » 6.19.

2) Styrylphenylthioharnstoff,

$C_6H_5NH . CS . NH . CH_2 . CH : CH . C_6H_5$.

Salzsaures Styrylamin wird in Wasser gelöst, die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Zu der ätherischen Lösung setzt man tropfenweise die berechnete Menge (1 Mol.) Phenylsenföl. Nach dem Erkalten und Abdunsten des Aethers hinterbleibt der Thioharnstoff zuweilen krystallinisch, zuweilen als zähe Flüssigkeit, die manchmal erst nach mehreren Tagen erstarrt. Der Körper schiesst aus absolutem Alkohol oder besser aus einem Gemisch von Essigester und Ligroïn in schönen weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 116—118° an, die in Wasser und Aether sehr schwer, in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2S$.

Procente: C 71.64, H 5.96, N 10.45, S 11.94.
Gef. » » 71.69, » 6.23, » 10.34, » 12.43.

Es wurde auch versucht, Methyl-, Aethyl- und Allylsenföl an das Styrylamin zu addiren. In allen Fällen machte sich die Reaction durch starke Wärmeentwicklung bemerkbar, doch wurden stets nur harzige Massen erhalten.

3. Styrylphenyl-ψ-thioharnstoff.

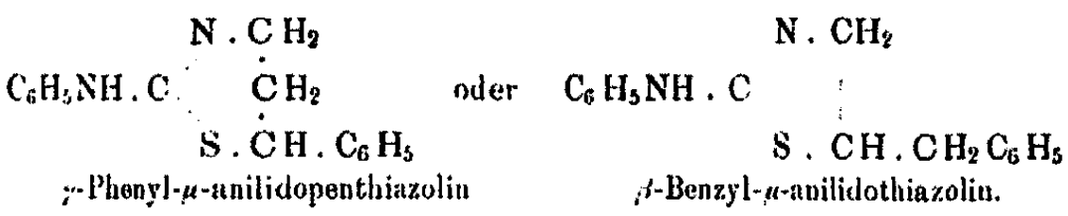
5 g Styrylphenylthioharnstoff wurden mit 50 ccm rauchender Salzsäure 3 Stunden lang im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Es war vorauszusehen, dass der Thioharnstoff, wie dies in analogen Fällen [1]) beobachtet worden ist, im Sinne seiner Pseudoform reagiren, und zwar intermediär im Styrylrest Chlorwasserstoff anlagern würde, um dann sofort das angelagerte Chlor mit dem am Schwefel stehenden Wasserstoff unter Bildung eines Ringes wieder abzuspalten. Da für die Pseudoform des Styrylphenylthioharnstoffs zwei Formeln:

I. $C(N . CH_2 . CH : CH . C_6H_5)(SH)(NHC_6H_5)$ und II. $C(NH . CH_2 . CH : CH . C_6H_5)(SH)(NC_6H_5)$

[1]) Diese Berichte 22, 1140, 2984 und 2991 und 24, 266.

möglich sind und in jedem dieser beiden Fälle die intermediäre Chlorwasserstoffanlagerung das Chlor entweder in α- oder in β-Stellung zum Phenyl stellen kann, so sind für die Ringbildung zunächst vier Möglichkeiten vorhanden.

Da jedoch nach den Erfahrungen, welche Prager und Avenarius in den eingangs citirten Arbeiten über die Umlagerung symmetrisch substituirter Thioharnstoffe gemacht haben, die beiden von der Pseudoform II abgeleiteten Formeln in Wegfall kommen, so dürfte die resultirende Base entweder



γ-Phenyl-μ-anilidopenthiazolin

β-Benzyl-μ-anilidothiazolin.

zu formuliren sein.

Zwischen diesen beiden Formeln konnte leider nicht entschieden werden, da die Spaltungs- und Oxydationsversuche zu keinem Ergebniss führten. Die neue Base soll daher, entsprechend der von Gabriel [1]) gewählten Benennung, mit Styrylphenyl-ψ-thioharnstoff bezeichnet werden. Man isolirt sie wie folgt:

Das im Digestionsrohr enthaltene dicke gelbbraune Oel wird, nachdem man die wässrige Schicht abgegossen hat, in heissem Wasser gelöst und dann mit Alkali versetzt. Hierbei scheiden sich weisse Flocken ab, welche aus siedendem Alkohol oder besser aus Amylalkohol in sehr schön ausgebildeten farblosen Prismen anschiessen, die bei 205° schmelzen, in Wasser nicht und in Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Aus der Analyse ergab sich die erwartete Isomerie mit dem Styrylphenylthioharnstoff.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2S$.

Procente: C 71.64, H 5.96, N 10.45, S 11.94.

Gef. » » 71.72, » 6.29, » 9.98, » 11.70.

Das Chlorhydrat und Bromhydrat krystallisiren nicht. Dieselben sind in Wasser schwer und bei Anwesenheit freier Säure fast garnicht löslich. Aus wässriger Lösung scheiden sie sich daher auf Zusatz von Säure als ein hellbraunes Oel aus.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 200°.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{19}SN_5O_7$.

Procente: N 14.08.

Gef. » » 14.18.

Das Chloroplatinat fällt als hellgelber mikrokrystallinischer Niederschlag. Es schmilzt bei 182° unter Zersetzung.

[1]) Diese Berichte 22, 1140.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{34}N_4S_2PtCl_6$.

Procente: Pt 20.57.

Gef. » » 20.61.

5. Anlagerungsversuche.

Alle vorbeschriebenen Styrylverbindungen zeigen sich deutlich als ungesättigte Verbindungen dadurch, dass sie Brom schon in der Kälte mit grösster Leichtigkeit addiren. Aus den erhaltenen Producten liessen sich jedoch meist keine krystallisirenden Producte isoliren. Nur beim Styrylphtalimid gelangte ich durch Anlagerung von Brom zu wohlcharakterisirten Verbindungen, und zwar entstehen hier:

Zwei isomere Styrylphtalimiddibromide,

$C_6H_4O_2 : N . CH_2 . CHBr . CHBr . C_6H_5$.

3 g Styrylphtalimid werden in mässig warmem Chloroform gelöst und unter starker Kühlung mit 1.8 g Brom versetzt. Das Brom wird völlig absorbirt, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt. Lässt man das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, so bleibt eine weisse schmierige Masse zurück, die jedoch durch Zusatz von wenig Schwefelkohlenstoff oder Eisessig krystallinisch wird. Dieselbe wird pulverisirt und, mit wenig Eisessig verrieben, auf Thon gestrichen. Es hinterbleibt ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver, das bei 115° theilweise, aber erst bei etwa 150° völlig schmilzt. Es war daher anzunehmen, dass ein Gemenge zweier verschiedener Körper vorlag.

Löst man das Reactionsproduct in siedendem Essigester, so fällt beim Erkalten ein Körper aus, der bei etwa 160° schmilzt. Fügt man nun zum Filtrat das etwa 20fache Vol. Ligroïn, so fällt der zweite Körper, der bei ca. 115° schmilzt.

Der höher schmelzende Körper wurde nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 165° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2Br_2$.

Procente: C 48.34, H 3.08, N 3.32, Br 37.67.

Gef. » » 48.43. » 3.19, » 3.51, » 37.52.

Zur Reinigung löste ich den niedriger schmelzenden Körper in einer kleinen Menge siedenden Toluols und setzte darauf Ligroïn zu, bis sich die Lösung deutlich trübte. Nach einigem Stehen schieden ich braune Flocken aus. Hierauf wurde die Flüssigkeit filtrirt und stark gekühlt. Im Laufe mehrerer Tage krystallisirte aus der Lösung ein Körper in farblosen Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 117°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2Br_2$.

Procente: C 48.34, H 3.08, N 3.32, Br 37.67.

Gef. » » 47.97, » 3.22, » 3.69, » 37.33.

Wie die Analysen zeigen, sind die beiden durch Addition von Brom an Styrylphtalimid entstehenden Körper gleich zusammengesetzt.

Es muss dahingestellt bleiben, ob die beiden Körper stereoisomer sind. Sie würden dann in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die von Pückert [1]) und Wislicenus [2]) erhaltenen Dibromide der Angelica- und Tiglinsäure.

Ein Versuch, das Styrylphtalimiddibromid durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohr auf 150° in Phtalsäure und das Bromhydrat des Styrylamindibromids zu spalten, führte zu keinem Ergebniss. Ebenso waren alle Versuche, Halogenwasserstoff durch Erhitzen im Rohr an Styrylverbindungen anzulagern, ohne Erfolg, da stets nur harzige Producte entstanden.

6. Di- und Tristyrylverbindungen.

Wie schon oben erwähnt, bildet sich aus Styrylchlorid und alkoholischem Ammoniak die primäre Base nur in geringer Menge und kann aus dem Reactionsproducte in Form ihres in kaltem Wasser leicht löslichen Chlorhydrates isolirt werden. Nachdem aus dem unlöslichen Rückstand, die schmierigen Nebenproducte, wie vorher beschrieben, durch Schütteln mit Aether entfernt sind, behält man ein schneeweisses krystallinisches Pulver; dasselbe besteht aus den Chlorhydraten des Di- und Tristyrylamins, welche sich durch Essigester von einander trennen lassen.

1) Distyrylamin, $NH(CH_2 . CH : CH . C_6H_5)_2$.

Der in Essigester schwer lösliche Antheil wird durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol gereinigt, in siedendem Wasser unter geringem Salzsäurezusatz gelöst und mit überschüssiger heisser Kalilauge versetzt. Es scheidet sich das Distyrylamin als farbloses, sehr hoch siedendes Oel aus.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus heissem Alkohol in schneeweissen grossen Schuppen, die bei 223° unter Bräunung schmelzen. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol leicht löslich. In heissem Wasser löst es sich unter theilweiser Dissociation und Trübung, bei geringem Zusatz von Salzsäure dagegen klar auf.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}NCl$.

Procente: C 75.66, H 7.01, N 4.90, Cl 12.43.
Gef. » » 75.87, » 7.23, » 5.18, » 12.54.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in langen gelben Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind und bei 126° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_4O_7$.

Procente: N 11.72.
Gef. » » 11.83.

[1]) Ann. d. Chem. **250**, 240. [2]) Ann. d. Chem. **272**, 1.

Erhitzt man das Chlorhydrat in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Amylnitrit, so erhält man ein fast farbloses Oel. Dasselbe wird in der Kälte zähflüssig und nach monatelangem Stehen auch theilweise krystallinisch fest, lässt sich aber nicht umkrystallisiren.

2) *Tristyrylamin*, $N(CH_2 . CH : CH . C_6H_5)_3$.

Der in Essigester leicht lösliche Antheil krystallisirt auf Zusatz von Ligroïn aus und wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroïn gereinigt, in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Kaliumhydrat versetzt: In kurzer Zeit ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abgesogen und aus heissem absolutem Alkohol in langen farblosen Nadeln gewonnen, die bei 89° schmelzen und aus Tristyrylamin bestehen. Die Base ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{27}N$.

Procente: C 88.77, H 7.40, N 3.84.

Gef. » » 88.93, » 7.66, » 3.83.

Das Chlorhydrat wird völlig rein erhalten, wenn man eine ätherische Lösung der gereinigten tertiären Base mit Salzsäure schüttelt. Es scheidet sich hierbei zwischen beiden Flüssigkeiten als weisses krystallinisches Pulver ab, schmilzt nach noch einmaligem Umkrystallisiren glatt bei 101° und ist unlöslich in Aether, Ligroïn und kaltem Wasser, sehr leicht löslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{28}NCl$.

Procente: Cl 17.62.

Gef. » » 17.71.

Das Jodmethylat, $(C_9H_9)_3N . (CH_3)J$, krystallisirt aus heissem Methylalkohol in sehr schön ausgebildeten sechsseitigen Säulen, die sich an der Luft oberflächlich gelb färben und bei 129—130° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{30}NJ$.

Procente: J 41.29.

Gef. » » 41.05.

Die entsprechende Chlorverbindung wird erhalten, wenn man das Jodid in wässrig-methylalkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Chlorsilber kocht. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das bei 166° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{30}NCl$.

Procente: Cl 16.47.

Gef. » » 16.39.

Die beiden zuletzt erwähnten Verbindungen geben in wässrig-methylalkoholischer Lösung beim Kochen mit Silberoxyd eine stark basische Lösung der quaternären Ammoniumbase.

Aus dem Chlorid erhält man mit Platinchlorid das entsprechende Chloroplatinat als unlöslichen gelben Niederschlag vom Schmelzpunkt 195°.

Analyse: Ber. für $C_{56}H_{60}N_2PtCl_6$.

Procente: Pt 16.64.

Gef. » » 16.59.

356. C. D. Harries: Einwirkung von Aethylenbromid auf Phenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Ueber die Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumphenylhydrazin haben seinerzeit Michaelis und Burkhardt[1]) berichtet. Ich habe das gleiche Reactionsmittel in seinem Verhalten gegen freies Phenylhydrazin untersucht, in der Erwartung, ein substituirtes Piperazin, analog dem Hofmann'schen Diphenylpiperazin aus Anilin[2]) zu erhalten. Indessen verhält sich Phenylhydrazin gegenüber Aethylenbromid nicht wie Anilin, sondern wie Ammoniak, welches bekanntlich neben Aethylendiamin und wenig Piperazin in der Hauptmenge complicirtere Basen liefert.

In der Kälte wirkt Aethylenbromid sehr langsam auf Phenylhydrazin, erwärmt man, so tritt alsbald äusserst stürmische Reaction ein, die bis zur Verkohlung führt. Es ist eine sehr erhebliche Verdünnung der Reactionsmasse mit Alkohol nothwendig. Drei Moleküle Phenylhydrazin zu einem Molekül Aethylenbromid werden mit dem siebenfachen Volumen Alkohol verdünnt. Dies Gemisch wird circa 10 Stunden auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten.

Nach dem Erkalten scheiden sich grössere Mengen krystallisirter Verbindungen ab. Die abfiltrirte Krystallmasse wird mit viel Wasser gewaschen und zeigt, aus Benzol mehrmals umkrystallisirt, den constanten Schmelzpunkt 179—180°.

Trotz der Constanz des Schmelzpunktes habe ich nach den Analysenresultaten die Ueberzeugung gewonnen, dass stets ein Gemenge der Derivate der Hofmann'schen Aethylenbasen vorliegt[3]).

Ich unterwarf deshalb das Product der fractionirten Krystallisation und hierbei gelang es mir, nur zwei Körper mit Sicherheit zu isoliren.

[1]) Diese Berichte 21, 3203. [2]) Jahresbericht 1859, 388.

[3]) Auch das Osazon des Glyoxals, welches Hr. U. Alvisi kürzlich bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Phenylhydrazin gewann, hat den Schmp. 179—180°. Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1893 I Sem. 219 bis 223.

Der Hauptbestandtheil ist in Berücksichtigung seiner Eigenschaften und der Analysenresultate das Diäthylentriphenylhydrazin, $(C_2H_4)_2 : N.NHC_6H_3(NHNHC_6H_5)_2$, ein Derivat des Hofmann-schen Diäthylentriamins, $(C_2H_4)_2 : NH(NH_2)_2$.

Der Körper ist in Benzol in der Wärme gut, in Alkohol, Aether schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt er in schönen, stumpf abgeschnittenen langen Prismen von glänzend weisser Farbe. Er reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung schwach, Silberlösung stärker und besitzt wenig basische Eigenschaften.

Das sehr lösliche salzsaure Salz wird durch Wasser zersetzt und die Base regenerirt. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus alkoholischer Lösung langsam in groben dunkelrothen Prismen.

In Salpetersäure löst sich die Substanz auch in geringsten Spuren charakteristisch mit tiefblauer Farbe. Durch Reduction mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure wird Anilin und Ammoniak abgespalten. Selbst nach mehrtägiger Reduction konnte ich im Product, welches noch Silber- und Goldlösungen reducirt, keine Aethylenbase nachweisen. Die Resultate der Analyse sind folgende:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{28}N_6$.

	Procente: C 70.21,	H 7.44,	N 22.34.	
Gef.	» » 70.14, 70.22.	» 7.71, 7.52,	» 22.36 22.45, 22.58, 22.72,	
			» 22.15, 22.41.	

Aus den Benzolmutterlaugen lässt sich durch Eindampfen derselben eine schön krystallisirte Substanz isoliren, welche den constanten Schmelzpunkt 167—168° besitzt. Der Körper zeigt genau die gleichen Eigenschaften wie der zuerst beschriebene, nur ist er in allen Lösungsmitteln löslicher.

Die Analysenresultate stimmen auf dieselbe Formel:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{24}N_6$.

Procente: C 70.21,	H 7.44,	N 22.34.	
Gef. » » 70.16, 70.41,	» 7.33, 7.44.	» 22.20.	

Es liegt somit ein Isomeres des Diäthylentriphenylhydrazins vor. Ich habe indessen wegen Mangel an Substanz nicht den Grund der Isomerie ermitteln können.

Erhitzt man das Reactionsgemisch von Phenylhydrazin, Aethylenbromid und Alkohol auf dem Wasserbade zu lange oder zu heftig, so färbt sich die Lösung tiefbraun. Nach dem Erkalten scheidet sich ein krystallisirter Körper ab, der, auf gleiche Weise wie der erste behandelt, bei gleichen Löslichkeitsverhältnissen ebenfalls den constanten Schmelzpunkt 179—180° zeigt. Dieses Product krystallisirt aber in langen hellbraunen Spiessen und giebt mit Salpetersäure keine blaue Färbung.

Auch die Analyse ergiebt andere Werthe:

Analyse: Gef. Procente: C 76.32, H 6.48, N 17.57, 17.64.

Der Körper ist wahrscheinlich aus dem Diäthylentriphenylhydrazin durch Ammoniakabspaltung entstanden, ich habe aber keine Formel, welche diesem Vorgange Rechnung trägt, aus den gefundenen Werthen aufstellen können.

357. J. Baruch: Zur Constitution der Behenolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor Kurzem haben A. Holt und ich[1]) ein Oxim der Oxybrassidinsäure beschrieben, welchem wir die Formel $C_{19}H_{39}.C:C.CO_2H$ (N.OH) gaben. In derselben sowie auch in der von uns benutzten Formel der Behenolsäure, $C_{19}H_{39}.C:C.CO_2H$, war, wie wir damals ausdrücklich hervorhoben, die doppelte (resp. dreifache) Bindung zwischen dem α- und β-Kohlenstoff keineswegs als bewiesen, sondern lediglich der vorläufigen einfacheren Formulirung wegen angenommen.

Das Oxybrassidinsäureoxim hatten wir durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade in ein isomeres Product übergeführt, welchem wir die Formel $C_{19}H_{39}.\overset{\cdot\cdot}{C}(NH).CO.CO_2H$ beilegen zu sollen geglaubt hatten, weil es nicht mehr wie die Ausgangssubstanz beim Kochen mit verdünnten Säuren Hydroxylamin abspaltet.

Aus der von mir fortgesetzten Untersuchung scheint zunächst hervorzugehen, dass die genannten Verbindungen zwei Wasserstoffatome mehr enthalten, als früher bei ihrer Formulirung angenommen wurde.

Zu dieser wie zur Formulirung der zugehörigen Oxybrassidinsäure hatte uns ein, für die um zwei Wasserstoffe reichere Formel bisweilen etwas zu niedrig gefundener Wasserstoff- und desgl. ganz wenig zu hoch gefundener Kohlenstoffgehalt veranlasst. Die Unterschiede in der Elementarzusammensetzung gemäss den beiden fraglichen Formeln $C_{22}H_{40}O_3$ und $C_{22}H_{42}O_3$ sind allerdings recht gering. Für die Oxybrassidinsäure wollen wir daher die Frage, welche von diesen beiden Formeln die richtige ist, vorläufig noch offen lassen. Bei dem Oxim und dessen Umlagerungsproduct stimmen aber auch die meisten Analysen noch etwas besser zu den um zwei Wasserstoffe

[1]) Diese Berichte 26, 838.

reicheren als zu der früheren Formel, wie die nochmalige Zusammenstellung der früher (loc. cit. S. 838) mitgetheilten Zahlen zeigt.

		Gefunden		Berechnet für	
		I.	II.	$C_{22}H_{41}O_3N$	$C_{22}H_{43}O_3N$
Oxybrassidinsäureoxim	C	71.84	72.01	71.94	71.54
	H	12.04	12.13	11.20	11.66
	N	3.96	4.19	3.81	3.79
				$C_{24}H_{45}NO_3$	$C_{24}H_{47}NO_3$
Oxybrassidinsäureoximäthylester	C	72.57	72.26	72.91	72.54
	H	11.73	12.10	11.39	11.83
	N	3.76	—	3.54	3.52
				$C_{22}H_{41}O_3N$	$C_{22}H_{43}O_3N$
Umlagerungsproduct des Brassidinsäureoxims	C	71.23	72.08	71.94	71.54
	H	11.14	11.77	11.20	11.66
	N	3.93	—	3.87	3.79
				$C_{24}H_{45}NO_3$	$C_{24}H_{47}NO_3$
Ester des Umlagerungsproductes	C	72.26	72.15	72.91	72.54
	H	11.10	11.94	11.39	11.83
	N	3.30	3.55	3.54	3.52

Nicht unmöglich wäre es, dass bei der Darstellung des Oxybrassidinsäureoxims aus Oxybrassidinsäure, welche nach dem Verfahren von Auwers[1]) so ausgeführt wurde, dass 1 Mol. Oxybrassidinsäure 2 Stunden lang mit überschüssigem ($1\frac{1}{2}$ Mol.) sowohl salzsaurem Hydroxylamin wie Aetznatron gekocht wurde, ausser der Oximirung des Ausgangsproducts diesem durch das Hydroxylamin auch noch zwei Wasserstoffe zugeführt würden.

Für das Oxybrassidinsäureoxim darf man also wohl die gegen früher um zwei Wasserstoffe reichere Formel $C_{22}H_{43}NO_3$ und die Constitution $C_{21}H_{41}(N.OH).CO_2H$ annehmen; das isomere Umlagerungsproduct aber besitzt, wie die weitere Untersuchung gezeigt hat, bei derselben Rohformel, $C_{22}H_{43}NO_3$, eine davon gänzlich verschiedene Constitution, welche mit der bekannten Beckmann'schen Umlagerungsreaction der Oxime zusammenhängt.

Durch Spaltung des Umlagerungsproductes mit conc. Salzsäure im Rohr erhält man nämlich einerseits eine stickstofffreie Säure von der Zusammensetzung, $C_8H_{17}CO_2H$, die nichts weiter als Pelargonsäure ist, und andererseits eine Amidosäure. Letztere besitzt die Formel $C_{12}H_{24}(NH_2)CO_2H$ einer Amino-(13)-triskaidekansäure.

Der Mechanismus der aufeinander folgenden Reactionen erklärt sich leicht, sobald man die Stelle der dreifachen Bindung in der Behenolsäure nicht mehr zwischen dem α und β, sondern dem 13. und

[1]) Diese Berichte 22, 604.

14. Kohlenstoff ($CO_2H = 1$) annimmt, also folgende Formel der Behenolsäure, $C_8H_{17} . C \vdots C . (CH_2)_{11} . CO_2H$, zu Grunde legt. Die Reactionen verlaufen dann in folgenden Einzelphasen:

Das Oxybrassidinsäureoxim, $C_8H_{17} . \overset{\cdot\cdot}{C} . (CH_2)_{12} . CO_2H$, lagert sich
$\quad\quad\quad

Das Auftreten von Azelaïnsäure, welche v. Grossmann unter den Oxydationsproducten der Behenolsäure mit rother rauchender Salpetersäure beobachtete, wie der Arachinsäure bei der Kalischmelze der Eruka- und Brassidinsäure ist danach wohl auf eine Verschiebung der dreifachen resp. doppelten Bindung durch die Einwirkung der betreffenden Reagentien zurückzuführen.

Bezüglich der Darstellung und äusseren Eigenschaften des jetzt mit dem Namen Pelargonylamino-(13)-triskaidekansäure zu bezeichnenden Umlagerungsproductes des Oxybrassidinsäureoxims ist dem früheren Nichts hinzuzufügen.

Die Spaltung der Pelargonylamino-(13)-triskaidekansäure erzielt man am besten durch 3—4stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 230—250°.

Der Rohrinhalt, welcher eine graue halbfeste Masse bildet, wird mit heissem Wasser digerirt, wobei der grösste Theil der Amidosäure als salzsaures Salz in Lösung geht, während Pelargonsäure und etwas unverändertes Umlagerungsproduct als Oel ungelöst bleibt. Nach dem Filtriren wird die wässrige Lösung zunächst mit Aether ausgeschüttelt, um alle Pelargonsäure vollständig zu entfernen. Die wässrige Lösung, zur Krystallhaut eingedampft, giebt beim Erkalten eine weisse, krystallinische Verbindung, welche mit wenig Alkohol und viel Aether gewaschen werden muss, da sie sonst beim Waschen mit Wasser Verlust von Salzsäure erleidet und in ein amorphes Product übergeht. Das so gewonnene Salz ist im kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich, schmilzt bei 132° und besitzt die Zusammensetzung $HCl \cdot NH_2(CH_2)_{12} \cdot CO_2H$ der salzsauren Amino-(13)-triskaidekansäure.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{28}NClO_2$.

Procente: C 58.75, H 10.54, Cl 13.37, N 5.26.

Gef. » » 58.80, » 10.45, » 13.43, » 5.41.

Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$. Das zweite in Wasser unlösliche Spaltungsproduct, welches neben geringen Mengen unveränderter Pelargonylamino-(13)-triskaidekansäure aus Pelargonsäure besteht, wird am besten durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Das dabei mit den Wasserdämpfen übergehende Oel wird in Soda gelöst und filtrirt, um es von etwa mitgerissener unzerlegter Ausgangssubstanz zu befreien. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure versetzt, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich der Aether abdestillirt.

Die Analysenzahlen stimmen mit den für Pelargonsäure geforderten überein.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}O_2$.

Procente: C 68.36, H 11.40.

Gef. » » 68.29, » 11.59.

Das Baryumsalz der Pelargonsäure wurde dargestellt durch Kochen der Pelargonsäure mit Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Filtriren. Aus dem heissen Filtrat krystallisisirt das Baryumsalz in weissen atlasglänzenden Blättchen. Bei 120° getrocknet ergaben diese:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}O_4Ba$.

Procente: Ba 30.37.

Gef. » » 30.40.

Von der salzsauren Aminotriskaidekansäure sind folgende Abkömmlinge dargestellt worden:

Platinchlorid giebt mit der salzsauren Lösung der Amino-triskaidekansäure einen gelben, in kaltem Wasser schwer löslichen krystallinischen Niederschlag des salzsauren Amino-(13)-triskaidekansäureplatinchlorids, $[HCl . NH_2 . (CH_2)_{12} . CO_2H]_2 + PtCl_4$.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{66}N_2O_4PtCl_4$.

Procente: Pt 22.37.

Gef. » » 22.30.

Aus ihrem salzsauren Salz erhält man die freie Aminotriskaidekansäure, indem man die wässrige Lösung des ersteren mit frisch gefälltem Silberoxyd heiss digerirt. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten das aminotriskaidekansaure Silber, $NH_2(CH_2)_{12} . CO_2Ag$, aus, welches durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die freie Aminotriskaidekansäure liefert. Diese Säure bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches bei 163° schmilzt. In kaltem Wasser und Alkohol ist sie ziemlich, in heissem sehr leicht löslich. Die Baryum-, Calcium- und Silbersalze sind in Wasser schwer löslich. Das letztere ist lichtunbeständig. Eine ungesättigte Verbindung ist die Aminosäure nicht, da sie Brom nicht entfärbt.

Der salzsaure Amino-(13)-triskaidekansäureäthylester, $HCl . NH_2 . (CH_2)_{12} . CO_2C_2H_5$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der salzsauren Aminotriskaidekansäure gewonnen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt nach dem Eindampfen und Abkühlen des Rückstandes in einer Kältemischung der salzsaure Ester aus. Er bildet einen in schönen, weissen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher sehr leicht in kaltem Wasser und Alkohol löslich ist, bei 145° schmilzt und einen intensiv bitteren Geschmack besitzt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{31}NO_2 . HCl$.

Procente: C 61.32, H 10.90, N 4.77, Cl 12.07.

Gef. » » 60.52, » 11.20, » 5.24, » 12.00.

Aus der wässrigen Lösung dieses salzsauren Salzes wird durch Sodalösung der Aminotriskaidekansäureäthylester in Form eines weissen

Niederschlags gefällt, welcher aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt bei 73° schmilzt. Dieser Ester reagirt stark alkalisch [1]).

Oxybrassidinsäure und Hydrazin. 1 Molekül Oxybrassidinsäure, 1 Molekül Hydrazinsulfat und 3 Moleküle Aetznatron wurden in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Seife wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols in Wasser gelöst, kalt mit verdünnter Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene, stickstoffhaltige Product aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 56°.

Den Analysen zufolge liegt das Hydrazid der Oxybrassidinsäure, $C_8H_{17} . \overset{\ddot{N}}{\underset{N}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} . (CH_2)_{12} . CO_2H$

$C_8H_{11} . \overset{\ddot{N}}{\underset{N}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} . (CH_2)_{12} . CO_2H$, vor.

Analyse: Ber. für $C_{44}H_{84}O_4N_2$.

Procente: C 75.00, H 11.93, N 3.97.

Gef. » » 74.92, 75.19, » 12.17, 11.84, » 3.75.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

358. Ernst Täuber: Ueber Nitrooxy- und Nitroamidoazoverbindungen.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Amidoazoverbindungen werden fast ausschliesslich durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf aromatische Amine, sei es direct, sei es durch Vermittlung von Diazoamidoverbindungen erhalten.

Man konnte, um zu neuen Amidoazoverbindungen zu gelangen, daran denken, solche aus Oxyazoverbindungen herzustellen, durch Ersatz der Hydroxylgruppe mittels der Amidogruppe.

Ein directer Ersatz beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak liess sich am ehesten bei den Azofarbstoffen des *o*-Nitrophenols erwarten, wie ja das letztere selbst in *o*-Nitranilin umgewandelt werden kann.

Der Versuch zeigte, dass die sulfurirten Azofarbstoffe des *o*-Nitrophenols sich ziemlich leicht in die entsprechenden Nitroamidoazosulfosäuren überführen lassen, viel glatter, als die Umwandlung von *o*-Nitrophenol in *o*-Nitranilin stattfindet, und ohne Bildung von Nebenproducten.

Man verfährt ganz allgemein in der Weise, dass man die betreffende Nitrooxyazosulfosäure mit der 3fachen Gewichtsmenge 20—

[1]) Entsprechende Arbeiten behufs Zerlegung der Stearol- und der Undekolsäure sind in meinem Laboratorium im Gange. Liebermann.

25 procentigen Ammoniaks 16 Stunden lang im Rohr auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich in der Regel das Ammonsalz der entstandenen Nitroamidoazosulfosäure in schönen Krystallen und sehr vollständig ausgeschieden und kann durch blosses Absaugen isolirt werden.

Um die geschilderte Methode zur Herstellung von Nitroamidoazoverbindungen möglicher Weise der Praxis nutzbar zu machen, musste erst für die als Ausgangsmaterial dienenden Nitrooxyazoverbindungen eine neue Darstellungsmethode gesucht werden; denn ihre Herstellung mittels *o*-Nitrophenol ist aus zweierlei Gründen im Grossen nicht ausführbar: Erstens ist das *o*-Nitrophenol für den gedachten Zweck nicht billig genug, zweitens reagirt es zu träge mit den Diazoverbindungen. Nur wenige Diazoverbindungen kuppeln sich einigermaassen glatt mit *o*-Nitrophenol, andere reagiren nur partiell, andere endlich überhaupt nicht in der beabsichtigten Weise.

Das *o*-Nitrophenol zeigt besonders deutlich, dass die Bildungsfähigkeit von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Phenolen nicht allein von der chemischen Natur des Phenols, sondern auch von derjenigen der Diazoverbindung abhängig ist.

Die Darstellung der in dem hydroxylfreien Kern sulfurirten Azofarbstoffe des *o*-Nitrophenols lässt sich nun leicht bewirken durch nachträgliche Einführung von Nitrogruppen in die Oxyazosulfosäuren.

Während die nicht sulfurirten Oxyazoverbindungen, wie Nölting[1]) gezeigt hat, bei der Nitrirung Verbindungen liefern, welche die Nitrogruppe in der Parastellung des nicht hydroxylirten Kernes enthalten, nehmen die in diesem Kern sulfurirten Oxyazoverbindungen die Nitrogruppe in Orthostellung zur Hydroxylgruppe auf, selbst dann, wenn die Sulfogruppe nicht die Para- sondern eine Metastelle des anderen Kernes einnimmt.

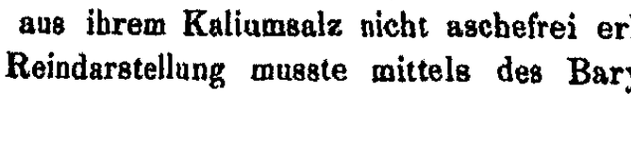
Die Nitrirung erfolgt ausserordentlich glatt und ausschliesslich in dem angedeuteten Sinne, wenn man die Oxyazosulfosäure in der 5fachen Menge conc. Schwefelsäure löst und bei 10—20° die für 1 Mol. berechnete Menge Kalisalpeter unter Umrühren hinzufügt. Durch Eingiessen in Wasser wird die gebildete Nitrooxyazosulfosäure in fein krystallisirtem Zustande abgeschieden und lässt sich in der Regel ohne Verluste aus etwa 10 procentiger Salzsäure umkrystallisiren. Die geschilderten Methoden für die Herstellung von Nitrooxy- und Nitroamidoazosulfosäuren wurden in einer grossen Anzahl von Fällen geprüft und ergaben überall günstige Resultate. Die sorgfältige analytische Prüfung wurde indessen auf die vier typischen Fälle, die Farbstoffe aus *m*- und *p*-Sulfanilsäure nämlich, beschränkt.

---

[1]) Diese Berichte 20, 2397 f.

Ich beschreibe kurz die Eigenschaften der vier in Betracht kommenden Verbindungen.

m- Nitro-*p*-Oxyazobenzol-*p*-Sulfosäure,



Die Verbindung ist von Griess[1]) schon vor langer Zeit aus Diazobenzolsulfosäure und *o*-Nitrophenol dargestellt und kurz beschrieben worden. Ein sorgfältiger Vergleich der nach der eingangs beschriebenen Methode aus *p*-Oxyazobenzol-*p*-Sulfosäure erhaltenen Verbindung mit der Griess'schen ergab die Identität der beiden. Die Constitution wurde ferner noch durch spaltende Reduction bewiesen. Dabei wurde einerseits Sulfanilsäure regenerirt, andererseits salzsaures Oxy-*m*-Phenylendiamin mit seinen charakteristischen Eigenschaften (Vesuvinreaction, sofortige Dunkelfärbung seiner wässrigen Lösung beim Versetzen mit Alkali) erhalten.

Die Nitrooxyazosulfosäure bildet, aus etwa 10procentiger Salzsäure krystallisirt, flache, gelbe Nädelchen, ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol und ist sehr wärmeempfindlich. Schon bei 80—90° getrocknet, nimmt sie eine dunklere Färbung an, die, laut Analyse, einer geringen Zersetzung zuzuschreiben ist. Die Säure bildet in sauren Lösungen ein schwefelgelbes, krystallinisches, normales Baryumsalz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist; in ammoniakalischer Lösung bildet sie ein fast unlösliches, rothorangefarbiges basisches Baryumsalz.

Die Acidität der Säure ist so stark, dass sie selbst durch starke Schwefelsäure aus ihrem Kaliumsalz nicht aschefrei erhalten werden konnte. Ihre Reindarstellung musste mittels des Baryumsalzes geschehen:

Analysen:

a) Freie Säure.

Ber. für $C_{12}H_9N_3SO_6$ Procente: S 9.9.
Gef. » » 10.15.

b) Normales Baryumsalz.

Ber. für $C_{12}H_8baN_3SO_6$ Procente: Ba 17.54.
Gef. » » 17.46.

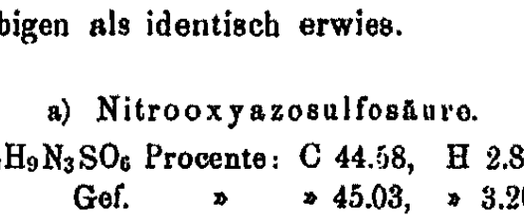
c) Natriumsalz der regenerirten Sulfanilsäure.

Ber. für $C_6H_6NaNSO_3$ Procente: N 7.18.
Gef. » » 7.17.

---

[1]) Diese Berichte 11, 2195.

m-Nitro-*p*-Oxyazobenzol-*m*-Sulfosäure,



Die Verbindung lässt sich sehr leicht durch Nitrirung von *p*-Oxyazobenzol-*m*-Sulfosäure darstellen. Sie zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus und wird aus verdünnter Salzsäure in flachen, goldgelben Prismen erhalten. Beim Trocknen nimmt sie schon unter 100° eine rothe Färbung an; die so getrocknete Substanz schmilzt im Capillarrohr bei 235° unter Zersetzung, während die gelbe, lufttrockne Substanz, die offenbar Krystallwasser enthält, bei 116° schmilzt und dann bei Steigerung der Temperatur wieder erstarrt.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen ähnelt die Verbindung der vorher beschriebenen isomeren *p*-Sulfosäure.

Durch spaltende Reduction wird Metanilsäure und salzsaures Oxy-*m*-Phenylendiamin erhalten. Der Beweis für die angegebene Constitution wurde ausserdem durch Vergleich mit dem aus Metanilsäure und *o*-Nitrophenol direct dargestellten Farbstoffe geführt. *o*-Nitrophenol kuppelt sich ziemlich glatt mit *m*-Diazobenzolsulfosäure und liefert dabei einen Farbstoff, der sich sowohl durch Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse, wie auch durch das Verhalten beim Erhitzen mit dem obigen als identisch erwies.

Analysen:

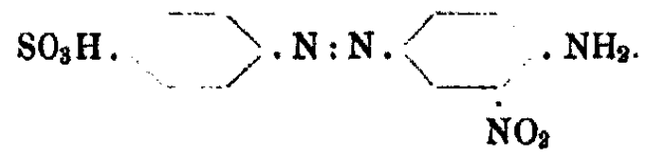
a) Nitrooxyazosulfosäure.

Ber. für $C_{19}H_9N_3SO_6$ Procente: C 44.58, H 2.80, S 9.90.
Gef. » » 45.03, » 3.20, » 10.15.

b) Regenerirte Metanilsäure.

Ber. für $C_6H_7NSO_3$ Procente: N 8.09.
Gef. » » 7.85.

m-Nitro-*p*-Amidoazobenzol-*p*-Sulfosäure,



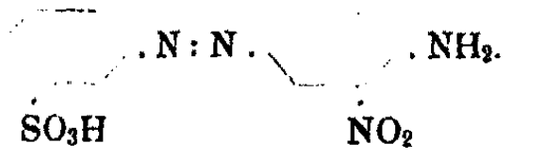
Bei der schon beschriebenen Darstellungsweise der Verbindung erhält man das schön krystallisirte Ammonsalz, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in röthlich-goldgelben Blättchen bis Prismen erhalten wird. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; es enthält Krystallwasser, welches es beim Erwärmen unter Verwitterung entlässt. Durch verdünnte Salzsäure erhält man aus dem Salze die freie Sulfosäure. Dieselbe bildet ein dunkelblaues

Krystallpulver, das unter dem Mikroskop im durchscheinenden Lichte granatrothe Färbung erkennen lässt. Die Verbindung ist mit gelber Farbe in reinem Wasser leicht, in salzsäurehaltigem schwer löslich.

Die Amidosulfosäure ist natürlich diazotirbar und liefert schön gefärbte Azofarbstoffe.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4SO_5$ Procente: C 44.72, H 3.10.
Gef. » » 45.03, » 3.60.

m-Nitro-*p*-Amidoazobenzol-*m*-Sulfosäure,



Die Verbindung besitzt mit der vorher beschriebenen isomeren die grösste Aehnlichkeit. Das Ammonsalz ist noch krystallisationsfähiger als das der *p*-Säure. Es bildet bräunlichgelbe, bronceglänzende, flache Prismen, die in der Wärme rasch verwittern.

Die freie Säure ist ein dunkelviolettes Krystallpulver.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4SO_5$ Procente: C 44.72, H 3.10.
Gef. » » 44.36, » 3.50.

Die homologen, aus Toluidinsulfosäuren hergestellten Nitrooxy- und Nitroamidoazosulfosäuren besitzen ganz ähnliche Eigenschaften wie die beschriebenen Verbindungen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

359. C. Liebermann: Ueber Additionen von Natriumalkylat.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Additionen von Alkoholen mittels Natriumäthylat an ungesättigte Säuren resp. Säureester sind bereits mehrfach, namentlich von Purdie[1]) an Fumar- und Maleïnsäureester, und von Purdie und Marshall[2]) an einige Ester der Acrylsäure, ferner von Claisen und Crismer[3]) an Benzalmalonsäure beobachtet worden.

[1]) Diese Berichte 14, 2238 und 18, Ref. 536.

[2]) Diese Berichte 24, Ref. 855.

[3]) Ann. d. Chem. 218, 143. — Gelegentlich dieser Arbeit möchte ich erwähnen, dass ich neulich (diese Berichte 26, 1571) nicht ganz richtig angegeben habe, dass nach Claisen und Crismer die Benzalmalonsäure beim Erhitzen quantitativ in Zimmtsäure und Kohlensäure zerfalle. Der Ausdruck quantitativ, welcher nach der von mir nachgewiesenen gleichzeitigen Bildung von etwa 5 pCt. Allozimmtsäure eine, wenn auch kleine, Einschränkung erfahren müsste, ist von Claisen und Crismer nicht gebraucht worden.

Dagegen ist bisher eine directe Anlagerung von Natriumäthylat nicht bekannt. Eine solche habe ich neuerdings bei den ungesättigten Malonsäureestern von der allgemeinen Formel $>C:C(CO_2H)_2$ wahrgenommen.

Fügt man z. B. zu der ätherischen Lösung von 1 Molekül Benzalmalonsäureester 1 Molekül nicht zu verdünnter Natriumalkoholatlösung hinzu, so fällt sofort in ganz glatter Weise der Aethoxylbenzylnatriummalonsäureester aus.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH : C(CO_2R)_2 + NaOC_2H_5 = C_6H_5 . \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . CNa(CO_2R)_2.$$

β-Aethoxylbenzyl-α-natriummalonsäureester bildet ein in Aether unlösliches weisses Pulver,

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{21}NaO_5$.

Procente: Na 7.27.

Gef. » » 7.15.

das mit kaltem Wasser in wässriges Alkali und

Aethoxylbenzylmalonsäureäther, $C_6H_5 . \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . CH(CO_2C_2H_5)_2$,

zerfällt. Letztere Verbindung bildet ein farbloses Oel, welches mit Aether aufgenommen, getrocknet und vom Aether befreit ergab:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}O_5$.

Procente: C 65.31, H 7.48.

Gef. » » 65.19, » 7.58.

Diese Verbindung ist daher der Diäthylester zu den früher von Claisen und Crismer erhaltenen Salzen $C_6H_5 . CH(OC_2H_5) . CH(CO_2\overset{|}{M})_2$

In ähnlicher Weise entsteht aus Benzalmalonsäuremethylester und Natriummethylat der

β-Methoxylbenzyl-α-natriummalonsäuremethylester,
$C_6H_5 . CH(OCH_3)CNa(CO_2CH_3)_2$

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NaO_5$.

Procente: Na 8.39.

Gef. » » 8.49.

und durch Zersetzung desselben mit Wasser der

Methoxylbenzylmalonsäuremethylester,
$C_6H_5 . CH(OCH_3) . CH(CO_2CH_3)_2$.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}O_5$.

Procente: C 61.90, H 6.35.

Gef. » » 61.28, » 6.39.

Zur Darstellung dieser Verbindung muss der Methylalkohol sehr gut entwässert sein, da bei Spuren von Feuchtigkeit leicht auch die Verbindung $C_6H_5 . CH(OH) . CNa(CO_2CH_3)_2$ zu entstehen scheint.

β-Aethoxylfurfuryl-α-natriummalonsäureäthylester,
$C_4H_3O.CH(OC_2H_5).CNa(CO_2C_2H_5)_2$,
aus Furfuralmalonsäureäther und 1 Molekül Natriumäthylat, gleicht ganz den entsprechenden vorigen Verbindungen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{19}NaO_6$.
Procente: Na 7.52.
Gef. » » 7.44.

Aethoxylfurfurylmalonsäureäthylester,
$C_4H_3O.CH(OC_2H_5).CH(CO_2C_2H_5)_2$, Oel.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}O_6$.
Procente: C 59.16, H 7.04.
Gef. » » 59.03, » 6.90.

β-Aethoxylpiperonyl-α-natriummalonsäureäthylester,
$C_6H_3(O_2CH_2).CH(OC_2H_5).CNa(CO_2C_2H_5)_2$, [1])

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NaO_7$
Procente: Na 6.39
Gef. » » 6.33

und

β-Methoxylpiperonyl-α-natriummalonsäuremethylester,
$C_6H_3(O_2CH_2).CH(OCH_3).CNa(CO_2CH_3)_2$,

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NaO_7$
Procente: Na 7.23
Gef. » » 7.61

entstehen in derselben Weise aus den Piperonalmalonsäureestern und Natriumäthylat resp. Methylat. Durch kaltes Wasser werden sie wie die früheren zerlegt zu den entsprechenden Aethern, in denen das Natrium durch Wasserstoff ersetzt ist, und die zähe Oele darstellen.

Die Alkylirung der vorbeschriebenen Natriumverbindungen erfolgt ziemlich schwierig und langsam. Bei eintägigem Erhitzen derjenigen des Aethoxylbenzylmalonsäureesters mit Jodäthyl im siedenden Wasserbade war die Reaction noch nicht vollständig beendet. Dies ergab sich sowohl aus dem salzartigen Rückstand, der neben Jodnatrium noch etwa 10 pCt. der Ausgangsnatriumverbindung enthielt, als auch aus dem bei der Reaction gebildeten Aethylproduct, welches für den reinen Aethoxylbenzyläthylmalonsäureester, $C_6H_5.CH(OC_2H_5)\cdot C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$, noch etwas zu niedrige Zahlen ergab.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{26}O_5$.
Procente: C 67.18, H 8.07.
Gef. » » 66.36, » 7.79.

[1]) Die Piperonalmalonsäure und deren Aether hat Herr stud. Scharff in meinem Laboratorium aus Piperonal und Malonsäure (resp. deren Ester) in der von Claisen u. Crismer für die entsprechenden Benzalverbindungen angegebenen Weise dargestellt. Ueber diese Verbindungen und deren Abkömmlinge wird Herr Scharff demnächst eingehender berichten.

Nicht so glatt wie die Malonsäurederivate verhalten sich dem Natriumäthylat gegenüber die Derivate der analog constituirten Acetessigester von der allgemeinen Formel: $>C:C<^{CO\,.\,CH_3}_{CO_2R}$. Beim Vermischen der Reactionsbestandtheile z. B. Benzalacetessigäther und Natriumäthylat trat beträchtliche Gelbfärbung und offenbar Complicationen ein, deren Weiterverfolgung für mich zunächst kein Interesse hatte. Das Benzalaceton, $C_6H_5 . CH:CH . CO . CH_3$, verhielt sich, wie übrigens wohl selbstverständlich, von den obigen Malonsäurederivaten ganz verschieden.

---

360. L. Claisen: Ueber die Benzoylirung des Benzoylacetons.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

In einer früheren Veröffentlichung [1]) habe ich die Frage erörtert, ob die sogenannten 1.3. Diketone (Acetylaceton, Benzoylaceton, Dibenzoylmethan u. s. w.) in der That die Constitution von Doppelketonen, $R . CO . CH_2 . CO . R$, besitzen oder ob sie phenolartige Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe, $R . C(OH):CH . CO . R$, sind. Zur Stütze der letzteren Ansicht führte ich an, dass die Verbindung, welche E. Fischer und Bülow [2]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Benzoylacetons erhielten, anscheinend keine sauren Eigenschaften besitze, da sie nach Angabe der genannten Autoren von wässrigen Alkalien nur schwer und grösstentheils unter Zersetzung gelöst und auch von Natrium — selbst in siedender Benzol- und Toluollösung — nicht angegriffen werde. Daraus glaubte ich schliessen zu sollen, dass das Natriumsalz des Benzoylacetons sich gegen Benzoylchlorid wie $C_6H_5 . C(ONa) . CH . CO . CH_3$ resp. $C_6H_5 . CO . CH:C(ONa) . CH_3$ verhält und demgemäss als Product der Benzoylirung einen Körper

$$CH_3 . CO . CH:\overset{O . CO . C_6H_5}{\overset{|}{C}} . C_6H_5 \quad \text{resp.} \quad C_6H_5 . CO . CH:\overset{O . CO . C_6H_5}{\overset{|}{C}} . CH_3$$

liefert, dessen Constitution die neutrale Beschaffenheit erklärlich erscheinen lässt.

Um über die Eigenschaften des »Dibenzoylacetons« durch eigene Anschauung ins Klare zu kommen, habe ich dasselbe schon vor längerer Zeit durch Hrn. Dr. A. Smith [3]) neu darstellen und sein Ver-

[1]) Diese Berichte 21, 1149 u. 1153. [2]) Diese Berichte 18, 2133.
[3]) A. Smith, Inaugural-Dissertation. München 1889.

halten untersuchen lassen. Von der von Fischer und Bülow gegebenen Vorschrift sind wir dabei nur insofern abgewichen, als wir, um Reductionsprocesse zu vermeiden, das Natriumsalz aus dem Benzoylaceton nicht mittels metallischen Natriums, sondern durch Umsetzung mit Natriumäthylat bereiteten. Der durch Einwirkung von Benzoylchlorid darauf resultirende Körper entsprach in seinen Eigenschaften genau der Fischer-Bülow'schen Verbindung. Er schmolz (nach vorübergehendem Erweichen zwischen 80 u. 90°) bei 101—102°; von Natrium wurde er in ätherischer Lösung nicht merklich angegriffen. Auch die Analyse ergab vollkommene Bestätigung für die angenommene Formel $C_{17}H_{14}O_3$. Andererseits aber lehrte eine kurze Untersuchung, dass die Verbindung, statt der sauren Eigenschaften zu ermangeln, in der That eine recht starke Säure ist, eine viel stärkere als das Benzoylaceton. So wird sie von verdünnter Sodalösung leicht und mit gelber Farbe gelöst und kann dieser Lösung durch Ausäthern nicht entzogen werden; das beste Mittel, sie von mitentstandenem (regenerirtem) Benzoylaceton zu trennen, besteht eben darin, dass man das Rohproduct in Natriumcarbonat auflöst, mit Aether ausschüttelt und die Sodalösung durch lange andauerndes Einleiten von Kohlensäure ausfällt (in Natriumbicarbonat ist das Dibenzoylaceton nicht oder nur wenig löslich). Aus Kupferacetat und Ferriacetat treibt der Körper Essigsäure aus und giebt mit ersterem ein schönkrystallinisches Kupfersalz von hellhimmelblauer Farbe, mit letzterem ein ebenfalls gutkrystallinisches gelbröthliches Eisensalz.

Da hierdurch der Körper als eine Säure und zwar als eine erheblich stärkere wie das Benzoylaceton erkannt ist, liegt kein Grund mehr vor, ihm die Formel [1])

$$CH_3 . CO . CH(CO . C_6H_5)_2$$

vorzuenthalten, welche ich auf Grund der vorliegenden Angaben damals glaubte ausschliessen zu sollen. Der sichere Beweis dafür, dass bei der Benzoylirung die neu eingeführte Benzoylgruppe an den Kohlenstoff tritt, konnte ferner dadurch erbracht werden, dass es gelang, das Dibenzoylaceton in Dibenzoylmethan und Essigsäure zu spalten.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wandelt sich die Verbindung in ein Isomeres um, welches (nicht völlig scharf) bei etwa 109—112° schmilzt und in den meisten Lösungsmitteln viel schwerer löslich ist als die ursprüngliche Substanz.

Nachdem ich in früheren Untersuchungen gezeigt, dass bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther und

[1]) Beziehungsweise die tautomeren Formeln:

$CH_3 . CO . C\begin{matrix}C(OH) . C_6H_5\\ CO . C_6H_5\end{matrix}$ oder $CH_3 . C(OH) : C(CO . C_6H_5)_2$.

Natriumacetylaceton die Carboxäthylgruppe theils an den Kohlenstoff und theils an den Sauerstoff tritt, so dass beispielsweise im ersteren Falle neben einander die isomeren Körper

$$CH_3 . \dot{C} : CH . CO_2C_2H_5 \quad \text{und} \quad CH_3 . CO . \dot{C}H . CO_2C_2H_5$$
$$\dot{O} . CO_2C_2H_5 \qquad\qquad \dot{C}O_2C_2H_5$$

entstehen, ist ein solcher Verlauf der Reaction nach doppelter Richtung wohl auch bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoylaceton zu erwarten. Die Ausbeute an Dibenzoylaceton ist nicht gross und neben ihm werden beträchtliche Mengen eines nichtsauren, alkaliunlöslichen, öligen Körpers gebildet, dessen Constitution vielleicht eine analoge ist wie die des Aethylcarbonats des Isoacetessigäthers. In einer späteren ausführlicheren Abhandlung gedenke ich noch auf diese Verhältnisse zurückzukommen.

361. Aug. Bischler: Ueber eine neue Synthese von Pyrazolderivaten.

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

W. Oser.

In der ersten Mittheilung [1]) unter obigem Titel habe ich über die Entstehung der Diphenylpyrazolcarbonsäure aus Natriumphenacylacetessigester und Diazobenzolchlorid berichtet.

Auf meine Veranlassung hat Hr. Dr. W. Oser das weitere Studium dieser neuen Pyrazolsynthese unternommen, und ich erlaube mir, über die von ihm erhaltenen Resultate hier zu referiren.

Die Untersuchungen betreffen 1. die Reaction zwischen Phenacylacetessigester und *o*- oder *p*-Diazotoluolchlorid, 2. die Condensation des Diazobenzolchlorids mit Acetonyl- und Desylacetessigester. In allen diesen Fällen entstehen die erwarteten Pyrazolderivate.

Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid auf Phenacylacetessigester.

Zu einer alkoholischen Lösung des Phenacylacetessigesters, dargestellt nach Paal aus 19.9 g Phenacylbromid, 2.3 g Natrium und 13.0 g Acetessigester, wurde Natriumalkoholat aus 2.3 g Natrium zugefügt und die Flüssigkeit unter guter Kühlung und fortwährendem Umrühren mit der berechneten Menge Diazotoluolchlorid versetzt. Die Mischung färbte sich intensiv roth und schied gegen das Ende der Reaction ein rothbraunes, zähes Oel ab. Nach einem halbstündigen Stehenlassen wurde sie mit einem grösseren Quantum Wasser ver-

[1]) Diese Berichte 25, 3143.

mischt und nach 24 Stunden das Oel von der ziemlich klaren Flüssigkeit abfiltrirt und mit Wasser gewaschen.

Da in dem Oel der Ester der gesuchten Pyrazolcarbonsäure zu vermuthen war und es nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, so wurde es zur Säure verseift. Zu der kochend heissen alkoholischen Lösung des Oeles wurden 6 g Natronhydrat in wenig Wasser zugesetzt und erkalten gelassen. Nach kurzer Zeit schied sich eine schwerlösliche Krystallmasse aus, die von der Mutterlauge (A) abgesaugt und in viel siedendem Wasser gelöst wurde. Ungelöst blieb nur ein wenig Harz; das Filtrat davon gab nach dem Neutralisiren mit Salzsäure einen voluminösen gelben Niederschlag, der zunächst aus Alkohol und dann noch einige Mal aus Benzol umkrystallisirt wurde. Strohgelbe, seideglänzende Nadeln, die bei 189° unter Kohlendioxydabspaltung schmelzen.

Die Analysenergebnisse von diesem Product stimmen nicht für die Formel der erwarteten Pyrazolcarbonsäure; auch giebt der Körper nicht die Knorr'sche Pyrazolreaction. Die gefundenen Werthe führen zur Formel $C_{11}H_{12}N_2O_3$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 60.00, H 5.45, N 12.73.

Gef. » » 60.27, » 5.42, » 12.51, 12.74.

Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Benzol; in heissem Alkohol ist sie auch schwer löslich. Sie ist identisch mit dem von V. Meyer und Jul. Züblin[1]) aus salpetersaurem Diazotoluol und Kaliumacetessigester erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 188—189°.

Die Entstehung dieses Reactionsproductes kann man sich nur so denken, dass entweder ein Theil vom Natriumacetessigester mit Phenacylbromid nicht reagirte, um dann mit Diazotoluolchlorid in normaler Weise sich umzusetzen, oder, was wahrscheinlicher ist, dass aus dem Phenacylacetessigester Benzoylcarbinol abgespalten wurde nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3COCNaCOOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2CO\,C_6H_5 \end{matrix} + C_7H_7N:NCl + H_2O$$

$$= NaCl + C_6H_5COCH_2OH + \begin{matrix} CH_3COC\dot{C}OOC_2H_5 \\ \ddot{N}.NHC_7H_7 \end{matrix}$$

Aus diesem Ester entstand beim Verseifen die Säure $C_{11}H_{12}N_2O_3$, die als α-Tolylhydrazon der αβ-Diketobuttersäure zu bezeichnen ist.

Es wurde nun die nach dem Absaugen des Natriumsalzes der obigen Säure resultirende Mutterlauge (A) näher untersucht. Sie wurde zunächst durch Eindampfen vom Alkohol befreit, mit Wasser

[1]) Diese Berichte 11, 1419.

verdünnt und mit Salzsäure neutralisirt. Die ausgeschiedene, gelbbraune halbfeste Masse wurde ausgewaschen und in wenig heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten setzte sich ein dunkelbraunes, dickes Oel ab, das nach einigen Tagen theilweise krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden durch Auswaschen mit wenig Alkohol von den harzigen Theilen befreit und mehrmals aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umgelöst.

Aus der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirten nach einiger Zeit stark glänzende, hellgelbe, zu Krusten vereinigte Prismen, die bei 194—195° schmelzen und beim höheren Erhitzen sich unter Kohlendioxydabgabe zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 73.38, H 5.04, N 10.07.

Gef. » » 73.56, 73.03, » 5.20, 5.19, » 10.09.

Wie aus den Analysenergebnissen hervorgeht, ist dieser Körper die erwartete 1.*p*-Tolyl.5.phenylpyrazolcarbonsäure, entstanden aus Natriumphenacylacetessigester und *p*-Diazotoluolchlorid nach den Gleichungen:

1. $$C_6H_5COCH_2\dot{C}NaCOOC_2H_5 + C_7H_7N:NCl + H_2O = C_6H_5COCH_2C(COOC_2H_5)(N.NHC_7H_7) + NaCl + CH_3COOH.$$

2. $$C_6H_5CO(CH_2)(CCOOC_2H_5)(N)(NHC_7H_7) = H_2O + C_6H_5C(HC)(CCOOC_2H_5)(N)(NC_7H_7)$$

Die Säure ist in Aceton, Essigäther und Chloroform sehr leicht löslich. Von Ammoniak, Kali- und Natronlauge, sowie von Soda wird sie leicht aufgenommen und durch Essigsäure wieder abgeschieden.

Die neutrale Lösung in Ammoniak giebt amorphe Niederschläge — weisse mit Silbernitrat, Bleiacetat, Zinksulfat u. a. — hellblaue mit Kupfersulfat und Nickelsulfat.

Es ist noch zu erwähnen, dass diese Verbindung die von Knorr[1]) angegebene Pyrazolreaction giebt.

Einwirkung von *o*-Diazotoluolchlorid auf Phenacylacetessigester.

Phenacylacetessigester reagirt mit *o*-Diazotoluolchlorid analog, wie mit *p*-Diazotoluolchlorid; nur dass hier nicht zwei, sondern drei verschiedene Reactionsproducte gefasst werden konnten.

---

[1]) Diese Berichte 26, 100.

Zu Natriumphenacylacetessigester in Alkohol wurde die berechnete Menge *o*-Diazotoluolchlorid unter Kühlung hinzugegossen. Das Reactionsproduct war ein brauner, flockiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser sich zu einem zähen Oele zusammenballte. Ohne das Oel, das ein Ester sein musste, näher zu untersuchen, wurde es auf Säure verarbeitet.

Das Reactionsproduct wurde in heissem Alkohol gelöst, mit mehr als der berechneten Menge Natronhydrat in wenig Wasser versetzt und erkalten gelassen; der entstandene Krystallbrei wurde mit Wasser durchgerührt und abfiltrirt. (Im Filtrat [A] war die Pyrazolcarbonsäure enthalten — siehe weiter unten.) In heissem Wasser löste sich derselbe fast vollständig auf, ungelöst blieb nur etwas Harz; die Lösung schied beim Erkalten das Natriumsalz in gelben, moosartig verzweigten Nadeln aus.

Dieselben wurden mit viel Wasser wieder in Lösung gebracht und die noch heisse Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der aus heissem Alkohol oder Benzol in dicken, orangegelben, stark glänzenden Nadeln anschoss, die bei 135° schmelzen und beim Erhitzen auf 170—180° Kohlendioxyd abspalten.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 60.00, H 5.45.

Gef. » » 60.12, » 5.70, 5.64.

Das Analysenresultat stimmt auch hier für das Hydrazon; es ist isomer mit dem vorhin beschriebenen Paraderivat und ist als *α*-*o*-Tolylhydrazon der *α*-*β*-Diketobuttersäure:

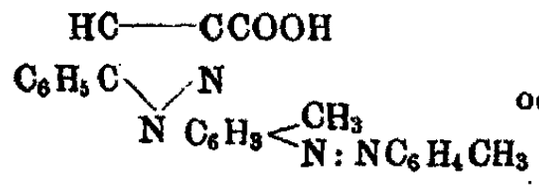
$$CH_3CO\,\underset{\displaystyle\overset{\cdot\cdot}{N}NHC_6H_4CH_3}{C}COOH$$

aufzufassen. Es stimmt in seinen Eigenschaften mit der Paraverbindung überein.

Das mit A bezeichnete Filtrat von dem Salze dieser Hydrazoncarbonsäure wurde nun ebenfalls mit verdünnter Salzsäure neutralisirt.

Die ausgeschiedene, braune, zähe Masse krystallisirte aus Alkohol in orangerothen, stark verfilzten Nadeln; sie wurden von der dunkelbraunen Mutterlauge (B) getrennt und zweimal aus heissem Alkohol oder Benzol umgelöst. Schmelzpunkt 179°.

Die bei der Analyse erhaltenen Werthe führen zur Formel $C_{24}H_{20}N_4O_2$, was auf eine Tolylazoverbindung von der erwarteten Pyrazolcarbonsäure stimmt von der Constitution:



oder



o-Tolylazo.1.*o*-tolyl.5.phenylpyrazol.3.carbonsäure.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}N_4O_2$.

Procente: C 72.73, H 5.05, N 44.14.

Gef. » » 72.71. » 5.19, » 14.10.

Die Säure ist leicht löslich in heissem Benzol, schwieriger in heissem Alkohol, nur wenig löslich in kaltem Alkohol oder Benzol; giebt die Knorr'sche Pyrazolreaction nicht.

Die nach dem Abfiltriren der Azoverbindung erhaltene Mutterlauge (B) wurde ziemlich stark eingedampft. Es hinterblieb ein syrupdickes Oel, in welchem sich nach einigen Tagen Krystalle absetzten. Dieselben wurden durch Extraction mit wenig kaltem Alkohol von der grössten Menge des sie einschliessenden Oeles gereinigt und hierauf mehrmals aus siedendem Weingeist, dem man etwas Thierkohle zugab, umkrystallisirt. Orangegelbe, zu Krusten vereinigte Prismen, welche bei 170—171° schmelzen und bei 190° unter Kohlendioxydabspaltung sich zersetzen.

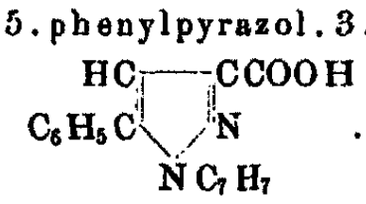
Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 73.38, H 5.04, N 10.07.

Gef. » » 73.42, 73.22, » 5.12, 5.53, » 9.95.

Die Analysen stimmen somit auf die erwartete

1.*o*-Tolyl.5.phenylpyrazol.3.carbonsäure,



Die Säure verhält sich in Bezug auf Löslichkeit, Salzbildung etc. ganz analog der correspondirenden *p*-Verbindung.

Die Pyrazolreaction zeigt sie in ausgezeichneter Weise.

Es wurde somit gezeigt, dass bei der Einwirkung von *o*- oder *p*-Diazotoluolchlorid auf Natriumphenacylacetessigester Pyrazolcarbonsäuren entstehen; wahrscheinlich werden auch andere Diazoverbindungen analog reagiren.

Pyrazolbildung trat auch ein, wie das im Folgenden beschrieben wird, bei der Condensation des Diazobenzolchlorids mit den, dem Phenacylacetessigester analogen Verbindungen, mit Acetonyl- und Desylacetessigester, so dass diese Pyrazolsynthese als eine allgemeine bezeichnet werden kann.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetonylacetessigester.

Der Acetonylacetessigester wurde nach den Angaben von A. Weltner[1]) dargestellt: Zu einer Mischung von Alkohol und 9.2 g

[1]) Diese Berichte 17, 67.

Chloraceton wurde eine alkoholische Lösung von 2.3 g Natrium (Alkoholat) und 13.0 g Acetessigester zugesetzt. Die Reaction fand schon in der Kälte statt und konnte durch Erwärmen leicht zu Ende geführt werden. Nach etwa einstündigem Stehen wurde nochmals 2.3 g Natrium als Alkoholat zugefügt und das Ganze mit Alkohol auf etwa ½ L. verdünnt.

Hierauf wurde eine concentrirte wässrige Lösung der berechneten Menge Diazobenzolchlorid tropfenweise hinzugegossen und dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht über 0° stieg. Die alkoholische Lösung färbte sich dabei dunkelroth und schied gegen das Ende ein dunkelrothes Oel aus. Nachdem dieses Reactionsgemisch über Nacht gestanden hatte, wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, wobei sich noch mehr von dem dunkelrothen, sehr leicht beweglichen Oele absetzte.

Dieses wurde mit Wasser gut ausgewaschen, in Alkohol aufgenommen und zum Zwecke der Verseifung mit wässriger Kalilauge geschüttelt und etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt; aus der stark erwärmten Flüssigkeit krystallisirte beim Erkalten ein braunes Kaliumsalz aus. Nach dem Zerrühren mit viel Wasser wurde die etwas verharzte Krystallmasse von der Mutterlauge (A) abgesaugt.

Die Krystallmasse wurde mit viel heissem Wasser gekocht, von ungelöst gebliebenen harzigen Producten filtrirt und die Lösung mit Salzsäure neutralisirt. Es fiel noch in der Wärme ein hellgelber, voluminöser Körper aus, der zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umgelöst wurde.

Strohgelbe, flache Nadeln oder Blättchen (je nach der Concentration der alkoholischen Lösung), die bei 156° unter Kohlendioxydabspaltung schmelzen.

Wie aus den Analysenergebnissen hervorgeht, hat sich auch hier ein Hydrazon gebildet, und zwar das α-Phenylhydrazon der α-β-Diketobuttersäure, $CH_3CO\overset{\cdot\cdot}{C}COOH$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}NHC_6H_5$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_3$.

Proc.: C 58.25, H 4.85, N 13.60.

Gef. » » 58.10, » 4.87, » 13.75.

Die Säure ist identisch mit dem von V. Meyer[1]) aus salpetersaurem Diazobenzol und Kaliumacetessigester erhaltenen Hydrazon vom Schmp. 154—155°.

Die Mutterlauge (A) gab nach dem Neutralisiren mit Salzsäure einen voluminösen, dicken Niederschlag, aus dem sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol noch etwas Hydrazon isoliren liess. Die alko-

[1]) Diese Berichte 10, 2075.

holische Mutterlauge hiervon wurde stark eingedampft und das halbfeste Product mit verdünntem warmen Alkohol ausgezogen; beim Erkalten krystallisirten Nadeln aus. Dieselben wurden durch mehrmaliges Umlösen aus verdünntem Alkohol gereinigt.

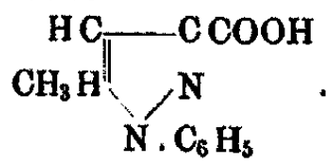
Da der Körper Krystallwasser resp. Krystallalkohol enthielt, so wurde er für die Analysen bei 80—90° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2$.

Proc.: C 65.35, H 4.95, N 13.86.

Gef. » » 65.13, » 4.99, » 13.99.

Diese Zahlen stimmen somit für die erwartete 1.Phenyl.5.methylpyrazol.3.carbonsäure:



Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, büschlich gruppirten, stark glänzenden, flachen Nadeln, die bei 106° schmelzen. Nach längerem Trocknen (6 bis 8 Stunden) bei 80—90° steigt der Schmelzpunkt allmählich auf 134—136°.

Aus der Elementaranalyse der aus heissem Wasser gewonnenen Krystalle geht hervor, dass dieselben ein Molekül Krystallwasser enthalten:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2 + H_2O$.

Procente: C 60.00, H 5.45.

Gef. » » 59.46, » 5.52.

Die Analysenergebnisse, Schmelzpunkt, Krystallwassergehalt und andere Eigenschaften stimmen für die von L. Claisen und N. Stylos[1]) aus Acetonoxaläther und Phenylhydrazin dargestellte Phenylmethylpyrazolcarbonsäure.

Die Verbindung ist sehr leicht in heissem, leicht in kaltem Alkohol löslich. Beim Erhitzen bis auf 210—215° zersetzt sie sich unter Kohlendioxydabspaltung und Bildung des Phenylmethylpyrazols. Die Pyrazolreaction giebt sie in schönster Weise.

Der Reactionsverlauf zwischen Diazobenzolchlorid und Desylacetessigester ist analog, wie bei den skizzirten Condensationen; ein Phenylhydrazon der Diketobuttersäure konnte aber nicht isolirt werden.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Desylacetessigester.

Zur Darstellung des Desylacetessigesters wurden 13.8 g Desylbromid in wenig Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung

---

[1]) Diese Berichte 21, 1143.

von 1.2 g Natrium und 6.5 g Acetessigester versetzt. Die Reaction fand unter Erwärmung und Abscheidung von Bromnatrium statt. Nach etwa einstündigem Stehen bei gelinder Wärme wurden nochmals 1.1 g Natrium als Alkoholat zugegeben und das Gemisch mit ziemlich viel Alkohol verdünnt.

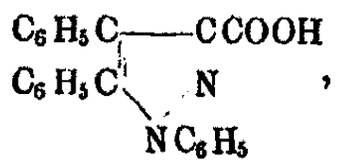
Zu der Lösung des Natriumdesylacetessigesters wurde die äquivalente Menge Diazobenzolchlorid unter Kühlung zugesetzt. Im Verlaufe der Reaction schied sich ein halbfestes, dunkelbraunes Product ab; nach dem Verdünnen mit Wasser fiel von demselben noch mehr aus.

Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wurde es in alkoholischer Lösung mit conc. wässriger Natronlauge kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich die noch heisse Lösung mit viel Wasser vermischt. Es krystallisirte dabei ein dunkelgelbes, sehr voluminöses Natriumsalz aus, welches abfiltrirt und in viel kochendem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer gelben Gallerte, welche sich auf Zusatz von Salzsäure in einen braunen, flockigen Niederschlag verwandelte. Dieser wurde abgesaugt und mehrere Male mit wenig Alkohol ausgekocht, um ihn von den harzigen Theilen zu befreien. Zum Schluss wurde der schwerlösliche, hellgelbe Rückstand aus viel heissem Alkohol oder Benzol umkrystallisirt.

(Das Filtrat von dem obigen Natriumsalz gab auf Zusatz von Salzsäure eine sich zusammenballende, dunkelbraune Masse, die sich nicht umkrystallisiren liess.)

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in kurzen, verfilzten Nädelchen, aus Eisessig in sternförmig gruppirten, stark glänzenden, hellgelben Nadeln, die bei 245° unter Kohlendioxydentwicklung schmelzen.

Wie aus den Analysenresultaten ersichtlich, hatte sich die erwartete 1 . 4 . 5 . Triphenylpyrazol . 3 . carbonsäure,



gebildet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_2O_2$.

Proc.: C 77.65, H 4.71, N 8.23.
Gef. » » 77.20, » 4.83, » 8.41.

Die Säure ist nur schwierig löslich in heissem Alkohol oder Benzol, leichter in heissem Eisessig. In verdünnter Natronlauge oder Sodalösung ist sie selbst beim Erwärmen nur schwer löslich; aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz als Gallerte aus. Leichter löst sich die Säure in heissem verdünntem Ammoniak und

in Kalilauge, welche Lösungen beim Erkalten ebenfalls gallertartig erstarren.

Die Pyrazolreaction giebt diese Verbindung in prächtiger Weise.

Wird die Triphenylpyrazolcarbonsäure bis zum Schmelzen erhitzt, so zersetzt sie sich unter Kohlendioxydabspaltung und Bildung des

1.4.5.Triphenylpyrazols.

Eine grössere Menge der Säure wurde im Fractionskolben über freier Flamme so lange, als noch Kohlendioxyd entwich, erhitzt; das restirende dunkelgelbe Oel destillirte gegen 400° unzersetzt über und erstarrte sofort zu einer hellgelben Masse, welche aus heissem Eisessig in feinen, weissen, seideglänzenden, concentrisch geordneten Nadeln krystallisirte. Schmp. 212°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{16}N_2$.

Procente: C 85.14, H 5.40, N 9.46.
Gef. » » 85.28, » 5.45, » 9.69.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin.

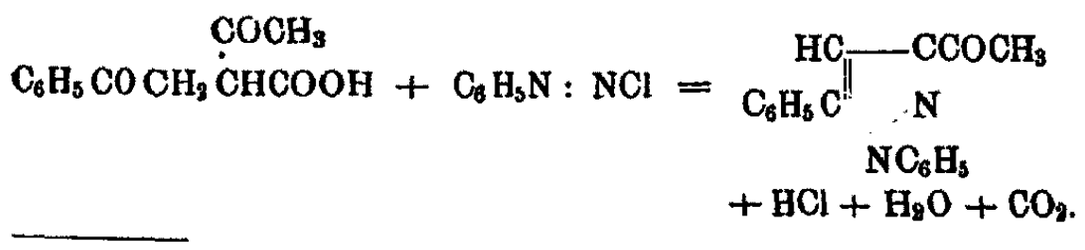
Ber. M 296.
Gef. » 279, 280.

Das Triphenylpyrazol ist schwer löslich in heissem Alkohol oder Aether, leichter in heissem Benzol, reichlich in heissem Eisessig, leicht in Chloroform. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich ziemlich leicht und wird aus der Lösung durch Wasser vollständig ausgefällt.

Es konnte weder ein Chloroplatinat noch ein Pikrat erhalten werden. Auch diese Verbindung giebt die Pyrazolreaction.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Phenacylacetessigsäure.

Japp und Klingemann[1]) haben gezeigt, dass bei der Einwirkung der freien Acetessigsäure oder von deren Monoalkylderivaten auf Diazobenzolsalze nicht, wie bei den Acetessigestern, die Acetyl- sondern die Carboxylgruppe abgespalten wird. In Analogie mit diesem Vorgang sollte nun auch die Phenacylacetessigsäure mit Diazobenzolchlorid unter Austritt von Kohlendioxyd und Bildung eines Pyrazolketons reagiren im Sinne folgender Gleichung:



[1]) Ann. d. Chem. **247**, 190.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Reaction auch im vermutheten Sinne verläuft, wie das aus der Beschreibung des Versuches zu ersehen ist.

Die Phenacylacetessigsäure wurde nach den Angaben von Paal[1]) durch Verseifen des Esters mit 2 pCt. Natronlauge dargestellt; es blieb dabei immer ein Theil von dem Ester ungelöst. Zu der filtrirten, stark alkalischen Lösung wurde die berechnete Menge Diazobenzolchloridlösung unter Kühlung nach und nach eingetragen. Das Condensationsproduct war ein rothbrauner, flockiger Niederschlag; nach 24 stündigem Stehen, wobei er sich unter Kohlendioxydentwicklung stark aufblähte, wurde derselbe abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen.

Zur Reinigung wurde der fest und brüchig gewordene Körper 2 bis 3 Mal aus Benzol umgelöst; er fiel immer erst nach einigen Tagen als pulverig-krystallinischer Niederschlag aus. Dieser wurde mehrere Male aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umgelöst, bis er fast farblos war; es krystallisirten schwach gelblich gefärbte, dicke, rhombische Nadeln nebst geringen Mengen dunkelrother Prismen, die bei 132° schmelzen (der geringen Ausbeuten wegen aber nicht untersucht werden konnten).

Die hellgelben Nadeln wurden von den sie begleitenden dunkelrothen Prismen mechanisch getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt. Perlmutterglänzende, concentrisch gruppirte, flache Nadeln, die bei 88° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O$ (für das nach der obigen Gleichung gedachte Keton).

Procente: C 77.86, H 5.34, N 10.68.
Gef. » » 77.24, » 5.58, » 11.08.

Die Verbindung ist wenig löslich in heissem Wasser, löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und heissem Alkohol. Das vermuthliche Keton giebt mit Phenylhydrazin einen Niederschlag und zeigt sehr schön die Pyrazolreaction. Die weitere Untersuchung desselben soll wieder aufgenommen werden.

Zürich. Universitäts-Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

[1]) Diese Berichte 16, 2866.

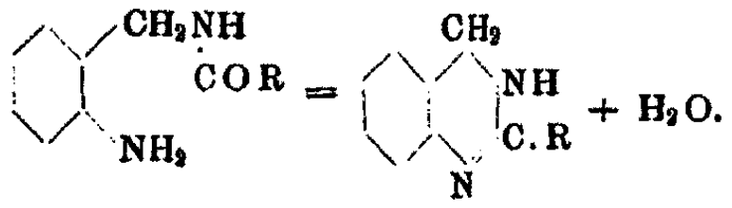
362. Aug. Bischler: Zur Kenntniss der Phenmiasinderivate.

[IV. Mittheilung.]

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

W. Oser, eine neue Synthese von Phendihydromiazinen.

Gabriel und Jansen [1]) haben schon vor einigen Jahren gefunden, dass die acidylirten o-Amidobenzylamine sich zu Phendihydromiazinderivaten condensiren lassen nach der folgenden Gleichung:



Diese Reaction wurde mit den Acidylverbindungen von angegebener Constitution — mit *o*-Amidobenzylsäureamiden — studirt. Man konnte annehmen, dass die isomeren Säurederivate, die Acidyl-*o*-amidobenzylamine, unter Wasserabspaltung sich gleichfalls in Phendihydromiazine überführen lassen werden. Es waren zwar derartige Zwischenproducte noch nicht bekannt, sie liessen sich aber leicht aus den Oximen von acidylirten *o*-Amidocarbonylverbindungen durch Reduction mit Natriumamalgam gewinnen, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{CR:NOH}_{NHCOR} + 2H_2 = C_6H_4{<}^{CRHNH_2}_{NHCOR} + H_2O.$$

Die Untersuchung wurde auf meine Veranlassung von Hrn. Dr. W. Oser ausgeführt, und ich theile im Folgenden die von ihm erhaltenen Resultate mit.

Acetyl-*o*-amidobenzaldoxim, $C_6H_4{<}^{CH:NOH}_{NHCOCH_3}$.

Dieser noch unbekannt gewesene Körper wurde aus dem Acetyl-*o*-amidobenzaldehyd wie folgt gewonnen. 14.0 g von der Acetylverbindung wurden in etwa 200 ccm Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Solution von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 7.0 g festem Natronhydrat versetzt. Die Lösung, aus der sich schon nach kurzer Zeit stark glänzende Krystalle ausschieden, wurde auf dem Wasserbad etwa eine Stunde lang erwärmt und dann der Alkohol zum grössten Theil abgedampft; das in der Wärme als dickes gelbes Oel aufschwimmende Oxim erstarrte beim Erkalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol war der Schmelzpunkt constant 194°. Ausbeute 14 g Oxim aus 14 g Acetylverbindung.

Analyse: Ber. Procente: C 60.67, H 5.62.
Gef. » » 60.65, » 5.83.

[1]) Diese Berichte 23, 2807 und 24, 3091.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, leichter in der Wärme, reichlich löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Aus heissem Alkohol krystallisirt er in farblosen Tafeln, aus heissem Benzol in stark verfilzten, seideglänzenden Nadeln. Von concentrirten Säuren und Alkalien wird das Oxim leicht aufgenommen.

Reduction des Acetyl-*o*-amidobenzaldoxims.

Die Reduction wurde nach der von H. Goldschmidt für die Darstellung primärer Amine aus den Oximen ausgearbeiteten Methode ausgeführt. Zu der Lösung von 12 g Oxim in 800 ccm Alkohol wurde unter fortwährendem Umrühren und Kühlung die doppelte berechnete Menge 2½ pCt. Natriumamalgam langsam eingetragen; die Flüssigkeit wurde durch Zugiessen von Eisessig stets sauer gehalten und die Temperatur derselben nicht 15° überschreiten lassen. Dauer der Einwirkung etwa 4 Stunden.

Hierauf wurde nach der Trennung vom ausgeschiedenen Quecksilber der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt, der Salzrückstand in Wasser aufgenommen und unter Kühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das aufschwimmende orangegefärbte, ölige Product wurde mit Benzol extrahirt, mit Pottasche getrocknet und das Benzol abgedampft. Es hinterblieben ca. 10 g eines dunkelgelben, grünlich fluorescirenden, dickflüssigen, stark alkalisch reagirenden Oeles.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde ermittelt durch die Darstellung der

Benzoylverbindung des Reductionsproductes,

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2NHCOC_6H_5\\NHCOCH_3\end{matrix}.$$

Dieselbe wurde erhalten beim Erwärmen (1—2 Stunden) des Oeles mit Benzoësäureanhydrid im Oelbade auf 120—130°, Auskochen mit Sodalösung und Umkrystallisiren der resultirenden gelb gefärbten, festen Masse aus verdünntem Alkohol. Kleine, weisse, asbestartige Nädelchen vom Schmelzpunkt 170°.

Die Analysen haben ergeben, dass dieser Körper die Benzoylverbindung des Acetyl-*o*-amidobenzylamins ist, dass also die Reduction des Acetyl-*o*-amidobenzaldoxims in normaler Weise verlaufen ist.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 71.64, H 5.97, N 10.69.

Gef. » » 71.69, » 5.87, » 10.74.

Das Acetyl-*o*-amidobenzylbenzamid ist wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol oder Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Condensation zu Phenmethyldihydromiazin.

Die Wasserabspaltung aus dem Reductionsproduct und Ringschliessung zu dem erwarteten Phenmiazin vollzieht sich theilweise beim Erhitzen desselben für sich. So wurde bei der Destillation des Oeles im luftverdünnten Raume gegen 150° ein hellgelbes, dünnflüssiges Oel vom charakteristischen, an Coniin erinnernden Miazingeruch erhalten. Oberhalb 150° destillirte bis 210° ein ganz dickflüssiges Oel mit dem gleichen Miazingeruch über. Diese beiden Producte liessen sich selbst bei mehrmaliger fractionirter Destillation nicht vollständig von einander trennen, auch zersetzte sich dabei jedesmal ein beträchtlicher Theil.

Bessere Resultate wurden beim Erhitzen des Reductionsproductes mit Condensationsmitteln erhalten.

Obiges Acetyl-*o*-amidobenzylamin wurde mit gleichen Theilen entwässertem Chlorzink vermischt und 4—5 Stunden unter häufigem Umrühren im Oelbade auf ca. 200° erhitzt; die anfangs dünnbreiige Masse wurde zähflüssig und erstarrte beim Erkalten zu einem harten, spröden Product.

Dasselbe wurde in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, mit Wasser stark verdünnt und mit überschüssiger Natronlauge versetzt; es schieden sich graubraune, mit Oel durchtränkte Flocken aus. Das Oel konnte durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether isolirt werden, dagegen gingen die Flocken nicht in Lösung. Dieser Körper ist eine organische Zinkverbindung, löst sich in Salzsäure zu einer klaren Flüssigkeit und wird durch Lauge wieder unverändert ausgefällt. Das Auftreten dieser durch Alkali nicht zersetzbaren Verbindung bedingt wohl die schlechte Ausbeute an Miazin.

Die Aetherauszüge hinterliessen nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein dickes Oel, das zwischen 250—290° überdestillirte; der grösste Theil ging zwischen 260—270° als dünnflüssiges, hellgelbes, stark nach Miazin riechendes Oel über. Die Analyse des letzteren gab für das Phenmethyldihydromiazin stimmende Werthe.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2$.

Procente:	C 73.97,	H 6.85,	N 19.18.
Gef.	»	» 73.87, « 6.53, 6.90,	» 19.20.

Das Oel reagirt stark alkalisch, besitzt einen intensiven Mäusegeruch; es zeigt selbst nach längerem Stehen keine Anzeichen von Krystallisation. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Wasser.

Die Verbindung löst sich in wenig conc. Salzsäure unter Erwärmen auf und hinterlässt beim Erkalten ein zähes Oel, welches nach dem Reiben mit einem Glasstabe allmählich fest wird. Die Krystalle werden von Wasser leicht aufgenommen; die Lösung giebt Niederschläge mit Platinchlorid, Pikrinsäure und Quecksilberchlorid.

Das Acetyl-*o*-amidobenzylamin wird auch durch conc. Salzsäure zu dem Phenmiazinderivat condensirt.

So wurde erhalten das

Salzsaure Salz, $C_9H_{10}N_2 . HCl$.

Die alkoholische Lösung des Reductionsproductes vom Acetyl-*o*-amidobenzaldoxim wurde, nach dem Abgiessen des Queckeilbers, durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand mehrmals mit conc. Salzsäure bis zur Trockne verdampft, um so die Essigsäure zu verjagen. Der Salzrückstand wurde mit Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Der feste Körper gab nach dem Umlösen aus heissem Alkohol kurze, farblose Prismen, die in Wasser leicht löslich sind; die wässrige Lösung reagirt neutral.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_2Cl$.

Procente: C 59.18, H 6.03, Cl 19.45.

Gef. » » 58.90, » 6.23, » 19.90.

Das Hydrochlorat kann aber auch auf die oben erwähnte Weise aus der freien Base dargestellt werden. Die aus dem Oel und Salzsäure gewonnene Krystallmasse wurde aus wenig Alkohol umgelöst und bei 100° getrocknet.

Chlorbestimmung.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.45.

Gef. » » 19.35.

Das Phendihydromethylmiazin vereinigt sich leicht mit Pikrinsäure.

Pikrinsäureverbindung, $C_9H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3 OH$.

Wird zu einer concentrirten alkoholischen Pikrinsäurelösung das Miazin unter Umrühren zugesetzt, so krystallisiren aus der roth gefärbten Flüssigkeit nach wenigen Minuten orangegelbe, sternförmig gruppirte feine Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt 166—167.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_5O_7$.

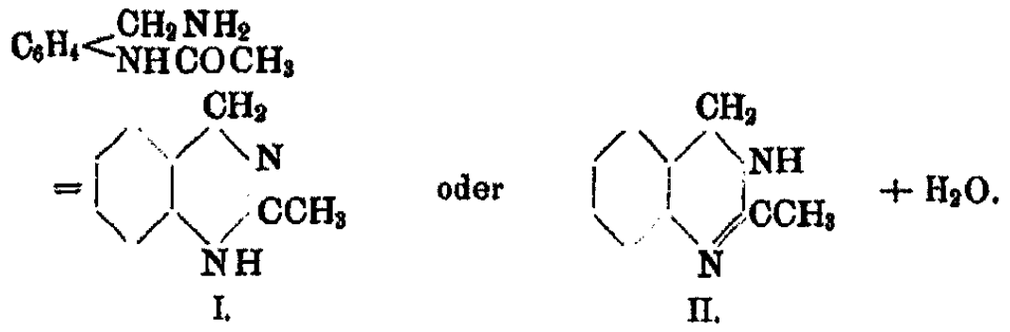
Procente: C 48.00, H 3.47, N 18.67.

Gef. » » 47.64, » 3.90, » 18.63.

Das Pikrat ist nur wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, reichlich in heissem Wasser und leicht in heissem Alkohol; in Benzol, Aether oder Ligroïn ist es schwer löslich.

Durch die vollständigen Analysen der Base, des salzsauren Salzes und des Pikrates ist dargethan, dass das Acetyl-*o*-amidobenzylamin sich zu Phenmethyldihydromiazin condensiren lässt.

Die Wasserabspaltung konnte sich nach folgenden zwei Schemata vollziehen:



I. II.

Ein Phenmethyldihydromiazin von der Constitution (II) ist von Gabriel und Jansen[1]) durch Wasserabspaltung aus dem *o*-Amidobenzylacetamid erhalten worden. Es handelte sich nur darum, ob die oben beschriebene Verbindung mit der Gabriel-Jansen'schen Base identisch oder von derselben verschieden ist und ihr so die Constitution (I) zukommt.

Während der von Gabriel und Jansen als *β*-Methyldihydrochinazolin bezeichnete Körper sich schon beim Zusammenbringen mit Jodmethyl zu farblosen Krystallen eines Jodmethylates vereinigte, welches sich in Wasser löste und auf Zusatz von Alkali das Methylthylderivat als krystallinisch erstarrendes Oel vom Schmp. 75—77° abschied, war es nicht möglich, aus der neu dargestellten Base ebenso glatt ein Methylderivat zu erhalten.

Beim Vermischen äquimolecularer Mengen Phenmethyldihydromiazin und Jodmethyl trat nur schwache Erwärmung ein; die Mischung wurde selbst nach längerem Stehen nicht fest, weshalb sie einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die nach dem Erkalten fest gewordene, glasartige, orangerothe Masse löste sich in Wasser und gab auf Zusatz von Alkali ein braunes Oel, das mit Aether isolirt wurde.

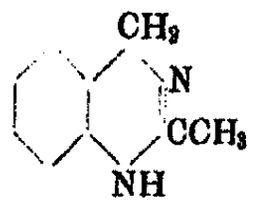
Das hinterbliebene dunkelbraune, zähe Oel wurde, da es nicht fest werden wollte, fractionirt. Zwischen 260—270° destillirte ein dünnflüssiges hellgelbes Oel über, wahrscheinlich unverändertes Miazin; von 285—300° ging ein dickflüssiges Oel über, das nach dem Erkalten theilweise erstarrte. Der feste Körper, durch Abpressen zwischen Filtrirpapier vom Oel befreit, krystallisirte aus Aether in kleinen, weissen Nädelchen, welche bei 120° erweichen und bei 124 bis 126° schmelzen.

Die Kryställchen lösen sich in Wasser, das dabei alkalische Reaction annimmt, und besitzen einen bitteren Geschmack. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid, Kaliumbichromat und Pikrinsäure die entsprechenden Verbindungen als schön krystallinische Fällungen.

[1]) Diese Berichte 24, 3094.

Die Thatsache, dass das neu erhaltene Phenmethyldihydromiazin mit Jodmethyl, im Gegensatz zu dem Gabriel-Jansen'schen Producte, nur schwierig reagirt und dass das eventuell entstandene Methylderivat (von obigen Nädelchen wurde zu wenig erhalten, um eine Analyse ausführen zu können) nicht bei 75—77°, sondern bei 124 bis 126 schmilzt, ferner die Differenz in den Siedepunkten des neuen Miazins (260—270°) und desjenigen von Gabriel und Jansen (über 300°) und die Differenz in den Schmelzpunkten der beiden Pikrate (167° gegenüber 200°) sprechen dafür, dass die beiden, auf verschiedenem Wege dargestellten Dihydromiazinderivate nicht identisch sind.

Es bliebe somit für das neue bei 260—270° siedende Phenmethyldihydromiazin die oben angegebene Constitutionsformel I:



Es soll der Methylirungsversuch im grösseren Maassstabe wiederholt werden, um so die Constitution endgültig festzustellen.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass aus obigem Miazinderivat beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 100° keine Benzoylverbindung sich gebildet hatte.

Um die allgemeinere Anwendbarkeit der angegebenen Synthese zu zeigen, wurde sie noch mit dem Acetyl-*o*-amidoacetophenonoxim studirt.

Das Oxim des Acetyl-*o*-amidoacetophenons wurde nach den Angaben von Auwers und v. Meyenburg[1]) dargestellt, dabei aber nur etwa 20 pCt. Ausbeute erhalten. Ueber die Untersuchung der Mutterlauge von diesem Oxim siehe Anhang »Isindazole«.

Wegen der geringen Ausbeute an obigem Oxim wurde bei späteren Versuchen das zweifach acetylirte Oxim, welches nach der Vorschrift von Auwers und v. Meyenburg quantitativ entsteht, reducirt, in der Voraussetzung, aus diesem dieselbe Verbindung, wie aus dem monoacetylirten Oxim zu erhalten, was auch in der That der Fall war.

Reduction des Acetyl-*o*-amidoacetophenonoxims.

Die Reduction wurde, wie beim Acetyl-*o*-amidobenzaldoxim angegeben, in alkoholischer Lösung mit Natrimamalgam ausgeführt. In die Lösung von 10 g Oxim in 500—600 ccm Alkohol wurde, unter Zusatz von Eisessig, die etwa doppelte berechnete Menge $2^1/_2$ procent. Natriumamalgam eingetragen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols,

[1]) Diese Berichte 24, 2370.

Auflösen der Reductionsmasse in Wasser, Uebersättigen mit Kalihydrat und Extraction mit Benzol hinterblieben ca. 8 g eines dunkelgelben, stark alkalisch reagirenden, dickflüssigen Oeles.

Da dieses Oel nicht direct analysirt werden konnte, wurde seine Zusammensetzung durch die Darstellung der Benzoylverbindung bestimmt.

Benzoylverbindung des Reductionsproductes.

Erhalten durch zweistündiges Erhitzen des Oeles mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid im Oelbade auf 120—130°. Das dunkelgelb gefärbte Reactionsproduct wurde mit Sodalösung längere Zeit erwärmt, um so die Benzoësäure und das Benzoësäureanhydrid zu entfernen, und das zurückgebliebene, braune, krystallinische Pulver durch mehrmalige Krystallisation aus warmem Alkohol gereinigt. Farblose, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 156—157°.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_3$.

Procente: N 8.14.

Gef. » » 8.22.

Sowohl der Stickstoffgehalt, wie auch der Schmelzpunkt, Krystallform und andere Eigenschaften stimmen für die weiter unten ausführlicher beschriebene

Dibenzoylverbindung des *o*-Amido-*α*-phenyläthylamins:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(CH_3)NHCOC_6H_5\\NHCOC_6H_5\end{matrix}.$$

Die Reduction des Acetyl-*o*-amidoacetophenonoxims vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}C(CH_3):NOH\\NHCOCH_3\end{matrix} + 2H_2 = H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(CH_3)NH_2\\NHCOCH_3\end{matrix}.$$

Dass bei der Behandlung dieses Reductionsproductes mit Benzoësäureanhydrid nicht die Benzoylacetylverbindung, sondern die Dibenzoylverbindung entstanden ist, lässt sich wohl so erklären, dass durch den Ueberschuss des Säureanhydrids die Acetylgruppe durch den höher molecularen Benzoylrest verdrängt worden ist.

Condensation zu Phendimethyldihydromiazin.

Da die Condensation des Acetyl-*o*-amido-*α*-phenyläthylamins mit Chlorzink auch kein befriedigendes Resultat ergab, so wurde das Reductionsproduct mit Phosphorpentoxyd condensirt, wobei ein reines und constant siedendes Miazin bei sehr guter Ausbeute erhalten wurde. Es ist dieses Condensationsmittel jedenfalls am meisten zu empfehlen.

10 g der Acetyldiamidoverbindung wurden mit gleich viel Phosphorpentoxyd vermengt, wobei sich die Masse stark erwärmte, und

hierauf erst ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade und dann noch eine Stunde im Oelbade auf etwa 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers verblieben ca. 7 g eines dicken, braunen, stark fluorescirenden Oeles, das in einem Fractionskolben destillirt wurde. Das Thermometer stieg rasch auf 280° (722 mm Druck), bei welcher Temperatur ein hellgelbes, dickes Oel von charakteristischem Mäusegeruch überging und nur wenig eines braunen Harzes zurückblieb. Während der ganzen Destillation konnte man einen Ammoniakgeruch wahrnehmen, der wahrscheinlich von der Zersetzung geringer Mengen nicht condensirter Base, welche den Rückstand bei der Destillation gab, herrührt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2$.

Procente: C 75.00, H 7.50,

Gef. » » 75.49, 74.86, » 7.26, 7.42.

Die Analysenergebnisse stimmen auf den erwarteten Körper. Für seine Entstehung aus dem Acetyl-*o*-amido-α-phenyläthylamin kann man, in Analogie mit dem aus Acetyl-*o*-amidobenzylamin resultirenden Miazin, folgende Gleichung aufstellen:

$$C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)NH_2\\NHCOCH_3\end{cases} - H_2O = \begin{array}{l}CH\,CH_3\\N\\C\,CH_3\\NH\end{array}$$

Dieses Miazin ist ein grünlichgelbes, dickes Oel von bitterem Geschmack und Mäusegeruch. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol oder Chloroform, weniger leicht in Wasser; zeigt eine starke alkalische Reaction.

Die salzsaure Lösung dieser Base giebt Niederschläge mit Pikrinsäure, Platinchlorid oder Quecksilberchlorid.

Pikrinsäureverbindung, $C_{10}H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Nach dem Vermischen concentrirter alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure scheidet sich nichts ab. Wird dagegen diese Lösung mit Aether und Ligroïn versetzt und mit dem Glasstabe gerieben, so beginnt die Ausscheidung von kleinen, citronengelben Kryställchen. Aus Benzollösungen der Base und Pikrinsäure setzt sich das Pikrat ölig ab und wird erst nach einigen Tagen krystallinisch. Schmelzpunkt unter Braunfärbung 173°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_5O_7$.

Procente: C 49.36, H 3.86, N 18.00.

Gef. » » 49.49, » 4.14, » 18.16.

Das Pikrat ist sehr leicht in heissem, leicht in kaltem Alkohol löslich, schwer löslich in Chloroform, spärlich löslich in Benzol,

Aether oder kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, aus welchem es in goldgelben, dicken Nadeln anschiesst.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{12}N_2)_2 . H_2PtCl_6$.

Aus der nicht zu concentrirten salzsauren Lösung der Base fällt auf Zusatz von Platinchlorid ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus, der sich bald braun färbt.

Analyse: Ber. Procente: Pt 26.61.
Gef. » » 26·65.

Kleine Mengen des Doppelsalzes lassen sich aus heissem wässrigen Alkohol umkrystallisiren; beim Versuch, eine grössere Menge desselben umzulösen, zersetzte sich ein grosser Theil.

Leicht in Alkohol, schwer in Wasser, gar nicht in Aether löslich. Schmelzpunkt bei 205—206° unter Zersetzung.

Gelegentlich der Reduction des acetylirten *o*-Amidoacetophenonoxims wurde auch das *o*-Amidoacetophenonoxim selbst reducirt und das neue Diamin durch einige Derivate charakterisirt, hauptsächlich um die Identität der Dibenzoylverbindung desselben mit derjenigen des Reductionsproductes des Acetyl-*o*-amidoacetophenonoxims zu beweisen.

Reduction des *o*-Amidoacetophenonoxims.

In die auf 50—60° erwärmte alkoholische Lösung von 10 g *o*-Amidoacetophenonoxim (dargestellt nach der Vorschrift von Auwers und v. Meyenburg[1])) wurde nach und nach 600 g 2½procent. Natriumamalgam eingetragen und die Lösung durch successiven Zusatz von Eisessig sauer erhalten. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und durch Ausschütteln mit Aether von einer kleinen Menge unveränderten Oxims befreit; dann die Lösung mit Kalihydrat im Ueberschuss versetzt und neuerdings mehrmals mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug gab nach dem Trocknen mit Pottasche und Abdestilliren des Aethers ca. 8 g eines gelbbraunen Oeles, welches, wie die Analysen seiner Derivate ergeben haben, die erwartete Amidoverbindung, *o*-Amido-*α*-phenyläthylamin, $C_6H_3{<}^{CH(CH_3)NH_2}_{NH_2}$ ist.

Das Oel reagirt stark alkalisch, wird sehr leicht von Wasser, Alkohol oder Aether aufgenommen; es wird aus der wässrigen Lösung durch Natronlauge ausgeschieden und zieht an der Luft Kohlendioxyd an. Das rohe Diamin riecht stark nach Ammoniak und ist nicht unzersetzt flüchtig; auf die Analyse wurde verzichtet, dagegen einige Derivate desselben untersucht.

---

[1]) Diese Berichte 23, 2373.

Primäres salzsaures Salz, $C_8H_{12}N_2.HCl$.

Dieses Chlorhydrat wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung der Base mit Salzsäure genau neutralisirt, zur Trockne eindampft und den Rückstand aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Farblose Prismen, die bei 187° erweichen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.58.
Gef. » » 20.58.

Die wässrige Lösung dieses Salzes ist gegen Lakmus neutral.

Secundäres salzsaures Salz, $C_8H_{12}N_2.2HCl$.

Dasselbe entsteht, wenn das Amidophenyläthylamin mit überschüssiger verdünnter Salzsäure zur Trockne eingedampft und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Weisses, krystallinisches, in Alkohol und Wasser leicht lösliches Pulver von saurer Reaction.

Analyse: Ber. Procente: Cl 33.97.
Gef. » » 33.85.

Weder die wässrige, noch die alkoholische Lösung des Salzes giebt mit Platinchlorid oder Sublimat Niederschläge.

Pikrinsäureverbindung, $C_8H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dieselbe fällt beim Vermischen der wässrigen Lösungen des Chlorhydrates und Pikrinsäure als gelber flockiger Niederschlag aus. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser bekommt man strohgelbe Nadeln, die bei 160—170° unter Braunfärbung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 19.18.
Gef. » » 19.19.

Diacetylverbindung, $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)NHCOCH_3\\NHCOCH_3\end{matrix}$.

1 g des Chlorhydrates wurde mit 1 g entwässertem Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid ½ Stunde auf 100° erhitzt, dann mit Wasser aufgekocht, stark alkalisch gemacht und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieb eine krystallinische Masse, welche aus siedendem Benzol in farblosen, flachen Nadeln anschoss. Nach noch einmaligem Umlösen aus Benzol war die Substanz rein. Schmelzpunkt 131°.

Analyse: Ber. Procente: C 65.45, H 7.23.
Gef. » » 65.46, » 7.55.

Die Diacetylverbindung ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich, nicht aber in Ligroïn.

Dibenzoylverbindung, $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)NHCOC_6H_5\\NHCOC_6H_5\end{matrix}$.

1 g des Diamins wurde in 10 pCt. Natronlauge gelöst und mit 3.0 g Benzoylchlorid unter tüchtigem Schütteln und Kühlung tropfenweise versetzt. Es schied sich ein Oel ab, das aber bald fest wurde. Zur Reinigung wurde dieses Product 1—2 Stunden auf dem Wasser-

bade mit verdünnter Natronlauge erwärmt, mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser ausgewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

Farblose, concentrisch gruppirte Nadeln, die bei 156—157° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 76.74, H 5.81, N 8.14.
Gef. » » 76.70, » 6.14, » 8.16.

Dieses Derivat ist sehr leicht in Chloroform, weniger leicht in Alkohol oder Benzol, schwer in Aether, kaum in Ligroïn löslich.

Diese Dibenzoylverbindung wurde schon früher aus dem Reductionsproduct von Acetyl-*o*-amidoacetophenonoxim erhalten; beide Präparate sind vollständig identisch.

Ein Versuch, der angestellt wurde, um aus dem Diamin in benzolischer Lösung mit Benzoylchlorid eine Monobenzoylverbindung zu bekommen, verlief insofern negativ, als auch in diesem Falle das dibenzoylirte Diamin entstand.

Anhang, Isindazole.

K. Auwers und F. v. Meyenburg[1]) haben gefunden, dass die Oxime aromatischer Amidoketone durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln unter Wasserabspaltung in Verbindungen übergehen, die sie zu den Isindazolen rechnen. So haben diese Forscher aus den acetylirten Oximen des *o*-Amidoacetophenons und des *o*-Amidobenzophenons mit Hülfe des Beckmann'schen Gemisches Körper erhalten, die sie als acetylirte Isindazole bezeichnen.

Die Entstehungsweise dieser Verbindungen wäre durch folgendes Schema zu veranschaulichen:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CH_3):NOH\\NH.COCH_3\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C.CH_3\\N\\NCOCH_3\end{matrix} + H_2O.$$

Berücksichtigt man jedoch, dass diese Körper bis jetzt nicht in Isindazole unter Abspaltung der Acetylgruppe übergeführt werden konnten, und berücksichtigt man, dass nur die acidylirten Oxime von den betreffenden *o*-Amidoketonverbindungen und nicht die Oxime selbst mit der Beckmann'schen Mischung unter Isindazolbildung reagiren, so kann die angenommene Constitution eher etwas zweifelhaft erscheinen, und es liesse sich denken, dass die Wasserabspaltung aus dem Acetyl-*o*-amidoacetophenonoxim auch in folgendem Sinne sich vollziehen könnte :

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CH_3):NOH\\NHCOCH_3\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CH_3):N\\N:C(CH_3)\end{matrix}\!>O.$$

[1]) Diese Berichte 24, 2370.

Analoge Reactionen giebt es ja; z. B. reagiren die Tiemann-schen Amidoxime mit Säureanhydriden unter Bildung solcher Anhydrid-verbindungen.

Da die Herren Auwers und v. Meyenburg ihre diesbezüglichen Arbeiten noch nicht zum Abschluss gebracht haben, wurden keine Versuche zur Constitutionsbestimmung angestellt, um Collisionen zu vermeiden.

Bei der Darstellung des Oxims vom Acetyl-*o*-amidoacetophenon wurden, wie früher schon angegeben, nur geringe Ausbeuten an Oxim erhalten, hingegen konnte aus den Mutterlaugen ein solches Isindazol isolirt werden.

Die alkalisch reagirende Mutterlauge wurde mit Salzsäure annähernd neutralisirt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterblieb eine gelbliche, strahlige, krystallinische Masse, welche aus heissem Wasser in grünlichen, stark verfilzten, seideglänzenden Nadeln krystallisirte. Schmelzpunkt 61—63°.

Da die Krystalle beim Liegen an der Luft verwitterten, so wurden sie mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt. Schmp. 103—105°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$.

Procente: C 68.96, H 5.75, N 16.09.
Gef. » » 68.89, » 5.93, » 15.83.

Die für die Analysenergebnisse stimmende Formel $C_{10}H_{10}N_2O$ unterscheidet sich demnach von der Formel des Acetyl-*o*-amidoacetophenonoxims, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, durch den Mindergehalt eines Moleküls Wasser.

Derselbe Körper wurde in fast quantitativer Ausbeute gewonnen bei der Einwirkung des Hydroxylamins in neutraler oder schwach saurer Lösung auf das Amidoketon.

6 g Acetyl-*o*-amidoacetophenon wurden mit 5 g Hydroxylamin-chlorhydrat (doppelte berechnete Menge) und 4 g Kali (moleculare Menge, aber kein Ueberschuss an Alkali) in alkoholisch-wässriger Lösung 5—6 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, der Alkohol verjagt und dann zur Krystallisation eingedampft; es schieden sich grünlich gefärbte, haarfeine, seidenglänzende Nadeln aus. Durch Ausschütteln mit Chloroform wurde der Rest aus der Mutterlauge gewonnen. Schmelzpunkt 61 bis 63°.

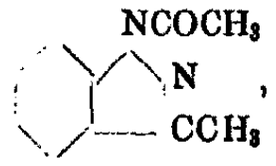
Analysenergebniss der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$.

Procente: C 68.96, H 5.75, N 16.09.

Gef. » » 68.87, » 5.75, » 15.81.

Der Körper zeigt die von Auwers und v. Meyenburg für das durch Wasseraustritt aus dem Acetyl-*o*-amidoacetophenonoxim entstandene Acetylmethylisindazol:



angegebenen Eigenschaften.

Gleiche Löslichkeit, gleiche Krystallisationsverhältnisse (so scheidet er sich aus Benzol in blumenkohlartigen, stark effloresciren-den Gebilden aus), die wässrige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz; besonders hervorzuheben ist der charakteristische, durchdringende, süssliche, als »honigartig« bezeichnete Geruch. Durch Natronlauge wird die Verbindung unter Abspaltung der Acetylgruppe in das Oxim des *o*-Amidoacetophenons zurückverwandelt.

Sehr charakteristisch ist für dieses Condensationsproduct, dass es mit 3 Molekülen Wasser krystallisirt. Das Wasser wird leicht abgegeben, so beim längeren Verweilen über Schwefelsäure, und wurde wahrscheinlich deshalb von Auwers und Meyenburg übersehen.

Krystallwasserbestimmung.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O + 3\,H_2O$.

Procente: H_2O 23.68.

Gef. » « 24.01.

Die wasserhaltige Substanz gab bei der Elementaranalyse:

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O + 3\,H_2O$.

Procente: C 52.63, H 7.02.

Gef. » » 52.10, » 6.98.

Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 62°, die vollkommen entwässerte bei 103°.

Universität Zürich, Laborat. des Hrn. Prof. V. Merz.

---

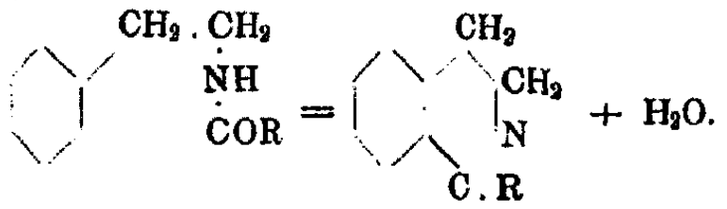
363. Aug. Bischler und B. Napieralski: Zur Kenntniss einer neuen Isochinolinsynthese.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Es ist zwar schon eine stattliche Anzahl von Synthesen des Isochinolins selbst und weniger seiner Derivate bekannt, eine ergiebige Darstellungsmethode für die Homologen desselben fehlt dagegen noch.

Von der Ueberlegung ausgehend, dass eine gewisse Analogie zwischen der Säureamidgruppe — NHCO — und der Carbonylgruppe — CHCO —, gerade in dem Vermögen, in tautomerer Form zu reagiren, nicht zu verkennen ist, konnte man annehmen, dass Benzolderivate mit einer Seitenkette, in welcher das dritte und vierte Glied die Gruppe — NHCO — bildet, ähnlich den Verbindungen, welche in derselben Stelle die Gruppe — CHCO — enthalten, zur Ringschliessung gebracht werden können.

Solchen Bedingungen entsprechen die Acidylderivate des ω-Phenyläthylamins: $C_6H_5CH_2CH_2NHCOR$. Diese Verbindungen lassen sich auch in Wirklichkeit zu Isochinolinabkömmlingen condensiren, gemäss dem Schema:



Diese Synthese kann aber auch nicht zu den ergiebigen gerechnet werden, denn wir haben bis jetzt nur kleine Ausbeuten von den Condensationsproducten erhalten. Die Versuche sollen unter variirten Bedingungen weiter studirt werden.

Wir haben noch nicht genügende Mengen von den Condensationsproducten bekommen, um sie durch Oxydation in das Isochinolin zurückzuführen. Obwohl also kein directer Beweis für die Constitution dieser Verbindungen erbracht ist, so ist doch kaum zu bezweifeln, dass sie Dihydroisochinolinderivate sind, da die Wasserabspaltung, in plausibler Weise, sich nur nach dem oben entwickelten Schema vollziehen kann.

Das zu unseren Versuchen nöthige ω-Phenyläthylamin haben wir nach einem noch nicht beschriebenen Verfahren bereitet, nämlich aus dem Phenylacetoxim durch Reduction desselben mit Natriumamalgam.

Das Phenylacetoxim, $C_6H_5CH_2CH : NOH$, war bei Beginn dieser Arbeiten nicht bekannt, wurde aber inzwischen von Hantzsch und Dollfus[1]) dargestellt; wir haben dasselbe auf die gleiche Weise erhalten.

Das aus Phenylacetaldehyd und Hydroxylamin gebildete Oxim wurde zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, von verharzten Producten abfiltrirt und dann durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder gefällt. Aus Ligroïn krystallisirt es in centrisch gruppirten, weissen Nädelchen. Nach dreimaligem Umlösen aus Ligroïn Schmp. glatt 99°.

Analyse: Ber. Procente: N 10.37.
Gef. » » 10.30.

[1]) Diese Berichte 25, 1917.

ω-Phenyläthylamin, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$.

Eine alkoholische Lösung von 9.4 g Phenylacetoxim wurde nach und nach mit 500 g 2½ pCt. Natriumamalgam versetzt und die Flüssigkeit durch Zugiessen von Eisessig stets angesäuert. Ueberschreitet die Temperatur der Lösung nicht 20°, so ist bei dem Zusatze der ersten Hälfte des Amalgams nur eine geringe, beim Hinzufügen der zweiten Hälfte aber eine lebhafte Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen.

Die gelb gefärbte Flüssigkeit wurde nach der Reduction von dem Alkohol durch Eindampfen befreit und der Rückstand mit Wasser erwärmt. Ungelöst blieb etwas unverändertes Oxim; das Filtrat schied auf Zugabe von Kalilauge ein aufschwimmendes braun gefärbtes Oel ab, das nach dem Trennen mittels Aether fractionirt wurde. Farbloses Liquidum vom Siedepunkt 197—198° bei 725 mm Druck.

Ausbeute 7.5 g vom destillirten Amin, was etwa 90 pCt. der theoretischen Menge entspricht.

Das Phenyläthylamin wurde in die Acetyl- und Benzoylverbindung übergeführt und diese mit Phosphorpentoxyd zu den Dihydroisochinolinderivaten condensirt.

Phenyläthylacetamid, $C_6H_5CH_2CH_2NHCOCH_3$.

Beim Zusammenbringen von Phenyläthylamin mit Essigsäureanhydrid fand bedeutende Erwärmung statt. Die resultirende gelbe Flüssigkeit gab beim Fractioniren ein bei 305—306° (Bar. 725 mm) siedendes, schwach gelb gefärbtes Oel, das beim Erkalten in concentrisch gruppirten, weissen Nadeln erstarrte. Schmp. 42—44°.

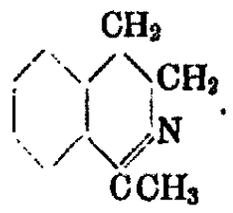
Umkrystallisiren konnte man den Körper nicht, da er sich aus den Lösungsmitteln immer ölig abschied.

Analyse: Ber. Procente: C 73.62, H 7.97.
Gef. » » 73.83, » 7.98.

Die Acetylverbindung ist spärlich löslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Es wurde zunächst versucht, das Phenyläthylacetamid mittels Phosphorpentachlorid in das Dihydroisochinolinderivat überzuführen; es bildete sich dabei ein Imidchlorid, das beim Erhitzen für sich, oder auch beim Erhitzen mit Chlorzink uncondensirt blieb.

Dagegen erhält man beim Erwärmen des Acetylamidokörpers mit Phosphorpentoxyd oder mit Chlorzink das gewünschte

α-Methyldihydroisochinolin, 

Das bis zur Verflüssigung erhitzte Säureamid wurde mit etwa dem gleichen Gewicht Phosphorpentoxyd verrührt, wobei starke Tem-

peraturerhöhung der sich dunkelbraun färbenden Mischung eintrat. Nach dem Erkalten resultirte ein halbfestes Product von rosenartigem Geruch; dasselbe wurde mit verdünnter Natronlauge digerirt und das ausgeschiedene braun gefärbte Oel mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers ein braunes Oel von wenig deutlichem Rosengeruch.

Beim Fractioniren des Oeles stieg die Temperatur allmählich von 110—300°, so dass man auf diese Weise nichts einheitliches isoliren konnte. Dagegen gelang die Reinigung durch die Destillation mit Wasserdampf. Aus der überdestillirten, trüben, wässrigen Flüssigkeit konnte mittels Aether ein gelbes Oel extrahirt werden, welches zum grössten Theile bei 237—242° destillirte.

Analyse: Ber. Procente: C 82.76, H 7.59.
Gef. » » 82.49, » 8.05.

Das Oel ist so gut wie unlöslich in Wasser und wird von den üblichen Lösungsmitteln und von Mineralsäuren leicht aufgenommen.

Die Verbindung wurde noch durch das Platindoppelsalz charakterisirt.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}N)_2 . H_2PtCl_6$.

Dasselbe scheidet sich sofort als orangegelbes Pulver ab beim Vereinigen einer salzsauren Lösung der Base mit wässrigem Platinchlorid. Das Pulver wurde mit Wasser und warmem Alkohol gewaschen und getrocknet; es ergab bei der Platinbestimmung den für obige Formel berechneten Platingehalt.

Analyse: Ber. Procente: Pt 27.79.
Gef. » » 27.71.

Das Doppelsalz ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, auch nur wenig löslich in heissem Alkohol. In heisser verdünnter Salzsäure ist es spärlich löslich und krystallisirt daraus in kleinen, gelben Nädelchen.

α-Methyldihydroisochinolin wurde aus Phenyläthylacetamid auch beim Erhitzen mit Chlorzink gewonnen. Das Säureamid wurde mit entwässertem Zinkchlorid etwa 5 Stunden im Oelbade auf 240° erhitzt und die nach dem Erkalten fest gewordene, braungefärbte Masse zunächst mit Wasser und dann mit Natronlauge behandelt. Das ausgeschiedene dunkelbraune Oel wurde von der stark alkalischen Flüssigkeit mit Aether getrennt und mit Wasserdampf destillirt.

Das Destillat gab nach dem Extrahiren mit Aether und Abdampfen des letzteren ein gelbes Oel, das in Alkohol gelöst auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure mikroskopisch kleine, gelbe Nädelchen absonderte. Dieses Salz war den Löslichkeitsverhältnissen und anderen Eigenschaften nach mit dem obigen Platindoppelsalz identisch.

Analyse: Ber. Proc.: Pt 27.79.
Gef. » » 27.58.

Phenyläthylbenzamid, $C_6H_5CH_2CH_2NHCOC_6H_5$.

Phenyläthylamin in 10 pCt. Natronlauge wurde nach dem üblichen Verfahren mit Benzoylchlorid behandelt. Das schneeweisse, käsige Reactionsproduct krystallisirte aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 113—114°.

Analyse: Ber. Procente: C 80.00, H 6.66.
Gef. » » 79.72, » 6.87.

Die Benzoylverbindung ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol und Aether; leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Beim Erhitzen des Benzoylphenylamins auf dem Wasserbade mit Phosphorpentachlorid und Abdestilliren des Phosphoroxychlorids entstand ein gelb gefärbter Körper, der aus Ligroïn in kleinen Nädelchen krystallisirte. Ihr Chlorgehalt war etwas geringer, als derjenige des Imidchlorids:

$$C_6H_5CH_2CH_2NCClC_6H_5.$$

An der Luft zog es Feuchtigkeit an und verwandelte sich ziemlich rasch in das Phenyläthylbenzamid zurück. Die Condensation gelang durch Phosphorpentachlorid nicht, sie gelingt dagegen beim Erhitzen des Amids mit Phosphorpentoxyd.

Zu diesem Zwecke wurde das Benzoylamid mit Phosphorsäureanhydrid einige Stunden auf 250—260° erhitzt und die nach dem Erkalten erstarrte braun gefärbte Masse mit Wasser und Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction vermischt. Das abfiltrirte dunkelgefärbte, halbfeste Product konnte nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Zusammensetzung desselben wurde durch die Elementaranalyse des Platindoppelsalzes bestimmt.

Platindoppelsalz des α-Phenyldihydroisochinolins,

$$(C_{15}H_{13}N)_2 \,.\, H_2PtC_6.$$

Das obige Reactionsproduct löste sich unvollständig in verdünnter Salzsäure; es blieb etwas harziges Product ungelöst. Das klare Filtrat gab auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure sofort einen orangegefärbten mikrokrystallinischen Niederschlag. Derselbe wurde mit Wasser und heissem Alkohol gut ausgewaschen. Schmp. 194—195°.

Analyse: Ber. Procente: C 43.72, H 3.40, Pt 23.60.
Gef. » » 43.62, » 3.84, » 23,42, 23.58.

In Alkohol und Wasser ist das Doppelsalz fast unlöslich.

Zuletzt soll noch erwähnt werden, dass auch Versuche angestellt wurden, um aus dem Phenyläthylformamid das Dihydroisochinolin darzustellen. Die Versuche misslangen aber, da die Formamidverbindung sich beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd oder auch mit Chlorzink unter Kohlenoxydentwicklung zersetzte.

Phenyläthylformamid, $C_6H_5CH_2CH_2NHCHO$.

Dieses Imid wurde durch ½stündiges Kochen des Phenyläthylamins mit Ameisensäure und darauf folgendes Fractioniren erhalten. Unter gewöhnlichem Druck siedet der Körper gegen 300° bei theilweiser Zersetzung. Unter 15 mm Druck liegt der Kochpunkt bei 205°. Farbloses Oel.

Analyse: Ber. Procente: C 72.48, H 7.38.
Gef. » » 72.42, » 7.46.

Das Phenyläthylformamid ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Universität Zürich. Laborat. des Hrn. Prof. V. Merz.

---

364. Otto N. Witt und Ed. S. Johnson: Ueber Azoderivate des Hydrochinons.

(Eingegangen am 13. Juli.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) ist gezeigt worden, dass, entgegen der herrschenden Anschauung, das Brenzcatechin befähigt ist, Azoderivate zu erzeugen, und es wurde gleichzeitig angedeutet, dass dasselbe auch für das dritte isomere Dioxybenzol, das Hydrochinon, gilt. Allerdings ist dieses wohl in Folge seiner stark reducirenden Eigenschaften nicht im Stande, sich mit Diazoverbindungen ohne weiteres zu Azofarbstoffen zu vereinigen. Es findet wohl eine Reaction statt, wenn man Diazoverbindungen zu einer Hydrochinonlösung hinzufügt, aber die entstehenden Verbindungen sind jedenfalls nicht die gesuchten Azokörper. Es muss daher, wenn man diese letzteren erlangen will, der indirecte Weg betreten werden, welcher ebenfalls in der vorerwähnten Abhandlung bereits angedeutet worden ist. In der That gelingt es mit Leichtigkeit, das Monobenzoat des Hydrochinons darzustellen und dieses mit beliebigen Diazoverbindungen zu vereinigen. Aus den so entstehenden Azofarbstoffen lässt sich dann die Benzoylgruppe mit Leichtigkeit eliminiren, wobei die gesuchten Azoderivate des Hydrochinons selbst erhalten werden.

---

[1]) Diese Berichte 24, 1072. Otto N. Witt und Friedrich Mayer, Ueber Azoderivate des Brenzcatechins. Es sei hier nachträglich zu dieser Abhandlung erwähnt, dass auf S. 1703 durch ein Versehen vergessen worden ist, anzugeben, dass dem aus Brenzcatechinlösung und Diazobenzolchlorid bereiteten Gemisch Natriumacetat behufs Bindung der frei werdenden Salzsäure hinzugefügt werden muss.

Monobenzoylhydrochinon, $C_6H_4.OH.O.CO.C_6H_5$.

Dieses Ausgangsmaterial unserer Versuche erhielten wir leicht und mit guten Ausbeuten, indem wir 1 Theil Hydrochinon in 30 Theilen Wasser lösten, 2 Theile Soda hinzufügten und zu der mit Hülfe des im vorigen Hefte der Berichte beschriebenen Rührers kräftig gerührten Flüssigkeit etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzufliessen liessen. Es bildet sich allmählich ein dicker aus lauter kleinen Kügelchen bestehender weisser Niederschlag, welcher abgesaugt und gewaschen, dann mit Alkohol befeuchtet und auf dem Wasserbade getrocknet wird. Er wird alsdann mit Sodalösung extrahirt, welche beigemengte Benzoësäure aufnimmt, und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. 110 g Hydrochinon liefern 120—130 g reines Product; die Ausbeute sinkt aber auf weniger als die Hälfte, wenn man an Stelle der mechanischen Rührung solche von Hand treten lässt.

Das reine Product bildet glasglänzende, flache, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 162—163°. Bei der Analyse wurden die berechneten Zahlen erhalten:

Analyse: Ber. für $C_6H_4OH.O.CO.C_6H_5 = C_{13}H_{10}O_3$.

Procente: C 72.90, H 4.67.

Gef. » » 72.52, » 4.64.

Die Combination dieser Verbindung mit Diazoverbindungen kann stets nach genau dem gleichem Verfahren vorgenommen werden:

Es wird die berechnete Menge des Monobenzoylhydrochinons in der 20—25 fachen Menge Alkohol gelöst und zu dieser Lösung die möglichst concentrirte wässrige Lösung der Diazoverbindung hinzugefügt. Alsdann versetzt man unter Umrühren mit 25procentiger Sodalösung, bis ein eintretender Farbenwechsel die beginnende Alkalinität der Flüssigkeit anzeigt. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltrirt und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkrystallisirt. Die Menge des erhaltenen Farbstoffs ist niemals die theoretische, sondern gewöhnlich dem angewandten Aether an Gewicht etwa gleich. Ein Theil der Diazoverbindung wird stets unter Rückbildung des zugehörigen Kohlenwasserstoffs zersetzt; der nicht in Reaction getretene Hydrochinonbenzoyläther findet sich im Filtrat wieder.

Die nach diesem allgemeinen Verfahren darstellbaren Farbstoffe müssen verseift werden, um die eigentlichen Azoderivate des Hydrochinons zu liefern. Sie werden zu diesem Zwecke mit der 20fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Theilen Alkohol und Wasser übergossen und es wird die concentrirte Lösung einer dem angewandten Farbstoff an Gewicht gleichen Menge von Kalihydrat hinzugefügt. Der Farbstoff geht mit der ihm eigenen rothen Farbe in Lösung, aber nach wenigen Minuten schlägt die rothe Farbe dieser Lösung in Blau oder Grün um. Die Verseifung hat dann stattgefunden;

die Flüssigkeit wird mit etwa 4 Vol. Wasser verdünnt, wenn nöthig rasch filtrirt und sofort mit Salzsäure gefällt. Der ausgeschiedene neue Farbstoff wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und in geeigneter Weise weiter gereinigt.

Wir lassen nunmehr die Beschreibung der einzelnen, nach den vorstehenden allgemeinen Vorschriften dargestellten Farbstoffe folgen.

Anilinazohydrochinon.

Das Benzoat dieses Farbstoffs wird am besten aus Methylalkohol oder aus wässrigem Aceton krystallisirt. Es bildet orangerothe Nadelaggregate oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 110—112°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5.N:N.C_6H_3.OH.O.CO.C_6H_5 = C_{19}H_{14}N_2O_3$.
Procente: N 8.81.
Gef. » » 9.01.

Der durch Verseifung erhaltene Farbstoff stellt schimmernde, in Aether, Aceton und Benzol leicht lösliche granatrothe Nädelchen dar. Alkohol löst ihn weniger leicht, Wasser und Ligroïn fast nicht. Er wird am besten aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Schmelzpunkt 145—148°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5.N:N.C_6H_3(OH)_2 = C_{12}H_{10}N_2O_2$.
Procente: C 67.30, H 4.67, N 13.07.
Gef. » » 67.59, » 4.82, » 13.10.

Sowohl das Benzoat wie der freie Farbstoff lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe, welche beim Verdünnen zunächst weinroth, dann gelb wird.

Paratoluidinazohydrochinon.

Das Benzoat krystallisirt aus Methylalkohol in Form seidenglänzender biegsamer orangegelber Nadeln vom Schmelzpunkt 113 bis 115.5°.

Analyse: Ber. für $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH.O.CO.C_6H_5 = C_{20}H_{16}N_2O_3$.
Procente: N 8.44.
Gef. » » 8.66.

Der freie Farbstoff krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prächtigen schimmernden grünlich-schwarzen Nadeln, die in der Durchsicht roth erschienen. Schmelzpunkt 168—170.5°.

Analyse: Ber. für $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_3(OH)_2 = C_{13}H_{12}N_2O_2$.
Procente: C 68.42, H 5.26, N 12.28.
Gef. » » 68.31, » 5.41, N 12.39.

Die Reactionen beider Verbindungen sind denen der entsprechenden Anilinderivate vollkommen analog.

Paranitranilinazohydrochinon.

Das Benzoat krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in braunrothen glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 195—197°.

Analyse: Ber. für $NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_3.OH.O.CO.C_6H_5 = C_{19}H_{13}N_3O_5$.

Procente: N 11.57.

Gef. » » 11.67.

Der freie Farbstoff krystallisirt aus Alkohol in grossen, schwarzen, diamantglänzenden Tafeln mit grünem Oberflächenschimmer. Er ist ziemlich schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 185—190°.

Analyse: Ber. für $NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_3(OH)_2 = C_{12}H_9N_3O_4$.

Procente: C 55.60, H 3.47, N 16.21.

Gef. » » 55.62, » 5.72, » 16.29.

In Alkali löst sich dieser Körper mit *grüner*, in concentrirter Schwefelsäure ebenso wie das Benzoylderivat mit brauner Farbe, die beim Verdünnen indigoblau, dann roth wird.

Tolidinazohydrochinon.

Diese Verbindung wurde aus dem in der Farbenfabrikation vielfach angewandten Orthotolidin in der schon beschriebenen Weise hergestellt. Das zunächst erhaltene Benzoat ist ein in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Körper, welcher am besten aus siedendem Toluol umkrystallisirt und alsdann in Form granatrother schimmernder Kryställchen erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_{40}H_{30}N_4O_6$.

Procente: N 8.48.

Gef. » » 8.41.

Der freie Farbstoff wird als braunschwarzer Niederschlag erhalten, welchen in krystallinische Form überzuführen, uns nicht gelungen ist. Er wurde daher nochmals in Alkali aufgelöst und die filtrirte Lösung mit Säure gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen, getrocknet und alsdann der Analyse unterworfen.

Analyse: Ber. für $\begin{matrix} CH_3.C_6H_3.N:N.C_6H_3(OH)_2 \\ CH_3.C_6H_3.N:N.C_6H_3(OH)_2 \end{matrix} = C_{26}H_{22}N_4O_4$.

Procente: N 12.33.

Gef. » » 11.10.

Die durch Auskochen mit absolutem Alkohol und mit Aether weiter gereinigte Substanz ergab:

N 11.40.

Dem allgemeinen Verhalten des Körpers nach liegt die gesuchte Verbindung vor. Das mangelhafte Ergebniss der Analyse ist unzweifelhaft auf unvollständige Reinigung der Substanz zurückzuführen.

Beide Verbindungen lösen sich in Schwefelsäure mit schön violetter Farbe, welche beim Verdünnen blau wird und endlich eine braune Fällung liefert.

Sulfanilsäureazohydrochinon.

Das Benzoat wird in Form seines Natriumsalzes in goldglänzenden Schüppchen abgeschieden, wenn man die zunächst nach der angegebenen allgemeinen Methode erhaltene braungelbe Lösung mit Salzsäure ansäuert und dann mit Kochsalz fällt. Durch Umsetzung mit Chlorbaryum wurde aus diesem Salze das in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leichter lösliche Barytsalz in goldgelben Kryställchen erhalten.

Analyse: Ber. für $Ba(SO_3 . C_6H_4 . N:N . C_6H_3 . OH . O . CO . C_6H_5)_2 = C_{38}H_{28}N_4O_{12}S_2Ba$.

Procente: Ba 14.72.
Gef. » 14.44.

Das Natriumsalz des Sulfanilsäureazohydrochinonbenzoats ist in Wasser leicht löslich und lässt sich in dieser Lösung wie die oben beschriebenen Benzoate verseifen, was sich durch Umschlag der Farbe von braunroth zu blau zu erkennen giebt. Durch Ansäuern und Aussalzen erhält man das Natriumsalz des freien Farbstoffs als rothbraunen, krystallinischen Niederschlag. In wässriger und absolut alkoholischer Lösung desselben erzeugen die Erdalkalisalze keine Niederschläge, im Gegensatz zu dem Benzoat.

Charlottenburg, Juli 1893.

Technol. Laboratorium der Techn. Hochschule.

Berichtigungen:

Jahrg. 26, No. 12, S. 1649, Z. 13 v. o. statt: »Saccharinsäure« lies: »Saccharumsäure.«
» 26, » 12, » 1650, » 4 v. u. statt: »Casinier« lies: »Cuisinier«.

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

Sitzung vom 24. Juli 1893.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Rheinberger, R., Frankfurt a/O.;
Swarts, Dr. Fred., Gent;
Prinz, N.,
Schneider, J.,
Bothof, H.,
Seucker, A.,
Lendle, A.,
Hagenbach, H., } Basel;
Junghahn, A., Berlin;
Levy, Dr. A. M., Freiburg i/Brg.;
Manck, Ph., München;
Löbell, Wilh., Stuttgart;
Scharff, P., Gleiwitz;
Kersting, P., Rostock;
Humburg, Dr. O., Berlin;
Zehnter, Dr. E. R., La Pleine b. Genf.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Janson, von, Schloss Gerdauen, Ostpreussen (durch A. Bistrzycki und F. Ulffers);
Sagnier, Eugenio, Calle de Paris 8, Barcelona (durch J. Brack und J. Bierer);
Vandenbergh, Dr. F. P., Lewis Block, Buffalo (durch R. A. Witthaus und N. F. Merrill);
Abresch, Hauptstr. 78, Heidelberg (durch P. Jacobson und L. Gattermann);
Patterson, Thomas S., Märzgasse 5, Heidelberg (durch V. Meyer und P. Jacobson);

Servat, Franzisco, Santiago (durch A. Delisle und F. Tiemann);
Saul, Erich, Hamburgerstr. 5, Berlin N. (durch R. Meyer und J. Biehringer);
Daecke, K. F., Bergheimerstr. 50, Heidelberg (durch V. Meyer und L. Gattermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 57. Lfrg. (Sulfonsäuren — Thallium). Breslau 1893.
715. Meyerhoffer, W. Stéréochimie; Nouvelle édition de »Dix années dans l'histoire d'une théorie« par J.-H. van 't Hoff. Paris 1892.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: F. Tiemann.

Mittheilungen.

365. M. Krüger: Ueber die Constitution des Hypoxanthins und des Adenins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli vom Verfasser.)

Während die Constitution der Harnsäure, des Guanins, des Xanthins und seiner Homologen als aufgeschlossen zu betrachten ist, ist man über die Zusammensetzung des Hypoxanthins (Sarkins) und des Adenins, der letzten bisher bekannten Basen der Harnsäuregruppe, noch vollständig im Unklaren.

Das Adenin[1]), $C_5H_5N_5$, steht zum Hypoxanthin, $C_5H_4N_4O$, in derselben Beziehung, wie Guanin zum Xanthin. Es geht durch Einwirkung von salpetriger Säure in Hypoxanthin über:

$$C_5H_4N_4(NH) + HNO_2 = C_5H_4N_4O + H_2O + N_2.$$

Mit der Constitution des einen ist daher auch die des anderen Körpers vollständig aufgeschlossen.

Strecker hatte schon vor einer Reihe von Jahren angegeben, dass Hypoxanthin durch Oxydation mit Salpetersäure in Xanthin ver-

---

[1]) A. Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem 10, 258.

wandelt werden könne, eine Angabe, die zuerst von A. Kossel[1]) und später von E. Fischer[2]) widerlegt wurde. Als ebenso unrichtig hatte sich nach Versuchen des letzteren (l. c.) die Mittheilung Strecker's erwiesen, dass es Rheineck in seinem Laboratorium gelungen sei, die Harnsäure durch Reduction mit Natriumamalgam in Xanthin und Hypoxanthin überzuführen.

Für den zweifellos bestehenden Zusammenhang zwischen den in ihren Eigenschaften so ähnlichen Basen, Guanin und Adenin einerseits, Xanthin und Hypoxanthin andererseits, fehlt daher bis jetzt jeder experimentelle Beweis.

Es lag nahe, die Constitution des Adenins und Hypoxanthins auf dem von E. Fischer beim Caffeïn mit so grossem Erfolge angewandten Wege des Abbaues der Bromderivate der genannten Basen zu ergründen. Doch gelang es weder beim Bromadenin[3]), $C_5H_4N_5Br$, noch beim Bromhypoxanthin (s. unten) das Brom zu substituiren.

Es blieb daher für die Ermittlung der Constitution nur die Spaltung der betreffenden Basen durch concentrirte Salzsäure bei höherer Temperatur und die Oxydation ihrer Bromderivate mit Salzsäure und chlorsaurem Kali übrig.

Adenin wird nach früheren Versuchen[4]) von mir durch concentrirte Salzsäure bei 12stündigem Erwärmen auf 180—200° glatt gespalten in Glycocoll, Ammoniak, Ameisensäure und Kohlensäure.

$$C_5H_5N_5 + 8H_2O = C_2H_5NO_2 + 4NH_3 + CO_2 + 2CH_2O_2.$$

In ähnlicher Weise muss Hypoxanthin gespalten werden. Vergleicht man die Zersetzungsproducte des letzteren mit den unter gleichen Bedingungen aus Xanthin und Harnsäure erhaltenen, so ergeben sich mannigfache Beziehungen zwischen den einzelnen Verbindungen:

$C_5H_4N_4O_3 + 5H_2O = C_2H_5NO_2 + 3NH_3 + 3CO_2$
Harnsäure.

$C_5H_4N_4O_2 + 6H_2O = C_2H_5NO_2 + 3NH_3 + 2CO_2 + 1CH_2O_2$
Xanthin.

$C_5H_4N_4O + 7H_2O = C_2H_5NO_2 + 3NH_3 + 1CO_2 + 2CH_2O_2$
Hypoxanthin.

Die Zersetzungsproducte sind daher qualitativ dieselben, quantitativ unterscheiden sie sich nur durch das Verhältniss von Kohlensäure zu Ameisensäure.

Die Anzahl der Moleküle Kohlensäure entspricht der Anzahl der im Moleküle der gespaltenen Körper enthaltenen Sauerstoffatome.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, 428.
[2]) Diese Berichte 17, 329.
[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, 10. [4]) ebenda 167.

Vergegenwärtigt man sich ferner die bekannten von Medicus und Fischer angegebenen Constitutionsformeln der Harnsäure und des Xanthins, so zeigt sich, dass die Anzahl der Kohlensäure-Moleküle der Anzahl der im Molekül der gespaltenen Körper vorhandenen Carbonylgruppen, die Anzahl der Ameisensäure-Moleküle dagegen den Methenyl-Gruppen entspricht.

Hiernach muss man annehmen, dass im Molekül des Hypoxanthins 2 Methenyl- und 1 Carbonylgruppe vorhanden sind.

Bemerkenswerth ist ferner, dass mit der Anzahl der unter den Spaltungsproducten sich findenden Kohlensäure-Moleküle auch die Anzahl der im Molekül der gespaltenen Körper substituirbaren Imidgruppen abnimmt. So enthält Harnsäure 4 Imidgruppen und giebt bei der Spaltung mit Salzsäure 3 Moleküle Kohlensäure; Xanthin enthält 3 Imidgruppen und giebt 2 Mol. Kohlensäure; Hypoxanthin enthält hiernach 2 Imidgruppen und giebt nur ein Molekül Kohlensäure.

In der That ist das Dimethylhypoxanthin (s. unten) ein vollkommen substituirtes Hypoxanthin.

Die Spaltung der Harnsäure und der genannten Basen durch concentrirte Salzsäure erfolgt in der Weise, dass die Wasserstoffatome des Wassers an Stickstoff, die Sauerstoffatome resp. die Hydroxyle an die Kohlenstoffatome treten; nur wo eine doppelte Bindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen besteht, gehen die verschiedenen Bestandtheile des Wassers an je ein Kohlenstoffatom. Die einfachen Bindungen zwischen 2 Kohlenstoffatomen werden nicht gelöst. Das Auftreten von Glycocoll unter den Spaltungsproducten des Hypoxanthins ist daher nur durch das Vorhandensein folgender Atomgruppe, welche auch im Molekül der Harnsäure und des Xanthins enthalten ist, zu erklären:

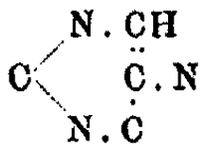


In einer weiteren Mittheilung[1]) habe ich gezeigt, dass Bromadenin bei der Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Alloxan, Harnstoff und Oxalsäure zerfällt; die geringe Ausbeute an Alloxan erlaubte nicht zu behaupten, dass ein Harnstoffkern neben einem Alloxankern im Adenin vorhanden sei.

Zweifellos enthält nach diesem Versuche sowohl Adenin wie Hypoxanthin einen Alloxankern, d. h. die im Alloxan enthaltene Gruppirung der Kohlenstoff- nnd Stickstoffatome. Combinirt man diesen Atomcomplex mit dem durch das Auftreten von Glycocoll bei der vorher besprochenen Spaltung bedingten, so muss im Hypoxanthin-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, 333.

molekül folgende Anordnung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome enthalten sein:

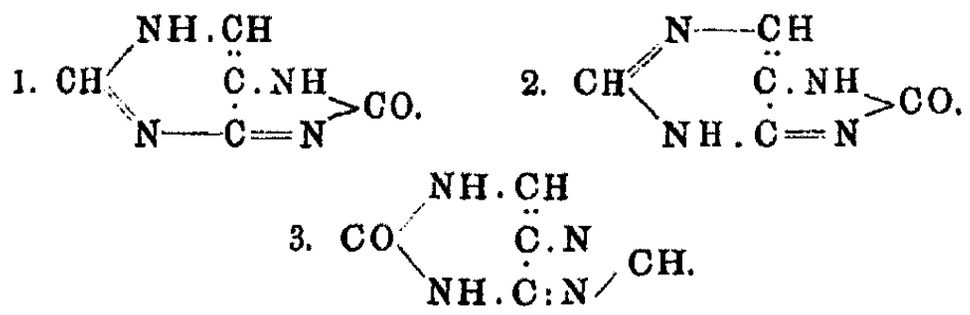


Adenin und Hypoxanthin geben ferner, ebenso wie Xanthin Monobromderivate, deren Existenz auf die Anwesenheit derselben Methenylgruppe zurückzuführen ist, wie sie im Xanthin vorkommt (siehe obige Figur).

Zur Vervollständigung des Scelettes des Hypoxanthinmoleküls ist nur noch die Einfügung je eines Kohlenstoff- und Stickstoffatoms erforderlich. Da kaum eine andere Anordnung denkbar ist, als die im Xanthin gegebene, so würde, was die gegenseitige Stellung der Stickstoff- und Kohlenstoffatome anbelangt, die Constitution des Hypoxanthins mit der des Xanthins identisch sein; Unterschiede können nur in der Stellung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome stattfinden.

Berücksichtigt man die oben erwähnte Thatsache, dass Xanthin 1 Carbonylgruppe und 1 Imidgruppe mehr als Hypoxanthin, letzteres dafür eine Methenyl-Gruppe mehr enthält, ferner dass Bromxanthin ein Dibromadditionsproduct, Bromhypoxanthin ein Tetrabromadditionsproduct (siehe unten) bildet, so wird man nothwendig darauf hingewiesen, sich das Hypoxanthin aus dem Xanthin in der Weise entstanden zu denken, dass man eine Carbonylgruppe des letzteren in eine Methenyl-Gruppe verwandelt unter gleichzeitiger Ueberführung der einfachen Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und einem der benachbarten Stickstoffatome in eine doppelte Bindung; aus dem Harnstoffrest $CO<^{NH}_{N}$ würde dann werden $CH\diagdown^{N}_{N}$ (vergleiche E. Fischer, diese Berichte 15, 455—456).

Da nun Xanthin zwei Carbonylgruppen enthält, würde man auf die angegebene Weise 3 Formeln für Hypoxanthin erhalten.



Eine engere Wahl zwischen 1. und 2. zu treffen, ist mir nicht gelungen; denn selbst wenn man die Wasserstoffatome der beiden Imidgruppen durch Alkyle ersetzt und die entstandenen Derivate mit

Salzsäure und chlorsaurem Kali oder mit Salzsäure allein spalten wollte, müsste man nach beiden Formeln dieselben Producte erwarten.

Wohl aber ist es möglich zu zeigen, ob Formel 1 resp. 2, welche im übrigen nicht wesentlich verschieden sind, oder Formel 3 die für Hypoxanthin gültige ist.

Es war vorher erwähnt, dass Bromadenin durch Salzsäure und chlorsaures Kali in Alloxan und Harnstoff gespalten wird; die Ausbeute an Alloxan war jedoch nur eine geringe. Es konnten hier ähnliche Verhältnisse obwalten wie beim Guanin. Guanin liefert bei gleicher Behandlung Parabansäure, Kohlensäure und Guanidin, kein Alloxan, während Xanthin ziemlich glatt in Alloxan und Harnstoff zerlegt wird. Die Hoffnung, durch Oxydation des Bromhypoxanthins die Ausbeute an Alloxan zu erhöhen, ging nicht in Erfüllung.

Käme nun dem Hypoxanthin die Formel 3 zu, so müsste man bei der Oxydation desselben dieselbe Ausbeute an Alloxan erwarten, wie beim Xanthin. Formel 1 oder 2 erklären dagegen die geringe Ausbeute an Alloxan und die verhältnissmässig grosse an Harnstoff sehr einfach durch die leichtere Spaltbarkeit des Alloxankerns an Stelle der durch eine doppelte Bindung mit einem Stickstoffatom verbundenen Methenylgruppe.

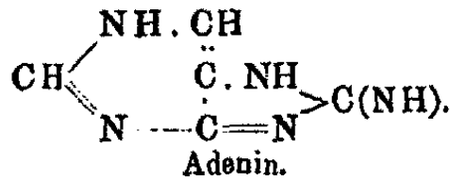
Ein endgültiger Beweis für die Richtigkeit der Formel 1 oder 2 wurde durch die Spaltung des Dimethylhypoxanthins erbracht.

In Formel 3 befinden sich beide substituirbaren Imidgruppen im Alloxankern, in Formel 1 und 2 je eine im Alloxankern, die andere im Harnstoffkern; die letztere ist ausserdem diejenige, welche bei der Spaltung des Hypoxanthins durch conc. Salzsäure im Glycocoll wiedererscheinen muss.

Leitet sich nun das Dimethylhypoxanthin von Formel 3 ab, so müssten bei der Spaltung desselben durch conc. Salzsäure beide Methylgruppen als Methylamin erscheinen und nebenbei, wie beim Hypoxanthin, Glycocoll auftreten. Ist dagegen Dimethylhypoxanthin nach Formel 1 oder 2 zusammengesetzt, so müssen bei der Spaltung Methylamin und Methylglycocoll (Sarkosin) erhalten werden.

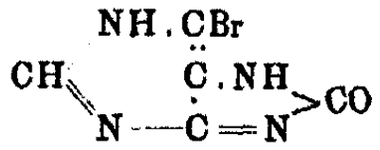
Die Zersetzung des Dimethylhypoxanthins ist nun in der That im letzteren Sinne erfolgt. Somit ist Formel 3 als Constitutionsformel für Hypoxanthin ausgeschlossen, es bleiben übrig die im wesentlichen gleichen Formeln 1 und 2.

Nimmt man willkürlich Formel 1 als die richtige an, so würde dem Adenin die Constitution zukommen:

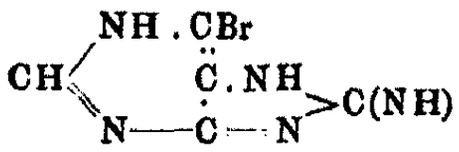


Adenin.

ferner dem Bromhypoxanthin und Bromadenin:



Bromhypoxanthin.



Bromadenin.

Experimenteller Theil.

Bromhypoxanthin, $C_5H_3BrN_4O$.

Die Darstellung des Bromhypoxanthins kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden: einmal durch Einwirkung von wasserfreiem Brom auf trockenes Hypoxanthin, das andere Mal durch Behandeln von Bromadenin mit salpetriger Säure.

Letztere Darstellungsweise ist bequemer: Man löst 5 g Bromadenin in 200 ccm Wasser unter Zusatz des Doppelten der berechneten Menge an Schwefelsäure und trägt bei einer Temperatur von 70—80° unter häufigem Umschütteln so lange Natriumnitrit ein, bis eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr sofort einen Niederschlag mit Natriumpikrat giebt. Tritt während der Operation eine Ausscheidung von Bromadenin ein, so löst man dieselbe zweckmässig durch weiteren Zusatz einer gemessenen Menge Schwefelsäure. Nach Vollendung der Operation erwärmt man die Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Thierkohle kurze Zeit zum Sieden, filtrirt heiss und stumpft die überschüssige Schwefelsäure durch die berechnete Menge an Soda ab. Innerhalb 24 Stunden scheidet sich das Bromhypoxanthin als schweres Krystallpulver, aus kleinen, rundlichen Krystallen bestehend, ab. Die Ausbeute an wasserfreiem Bromhypoxanthin beträgt etwa 80 pCt. der theoretischen.

Analyse: Ber. für $C_5H_3BrN_4O + 2aq$.

Procente: N 22.31, Br 31.87, H_2O 14.34.

Gef. » » 22.20, » 31.80, » 14.04.

Das Bromhypoxanthin krystallisirt aus Wasser häufig auch mit $1^1/_2$ Mol. Wasser in langen, feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Es löst sich ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser; die wässrige Lösung reagirt sauer. Es ist ferner leicht löslich in Ammoniak und fixen Alkalien. Eine Auflösung von Bromhypoxanthin in heisser, verdünnter Sodalösung giebt beim Erkalten feine, seidenglänzende Prismen einer Natriumverbindung.

Analyse: Ber. für $C_5H_2BrN_4ONa + 2H_2O$.

Procente: N 20.51, Br 29.30, Na 8.42, H_2O 13.19.

Gef. » » 20.37, » 29.53, » 8.40, » 12.87.

Brom wirkt auf Hypoxanthin in der Kälte nicht ein; erwärmt man dagegen getrocknetes Hypoxanthin mit wasserfreiem Brom 6 Stunden auf 120°, vertreibt den Ueberschuss an Brom nach dem

Oeffnen der Röhren durch Erwärmen derselben im Wasserbade, so hinterbleibt eine dunkelrothe, glitzernde Masse von krystallinischem Gefüge, deren Zusammensetzung der Formel entspricht: $C_5H_3N_4OBr \cdot HBr \cdot Br_4$, das ist bromwasserstoffsaures Bromhypoxanthintetrabromid.

Die Verbindung riecht stark nach Brom, giebt in der Kälte nur langsam einen Theil des addirten Broms ab, vollständig beim Erwärmen auf 130°. Zur Gewinnung des Bromhypoxanthins digerirt man den bei 130° bis zum constanten Gewicht getrockneten Rückstand mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung, löst in der Wärme, übersättigt mit Soda und lässt nach dem Eindampfen das oben beschriebene Natriumbromhypoxanthin auskrystallisiren, aus welchem durch Säuren das Bromhypoxanthin selbst isolirt werden kann.

Spaltung des Bromhypoxanthins durch Salzsäure und chlorsaures Kali.

17.5 g wasserfreies Bromhypoxanthin wurden mit 50 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure (1.19 spec. Gew.) übergossen und in die auf 60° erwärmte Mischung allmählich 7.5 chlorsaures Kali eingetragen. Das Bromhypoxanthin löste sich während der 2stündigen Operation vollständig. Die Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, von der Hauptmenge des Chlors und Broms durch Einleiten eines Luftstromes, von dem Reste durch Zusatz schwefliger Säure befreit. Alsdann wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Da selbst nach längerem Stehen kein Niederschlag entstand, wurde die Flüssigkeit im Vacuum bis zum Syrup eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt.

Der in Alkohol unlösliche Theil wurde nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser aus heissem Wasser umkrystallisirt. Innerhalb 12 Stunden schieden sich die sechsflächigen Säulchen des Alloxanthins aus.

Analyse: Ber. für $C_8H_4N_4O_7 + 3\,aq.$

Procente: N 17.39, C 29.81, H 3.11.

Gef. » » 17.48, » 30.41, » 3.29.

Das erhaltene Product gab die für Alloxanthin und seine Homologen charakteristischen Reactionen: veilchenblauen Niederschlag mit Barytwasser, Blaufärbung mit Eisenvitriol und Ammoniak und Reduction von ammoniakalischer Silberlösung.

Die oben erwähnte alkoholische Lösung wurde mit Bleicarbonat bis zur Neutralisation digerirt, dann auf Zusatz von Bleioxyd eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahirt, das Filtrat mit dem gleichen Volumen Aether versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Das nunmehrige Filtrat schied nach dem Eindunsten und beim Erkalten kleine, schwach glänzende Prismen aus.

Die Verbindung enthielt 47.1 pCt. Stickstoff, gab mit Oxalsäure und Salpetersäure schwer lösliche Niederschläge. Allerdings zeigte auch dieses Product, wie der bei der Spaltung des Bromadenins (l. c.) erhaltene Körper, nicht die für salpetersauren Harnstoff charakteristischen Blättchen, dennoch ist an der Identität des Körpers mit Harnstoff kaum zu zweifeln. In wenig Wasser gelöst und mit kalt gesättigter Oxalsäurelösung versetzt gab der Körper eine in prismatischen, zu Drusen vereinigten Krystallen sich ausscheidende Verbindung.

Analyse: Ber. für $(CON_2H_4)_2 . C_2H_2O_4$.

Procente: Oxalsäure 42.86, N 26.67.

Gef. » » 42.42, » 27.20.

Bromhypoxanthin liefert demnach wie Bromadenin bei der Spaltung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali Alloxan und Harnstoff. Die Ausbeute an ersterem betrug in diesem Falle etwa 10 pCt., an letzterem 45 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Dimethylhypoxanthin.

5 g Hypoxanthin wurden in 46 ccm Natriumalkoholatlösung (4 g Natrium auf 100 ccm Alkohol) auf Zusatz von 50 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser gelöst; nach Hinzufügung von 11 g Methyljodid wurde die Lösung 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, alsdann Kohlensäure eingeleitet. Beim Einengen der Flüssigkeit schieden sich glasglänzende Prismen aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt sich als Doppelverbindung von Dimethylhypoxanthin mit Natriumjodid erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O . NaJ + 3\,aq$.

Procente: H_2O 14.67, J 34.51, Na 6.25, N 15.22, C 22.83, H 3.80.

Gef. » » 14.58, » 34.29, » 6.31, » 15.09, » 23.26, » 3.83.

Aubeute 3.3 g.

Zur Darstellung der freien Base wurde die Verbindung in Wasser gelöst, mit frisch gefälltem Silberoxyd von Jod befreit, alsdann Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet. Nach dem Einengen derselben wurde dem Rückstand durch Chloroform das Dimethylhypoxanthin entzogen. Es krystallisirt aus Chloroform in feinen seidenglänzenden Nadeln, aus Alkohol in zu Drusen vereinigten prismatischen Krystallen.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O$.

Procente: N 34.15, C 51.22, H 4.88.

Gef. » » 34.16, » 51.37.

Die Base löst sich leicht in Wasser und Chloroform, ebenso in heissem Alkohol, schwieriger in kaltem.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen und Eigenschaften zeigt sie viel Aehnlichkeit mit Caffeïn.

In einprocentiger Lösung wird sie nicht gefällt durch ammoniakalische Silbernitratlösung oder durch Sublimat. Das Dimethylhypoxanthin ist demnach ein vollkommen substituirtes Hypoxanthin.

Nur in starken Lösungen ruft Silbernitrat einen in feinen seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Niederschlag hervor, der auf Zusatz von Salpetersäure in glasglänzende Prismen übergeht. Beide Niederschläge lösen sich aber beim Erwärmen ihrer Mutterlaugen leicht.

Das Platindoppelsalz scheidet sich aus concentrirten Lösungen in glänzenden, orangerothen, langen Prismen aus.

Das Golddoppelsalz krystallisirt in langen gelben Nadeln.

Spaltung des Dimethylhypoxanthins durch Salzsäure.

3 g nicht völlig reines Dimethylhypoxanthin wurde durch 8stündiges Erwärmen mit Schwefelsäure (2 Volumina Wasser + 1 Volumen concentrirter Schwefelsäure) auf 180—200° gespalten.

Ein Theil der Flüssigkeit wurde nach Zusatz von Natronlauge destillirt, das Destillat in Salzsäure geleitet und die salzsaure Flüssigkeit nach dem Einengen mit Platinchlorid versetzt. Neben dem Platinsalmiak waren in reichlicher Menge die 6seitigen Blättchen des Methylaminplatinchlorids zu erkennen.

Die Hauptmenge des Reactionsproductes wurde mit Barythydrat übersättigt, erwärmt, bis Ammoniak und Methylamin vertrieben waren; dann wurde Kohlensäure eingeleitet, filtrirt, das Filtrat in der Wärme mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd behandelt. Aus dem eingeengten Filtrate schieden sich nach Zusatz von Alkohol Krystalle ab, welche noch nicht völlig reines Sarkosinkupfer waren. Nach deren Entfernung schied das Filtrat auf ein geringes Volumen eingeengt bei längerem Stehen tief lasurblau gefärbte, grosse rhombische Säulen und Blättchen aus, welche reines Sarkosinkupfer waren.

Analyse: Ber. für $(C_3H_6NO_2)_2Cu + 2H_2O$.

Procente: H_2O 13.07, N 10.16, C 26,14, H 5.81.

Gef. » » 13.18, » 9.97, » 25.94, » 6.08.

Von den beiden in das Hypoxanthin eingeführten Methylgruppen wird demnach die eine als Methylamin, die andere als Methylglycocoll (Sarkosin) abgespalten.

Die ausführliche Mittheilung der vorliegenden Untersuchung erfolgt in der Zeitschr. f. physiol. Chemie.

Chem. Abtheilung des physiol. Instituts zu Berlin.

366. Ludwig Wolff: Bemerkungen zu den Abhandlungen von C. Stoehr »über Pyrazine und Piperazine«[1]).

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In zwei vor Kurzem erschienenen Abhandlungen erwähnt Stoehr die Bildung von Pyrazin aus Piperazin und bespricht dann sehr ausführlich die Versuche, welche er mit Dimethylpyrazin (Etard's Glycolin) und Dimethyläthylpyrazin angestellt hat. Die dabei gemachten Beobachtungen verleiten ihn, eine allgemeine Charakteristik der Pyrazine zu geben, wobei frühere Versuche anderer Fachgenossen nur dann eine Berücksichtigung erfahren, wenn dieselben mit Stoehr's eigenartigen Deductionen im Widerspruch stehen; man gewinnt den Eindruck, als ob erst jetzt die chemische Natur der Pyrazine aufgeklärt worden wäre.

Stoehr geht von der Ansicht aus, dass alle Eigenthümlichkeiten der von ihm untersuchten Basen sich bei deren Homologen wiederfinden müssen, er kommt dabei mit meinen Beobachtungen in Conflict und hilft sich in der einfachsten Weise dadurch, dass er dieselben für unrichtig erklärt[2]); auch nicht in einem einzigen Falle hat er versucht, seinen Zweifeln eine experimentelle Grundlage zu geben. Und wie bequem hatte es Stoehr, dies bei dem Platinsalz des so leicht zugänglichen Tetramethylpyrazins zu thun!

Gewiss hat ein Jeder die Pflicht, irrthümliche Angaben zu corrigiren, aber man muss dabei vorsichtig und vor Allem gewissenhaft verfahren, um dem Vorwurf zu entgehen, man habe, statt eine Klärung der Verhältnisse zu erzielen, lediglich eine Verwirrung in das Gebiet hineingetragen.

Wie weit sich Stoehr bei seiner Besprechung meiner Versuche an diese gewiss allgemein anerkannten Grundsätze gehalten hat, wird aus dem Folgenden hervorgehen.

S. 446 giebt Stoehr an, dass die Pyrazine in allen untersuchten Salzen stets einsäurig auftreten, in den Platinsalzen auch ausnahmsweise 2 Aequiv. Säure binden können, und dass die Platinsalze verschiedener Zusammensetzung beim Kochen mit Wasser in sehr schwer lösliche Platinosalze, z. B. $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$, übergehen. Meine Angabe, das Salz des Tetrametylpyrazins, $(C_8H_{12}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, scheide beim Kochen mit Wasser freie Base ab, wird in Folge dessen dahin interpretirt, dass das, was ich für die Base hielt, das schwer lösliche Platinosalz gewesen sein müsse.

Ich habe den Versuch etwas anders angestellt, als Stoehr denkt.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 47, 439; 48, 18. [2]) l. c. 446, 453.

Wenn man das Salz mit Wasser am absteigenden Kühler kocht, so geht mit dem ersten Wassertropfen so viel freie Base über, dass letztere sich im Kühlrohr in langen Nadeln absetzt; nach wenigen Minuten ist diese Umsetzung beendet und im Rückstand findet sich das Salz $C_8H_{12}N_2 . (HCl)_2PtCl_4$.

Kocht man dann noch längere Zeit, so destillirt langsam Base ab, während im Destillirkolben Platinchlorid zurückbleibt. Ein schwer lösliches Platinosalz entsteht nicht, es findet lediglich eine Dissociation statt nach den Gleichungen:

$$(C_8H_{12}N_2 . HCl)_2PtCl_4 = C_8H_{12}N_2 . (HCl)_2PtCl_4 + C_8H_{12}N_2$$
$$. C_8H_{12}N_2 . (HCl)_2PtCl_4 = C_8H_{12}N_2 + H_2PtCl_6.$$

Uebrigens gelingt es auch leicht, Salze mit 2 und mehr Aequiv. Säure darzustellen, z. B. sind folgende Salze von mir analysirt worden: $C_8H_{12}N_2 . 2HCl$; $C_8H_{12}N_2 . H_2SO_4 + 2\,aq.$; $C_8H_{12}N_2 . (H_2SO_4)_2$.

Was würde man wohl sagen, wenn ich, mir Stoehr's Verfahren zum Muster nehmend, auf Grund der Thatsache, dass Pyrazin und Tetramethylpyrazin völlig neutral reagirende Verbindungen sind, behaupten würde, Stoehr habe das Dimethylpyrazin, das alkalisch reagirt, nicht rein in Händen gehabt?

Unter dem Namen Pyrazin beschreibt Stoehr eine bei 138—140° siedende, nicht erstarrende Flüssigkeit, welche zugestandenermaassen nicht einheitlich war und ein bei 245° schmelzendes Goldsalz lieferte, dessen Zusammensetzung, $C_4H_4N_2 . HCl . AuCl_3$, durch eine Goldbestimmung festgestellt wurde. Dieses karge Beobachtungsmaterial genügte Stoehr, meine Angaben über den Siedepunkt des Pyrazins (115°) und die Zusammensetzung des Goldsalzes, $C_4H_4N_2 . AuCl_3$, in Zweifel zu ziehen. In der 2. Abhandlung konnte Stoehr meine Beobachtung über das aus Wasser umkrystallisirte Goldsalz bestätigen, er giebt ausserdem den Schmelzpunkt des Pikrates an, so dass man jetzt wenigstens einen Anhaltspunkt für die Annahme hat, in Stoehr's Product sei etwas Pyrazin enthalten gewesen. Möge Stoehr sich die Mühe geben, das Pyrazin rein darzustellen, dann wird er finden, dass dasselbe ein prächtig krystallisirender Körper ist, dessen Siedepunkt um 23—25° niedriger liegt, als angenommen wird.

Ein gleiches Schicksal wird den von Hrn. Dr. Scholl ausgeführten Schmelzpunkt- und Siedepunktbestimmungen der Tetramethylpiperazine zu Theil. Bezüglich der Schmelzpunkte muss ich die Antwort schuldig bleiben, weil ich Stoehr's Theorien nicht mehr zu folgen vermag, bezüglich der Siedepunkte schicke ich die Bemerkung voraus, dass sämmtliche Verbindungen in analysenreinem Zustand uns zur Verfügung standen.

Die Veranlassung zu den »Differenzen« findet Stoehr in der Beobachtung, dass seine beiden Dimethylpiperazine höher sieden

als die entsprechende Pyrazinbase, während nach unseren Versuchen bei den Tetramethylderivaten die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen.

Ich möchte demgegenüber nur darauf hinweisen, dass die in Rede stehenden Verbindungen geometrisch-isomer sind und bis jetzt unmöglich ein Feld für rechnerische Thätigkeit abgeben können.

Solange Stoehr die Schmelzpunkte und Siedepunkte berechnet und lediglich die dabei gewonnenen Resultate unseren Beobachtungen gegenüberstellt, liegt für mich und Hrn. Dr. Scholl keine Veranlassung zu einer Controle derselben vor; die Zukunft wird lehren, auf welcher Seite der Irrthum sich befindet.

Schliesslich noch ein Wort über die Constitution des Pyrazins.

In meiner ersten, vor mehreren Jahren erschienenen Abhandlung[1]) über das Tetramethylpyrazin habe ich Versuche beschrieben, welche die Existenz einer directen Bindung zwischen den Stickstoffatomen wahrscheinlich machten und erwähnt, die von Oeconomides und Wleugel in Betracht gezogenen Formeln seien mit den gefundenen Thatsachen nur schwer in Einklang zu bringen.

Wenn Stoehr[2]) diese Bemerkung, zu der ich damals vollkommen berechtigt war, heute zur Discussion hervorholt, so ist dies nur ein Beweis, dass er meine Abhandlung nicht sorgfältig genug gelesen hat und die einschlägige Literatur nicht kennt.

In meiner letzten Notiz[3]) habe ich die Frage nach den Bindungsverhältnissen im Kern nur kurz berührt und nicht zu lösen versucht. Auch ich halte diese Frage noch für offen, behalte mir aber bis zur Entscheidung das Recht vor, in meinen Abhandlungen diejenige Formel zu benutzen, welche meiner Meinung nach die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Jena, Juli 1893.

---

367. Edv. Hjelt: Untersuchungen über die Anhydridbildung bei Säuren der Bernsteinsäuregruppe.

(Eingeg. am 15. Juli; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Anschluss an meine früheren Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Lactonbildung bei einbasischen und zweibasischen γ-Oxysäuren[4]) habe ich Versuche angestellt, um zu erfahren, in welcher Weise der Eintritt von Kohlenwasserstoffresten in die Atomverkettung: $\begin{matrix}>C.CO_2H\\>C.CO_2H\end{matrix}$ die Neigung zur Anhydridbildung beein-

[1]) Diese Berichte 20, 431. [2]) l. c. 22. [3]) Diese Berichte 26, 722.
[4]) Diese Berichte 24, 1236 und 25, 3173.

flusst. Dass die alkylsubstituirten Bernsteinsäuren leichter als diese Wasser abspalten, ist öfters, so von mir[1]), Auwers und V. Meyer[2]), sowie Bischoff[3]) auf Grund qualitativer Versuche ausgesprochen worden. Eine quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse schien aber wünschenswerth.

Eine solche konnte derart vorgenommen werden, dass die verschiedenen Säuren unter ganz gleichen Umständen bei gleichen Temperaturen erhitzt wurden und die gebildete Menge Anhydrid resp. unveränderter Säure (direct oder indirect) bestimmt wurde. Die relativen Mengen dieser sind als ein Ausdruck der grösseren oder geringeren Neigung der betreffenden Säuren zur Anhydridbildung anzusehen.

Zuerst habe ich die Versuche in folgender Weise gemacht. Die Säuren — in Portionen zu 1 g — wurden in kleinen Fractionirkolben mit ganz kurzem Ansatzrohr in einem besonders hierfür construirten bedeckten Oelbade auf 200° eine Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt des Kolbens mit Chloroform einigemal ausgeschüttelt und filtrirt und Kolben, sowie rückständige Säure, nach dem Trocknen im Luftbade, gewogen. NachVersuchen von Anschütz[4]) können nämlich zweibasische Säuren von ihren Anhydriden durch Chloroform leicht getrennt werden. Die Anhydride lösen sich, die Hydrate nicht. Die Abnahme an Gewicht entspricht somit der gebildeten Anhydridmenge.

Diese Abnahme betrug (als Mittel mehrerer Versuche) für Bernsteinsäure 6.7 pCt., Brenzweinsäure 42.9 pCt., Phtalsäure 96.5 pCt.

Als Versuche mit anderen alkylsubstituirten Bernsteinsäuren angestellt wurden, zeigte es sicht, dass diese sich in Chloroform etwas lösten. Sogar Brenzweinsäure erwies sich in diesem Agens nicht ganz unlöslich. Löslichkeitsbestimmungen ergaben, dass 100 Theile trocknes Chloroform bei Zimmertemperatur lösen: 0.35 Theile Brenzweinsäure, 1.06 Theile Aethylbernsteinsäure, 2.83 Theile *n*-Propylbernsteinsäure.

Diese Methode habe ich somit aufgeben müssen. Es zeigte sich indessen, dass man zu genügend genauen Resultaten kommt durch directes Wägen der Versuchskolben vor und nach dem Erhitzen. Aus der durch Wasserverlust bedingten Gewichtsabnahme wird die gebildete Anhydridmenge berechnet. Um Verdunsten des Anhydrids zu verhindern, musste aber eine niedrigere Temperatur angewandt werden. Eine solche von 160° hat sich bei den Säuren, die unterhalb dieses Wärmegrades schmelzen, als zweckmässig erwiesen. Wenn die Kolben eine Stunde im Oelbade erhitzt waren, wurden sie

---

[1]) Acta Soc. scient. Fenn. 16, 1886.
[2]) Diese Berichte 23, 101.
[3]) Diese Berichte 23, 620.
[4]) Ann. d. Chem. 226, 9.

herausgenommen, die Mündungen der kurzen Ansatzrohre mit Fliesspapier abgetrocknet, trockene Luft durchgesaugt und gewogen.

Es wurden als Mittel mehrerer Versuche, die ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht sind, folgende Zahlen erhalten.

Brenzweinsäure	14.1	pCt.	anhydrisirter Säure,
Aethylbernsteinsäure	14.5	«	« «
n-Propylbernsteinsäure	16.6	«	« «
Isopropylbernsteinsäure	29.6	«	« «
Dimethylbernsteinsäure (unsymmetrische).	36.7	«	« «

Diese sämmtlichen Säuren wurden bei 160° untersucht. Für die Phenylbernsteinsäure, die bei 167° schmilzt, wurde eine etwas höhere Temperatur angewandt, nämlich 170°. Sie wurde bei dieser Temperatur mit Brenzweinsäure verglichen:

Brenzweinsäure	im Mittel	18.95	pCt.	anhydrisirte Säure.
Phenylbernsteinsäure	«	13.9	«	« «

Werden die untersuchten Säuren mit Berücksichtigung der bei 200° gemachten Versuche nach zunehmender Neigung zur Anhydridbildung geordnet, so erhält man folgende Reihe: Bernsteinsäure, Phenyl-, Methyl- und Aethyl-, *n*-Propyl-, Isopropyl-, Dimethylbernsteinsäure, Phtalsäure.

Vergleicht man diese Resultate mit den bei den γ-Oxysäuren erhaltenen, so zeigt sich eine gute Uebereinstimmung, obgleich die Radicale in Folge ihrer Lage im Molekül bei diesen überhaupt stärker wirken. Auch hier hat die unsubstituirte Säure die geringste Neigung zur Wasserabspaltung. Von den Radicalen wirkt Phenyl am schwächsten, dann Methyl. Auffallend ist auch hier der starke Einfluss des secundären Propyls im Vergleich mit dem des primären Propyls. Diese Erscheinung scheint allgemeiner Natur zu sein, denn sie ist auch von Hantzsch und Miolati[1]) bei ihren interessanten Untersuchungen über die Anhydrisirung der Oximidosäuren beobachtet worden. Am leichtesten wird Phtalsäure anhydrisirt, in vollständiger Uebereinstimmung mit der grossen Geschwindigkeit der Lactonbildung aus Oxymethylbenzoësäure.

Man muss annehmen, dass die Ursache der verschiedenen Leichtigkeit, womit die Wasserabspaltung bei den Säuren stattfindet, in der verschiedenen Entfernung im Raume der auf einander wirkenden Carboxyle liegt. Die ungleich grossen Entfernungen können eine Folge einer verschiedenen Configuration der Moleküle nach Richtung der fumaroïden oder der maleïnoïden Anordnung der Atome sein oder durch Abweichungen von der regulären Tetraëder-Configuration bedingt

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 737.

werden. Die erstgenannten Configurations-Verhältnisse sind wohl in erster Linie auf die Neigung zur Anhydrisirung bestimmend. In der in dieser Hinsicht trägsten Säure, der Bernsteinsäure, wäre die Anordnung eine vollständig (oder fast vollständig) fumaroïde, bei der Phtalsäure eine maleïnoïde (fixirt durch den Benzolkern). Bei den übrigen Säuren wären dann die Carboxyle in Stellungen zwischen diesen zwei Lagen.

In Folge der Rotation der Atome kann bei höherer Temperatur in einzelnen Molekülen die für die Anhydridbildung am meisten begünstigte bezw. unbedingt erforderliche Stellung momentan eintreten, wobei Wasserabspaltung und Ringschliessung unmittelbar stattfindet. Diese Lage muss desto öfter eintreten, je näher der maleïnoïden Stellung die Carboxyle sich befinden. Die Kohlenwasserstoffradicale bewirken somit eine Veränderung der fumaroïden Configuration in eine der maleïnoïden sich mehr nähernde. Diese Wirkung könnte wohl theilweise auf einem chemischen Einfluss der Radicale beruhen, aber wahrscheinlich wirken sie doch rein mechanisch, indem sie die Carboxyle einander näher drängen (Bischoff's »dynamische Hypothese«). Zu bemerken ist besonders, dass die Verzweigung der Kohlenstoffkette durch Eintritt von Isopropyl und zwei Methylen die Neigung zur Anhydridbildung stark beeinflusst. Bischoff's Ansicht, dass diese Neigung von der Grösse (und Anzahl) der Alkyle abhängig wäre, ist jedenfalls nicht streng gültig.

Die Annahme Bethmann's[1]), dass das elektrische Leitvermögen der substituirten Säuren einen Ausdruck gäbe für ihre geometrische Configuration, besonders hinsichtlich der räumlichen Entfernung der Carboxyle, wird durch oben angeführte Versuche nicht bestätigt. Die Neigung zur Wasserabspaltung bei den untersuchten Säuren entspricht nicht den Relationen, welche die Säuren in Bezug auf Leitvermögen zeigen. Auch nach Walden's[2]) Ansicht sind die Schlussfolgerungen Bethmann's in diesem Punkte im Widerspruch mit chemischen Analogien und Thatsachen.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 5, 410.
[2]) Zeitschr. physik. Chem. 8, 477.

368. P. Melikoff: Chemische Analyse des Meteoriten von Wawilowka.

(Eingegangen am 15. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Der von mir untersuchte Meteorit fiel am 7./19. Juni 1876 im Dorfe Wawilowka, Chersoner Gouvernement, nieder. Dieser Meteorit ist mit einer schwarzen 1 mm dicken Rinde bedeckt, unter welcher sich eine brüchige, stellenweise dunkelbraune, stellenweise aschgraue Silikatmasse befindet. In der Silikatmasse sind kleine glänzende dunkelstahlfarbige und rothbraun schillernde Metallkörner zerstreut; die Grösse derselben ist verschieden; meistentheils sind sie sehr klein, erreichen kaum einen Theil des Millimeters im Durchmesser, und nur selten erscheinen Körner bis zu 2 mm Länge. Der metallische Theil bildet auf einigen Stellen des Meteoriten einen dunkel stahlfarbigen Beschlag.

Die Metallkörner werden vom Magneten angezogen und sind immer von Schwefelverbindungen begleitet.

Das Schwefeleisen ist im Meteoriten unregelmässig vertheilt; es dringt tief in die Silikatmasse ein und bildet nur auf einem Ort einen dunklen, fast schwarzen, abgesonderten Einschluss.

Ausserdem befindet sich im Meteoriten eine geringe Menge von Chromeisenstein.

Der von mir beschriebene Meteorit wurde im Jahre 1878 von Herrn Prendel untersucht [1]).

Zur chemischen Analyse wurde ein gleichartiges Pulver vorbereitet. Ein Theil dieses Pulvers wurde auf die Bestimmung der durch Salzsäure unzersetzbaren (B) und der durch dieselbe zersetzlichen (A) Silikate und Metalle, der andere Theil des Pulvers auf die Bestimmung der gediegenen Metalle und der Schwefelverbindungen verwendet.

Die gediegenen Metalle wurden nach Boussingeault's Methode [2]) bestimmt, während das Schwefeleisen aus der Quantität des gefundenen Schwefels berechnet wurde.

Phosphor befindet sich in dem untersuchten Meteoriten als Phosphorsäure; geringe Spuren desselben sind übrigens auch mit den Metallen (im Schreibersit) verbunden.

Die Analyse des Theiles A, auf 100 Theile des ganzen Meteoriten berechnet, ergab:

---

[1]) N. Jahrbuch d. Mineralogie 1878, 868.

[2]) Études s. la transformation du fer en acier, p. 8.

Metalle	Fe	1.79	pCt.
	Ni	0.93	»
	Co	0.06	»
		2.78	pCt.
Schwefeleisen		6.82	»
Phosphorsäure		0.21	»
Durch Salzsäure zersetzliche Silikate	SiO_2	20.62	»
	MgO	19.23	»
	CaO	0.37	»
	FeO	13.88	»
	MnO	0.32	»
	Na_2O	0.58	»
	K_2O	0.08	»

Die gefundene Summe 64.89 pCt.,

während aus dem Rückstand 65.44 pCt. für A vorherberechnet wurde.

Ausserdem sind im Theile A noch Spuren von Zinn (Sn) und Thonerde (Al_2O_3) vorhanden.

Das durch Salzsäure zersetzliche Silikat beträgt 55.08 pCt. Dieses Silikat enthält folgende Bestandtheile, berechnet auf 100 Theile des Silikates:

			Sauerstoff
SiO_2	37.54 pCt.		19.98 pCt.
MgO	34.87 »	13.95 pCt.	
CaO	0.67 »	0.19 »	
FeO	25.19 »	5.60 »	20.15 »
MnO	0.58 »	0.12 »	
Na_2O	1.05 »	0.27 »	
K_2O	0.10 »	0.02 »	

Das Verhältniss des Sauerstoffes der Basen zum Sauerstoffe der Kieselsäure deutet darauf hin, dass das zersetzliche Silikat ein Monosilikat, und zwar ein Olivin von folgender Zusammensetzung ist:

$$2\,(FeO)_2SiO_2,\quad 5\,(MgO)_2SiO_2,$$

worin ein Theil von MgO durch CaO und ein Theil von FeO durch MnO ersetzt ist.

Der erwähnte Olivin erscheint zum ersten Mal in einem Meteoriten.

In den bisher untersuchten Meteorolivinen stellt sich nach Rammelsberg[1]) das Verhältniss zwischen dem kieselsauren Eisen, $(FeO)_2SiO_2$, und dem kieselsauren Magnesium, $(MgO)_2SiO_2$, in folgenden Zahlen heraus: auf 1 Molekül des ersten kommt 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 7, 8 Moleküle des zweiten.

[1]) Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften, Berlin 1870, 139; 1879, 24.

Im Meteoriten von Wawilowka aber ist dieses Verhältniss wie 1 : 2.5.

Als charakteristische Eigenschaft der gediegenen Metalle dieses Meteoriten ist der hohe Gehalt an Nickel im Vergleich zum Eisen zu bemerken, und zwar: auf 1 Aequivalent Nickel und Cobalt kommt 1.9 Aequivalente Eisen; daher kann die Zusammensetzung des Nickeleisens annähernd durch die Formel Fe_2Ni ausgedrückt werden.

Ich erachte es für nöthig, auf das verschiedene Verhalten des Nickels und des Eisens, die als Bestandtheile des Nickeleisens vorhanden sind, zum Quecksilberchlorid hinzuweisen. Bei Bearbeitung dreier gleichen Portionen mit Quecksilberchlorid bemerkte ich, dass nach einstündiger Bearbeitung die ganze Quantität des Nickels in Lösung ging, während das Eisen sich nur zum Theil auflöste, und zwar ging in die Lösung 1 pCt. Nickel und Cobalt, vom Eisen dagegen nur 0.96 pCt.; nach vierstündiger Bearbeitung lösten sich 0.99 pCt. Nickel und Cobalt und 1.72 pCt. Eisen; nach zwölfstündiger Bearbeitung gingen in die Lösung 0.99 pCt. Nickel und Cobalt und 1.79 pCt. Eisen.

Analyse des Theiles B.

Der in Salzsäure unzersetzbare Theil des Meteoriten beträgt 34.56 pCt. und besteht aus Silikaten und Chromeisenstein.

Chromeisenstein	. . .	0.23 pCt.
Durch Salzsäure unzersetzbare Silikate	SiO_2 . . .	19.34 »
	MgO . . .	6.09 »
	CaO . . .	1.43 »
	FeO . . .	4.12 »
	MnO . . .	0.45 »
	Al_2O_3 . . .	1.63 »
	Na_2O . . .	1.03 »
	K_2O . . .	0.18 »

Summe 34.50 pCt. (anstatt 34.56 pCt.)

Das unzersetzbare Silikat beträgt 34.27 pCt., berechnet auf den ganzen Meteoriten. In diesem Silikate befinden sich die Bestandtheile in folgenden Procent-Verhältnissen:

				Sauerstoff
Das unzersetzbare Silikat	SiO_2 . .	56.41 pCt.		30.00 pCt.
	MgO . .	17.77 »	7.11 pCt.	
	CaO . .	4.17 »	1.19 »	
	FeO . .	12.02 »	2.67 »	
	MnO . .	1.31 »	0.30 »	14.38 »
	Al_2O_3 . .	4.75 »	2.24 »	
	Na_2O . .	3.01 »	0.78 »	
	K_2O . .	0.56 »	0.09 »	

Das Verhältniss des Sauerstoffes der Basen zum Sauerstoffe der Kieselsäure deutet darauf hin, dass im unzersetzbaren Silikate ein Bisilikat-Broncit vorherrscht, obwohl man auch eine geringe Menge von einem Trisilikat zulassen kann; zu Gunsten einer solchen Annahme sprechen der Ueberschuss von Kieselsäure, sowie auch das Vorhandensein von Thonerde und Alkali.

Das spec. Gewicht des Meteoriten bei 15° C. ist 3.5217.

Alle oben angeführten Angaben resümirend, erlaube ich mir Folgendes zu bemerken:

1. Die Bestandtheile des Meteoriten sind:

Fe	1.79 pCt.
Ni	0.93 »
Co	0.06 »
FeS	6.82 »
V_2O_5	0.21 »
$FeO . Cr_2O_3$	0.23 »
Olivin	55.08 »
Unzersetzbares Silikat . .	34.27 »
	99.39 pCt.

2. Der Olivin des Meteoriten von Wawilowka hat eine originale Zusammensetzung: $2(FeO)_2SiO_2$, $5(MgO)_2SiO_2$.

3. Der metallische Theil des Meteoriten ist reich an Nickel seine Zusammensetzung drückt sich durch die Formel $NiFe_2$ aus.

4. Im Meteoriten befindet sich eine ziemlich bedeutende Quantität von Schwefeleisen.

5. Die ganze Silikatmasse enthält auf 100 Theile des Meteoriten berechnet:

SiO_2	39.96 pCt.
MgO	25.32 »
CaO	1.80 »
FeO	18.00 »
MnO	0.77 »
Al_2O_3	1.63 »
Na_2O	1.61 »
K_2O	0.26 »
	89.35 pCt.

Odessa, Universität 1893.

369. J. Szuhay: Beiträge zur Kenntniss des Jodstickstoffs.

(Eingegangen am 15. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Ueber den chemischen Charakter des Jodstickstoffs wissen wir sehr wenig. Mit der Erforschung seiner Zusammensetzung beschäftigten sich — besonders in früheren Zeiten — mehrere Forscher, die sämmtlich zu der Ansicht gelangten, der Jodstickstoff sei ein Ammoniak, in welchem die Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch Jod ersetzt sind, wobei jedoch die Verbindung den basischen Charakter des Ammoniaks behält.

Aus den hierauf bezüglichen Daten ersehen wir, dass der Jodstickstoff, auf verschiedene Weise dargestellt, eine jeweilig andere Zusammensetzung zeigt.

Der Jodstickstoff wurde zuerst von Courtois dargestellt, aber erst durch Serullas [1]) eingehender untersucht. Er stellte den Jodstickstoff dar, indem er eine alkoholische Jodlösung mit Ammoniakflüssigkeit versetzte. Er nahm an, dass die Formel des so dargestellten Jodstickstoffs NJ_3 sei, dass also im Ammoniak sämmtliche Wasserstoffatome durch Jod ersetzt würden.

In demselben Sinne äusserte sich auch Gay-Lussac. In Folge dieser Ansicht, die längere Zeit hindurch beibehalten wurde, erklärte man die Entstehung des Jodstickstoffs analog der des Chlorstickstoffs nach folgender Gleichung:

$$4NH_3 + 6J = 3NH_4J + NJ_3$$

Später waren Millon [2]) und Marchand [3]) der Ansicht, dass der Jodstickstoff auch noch Wasserstoff enthält, und dass im Ammoniak nur ein Wasserstoffatom durch Jod ersetzt werden kann. Es wäre dies daher, der Formel NH_2J entsprechend, Jodamid. Sie bestätigten jedoch ihre Ansicht durch Versuche nicht.

Bineau [4]) und mit ihm Gladstone [5]) hielten den Jodstickstoff der Formel NHJ_2 entsprechend für Dijodamin oder Jodamid und bestätigten dies auch durch Versuche.

Der Jodstickstoff wird nämlich durch Schwefelwasserstoffwasser momentan zersetzt. Es scheidet sich Schwefel aus und Ammoniumjodid und Jodwasserstoff werden gebildet. Die genannten Autoren haben gefunden, dass auf zwei Aequivalente Jodwasserstoff ein Aequivalent Ammoniak entsteht. Die Reaction ist daher folgende:

$$NHJ_2 + 2H_2S = NH_4J + HJ + 2S.$$

Als sie den Jodstickstoff in Gegenwart von Wasser durch schweflige Säure zersetzten, entstanden auf ein Aequivalent Ammoniak zwei

---

[1]) Ann. Chem. Phys. [2], 42, S. 200. [2]) Journ. f. prakt. Chem. 17, 1.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 19, 1. [4]) Journ. f. prakt. Chem. 37, 110.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. 64, 83.

Aequivalente Jodwasserstoff und vier Aequivalente Schwefelsäure. Die Reaction ist daher:

$$NHJ_2 + 2H_2SO_3 + 2H_2O = 2JH + (NH_4)HSO_4 + H_2SO_4.$$

Nach Bunsen [1]) enthält der Jodstickstoff je nach der Darstellungsweise mehr oder weniger Ammoniak.

Als er nämlich die alkoholischen Lösungen von Jod und Ammoniak vermischte, entstand ein Körper, welcher der Formel $N_2H_3J_3 = NH_3 . NJ_3$ entspricht. Behufs Analyse zersetzte er den Jodstickstoff mit verdünnter Salzsäure, wobei neben zwei Molekülen Ammoniumsalz drei Moleküle Chlorjod entstanden:

$$H_3N . NJ_3 + 3HCl = 2NH_3 + 3JCl.$$

In diesem Falle wäre also die Bildung des Jodstickstoffs durch die Gleichung:

$$5NH_3 + 6J = 3(NH_4)J + NH_3 . NJ_3$$

ausdrückbar.

Wenn er die Lösung von Jod in Königswasser, welche Monochlorjod enthält, mit wässrigem Ammoniak versetzte, hatte der gebildete Jodstickstoff wieder eine andere Zusammensetzung, welche Bunsen durch die Formel $NH_3 . 4NJ_3$ ausdrückte, und er nahm an, dass er das Zersetzungsproduct der vorigen Verbindung sei:

$$4(NH_3NJ_3) = NH_3 4NJ_3 + 3NH_3.$$

Als diese Mittheilung Bunsen's erschien, machte Gladstone darauf aufmerksam, dass der durch ihn dargestellte Jodstickstoff zwischen die von Bunsen beschriebenen fällt, wenn man dessen Formel mit drei multiplicirt.

$$3NHJ_2 = NH_3 . 2NJ_3.$$

Da es ihm aber nicht gelang, die Bunsen'schen Jodstickstoffe darzustellen, nahm er die Ansicht Bunsen's nicht an und behauptete, dass der durch Vermischung von alkoholischem Jod mit Ammoniaklösungen dargestellte Jodstickstoff der Formel NHJ_2 entspreche, also auch ein Jodimid sei.

Nach Stahlschmiedt [2]) entsteht beim Zusammenbringen von alkoholischen Jodlösungen mit wässrigem Ammoniak NJ_3, mit einer alkoholischen Ammoniaklösung dagegen Jodimid.

Jodstickstoff entsteht auch, wenn man Jodpulver mit wässrigem Ammoniak zusammenbringt. Der so dargestellte Jodstickstoff ist jedoch nach meiner eigenen Erfahrung derart explosiv, dass man ihn auf dem Filter garnicht auswaschen kann. Oefters explodirte er sogar beim Auswaschen unter Wasser, und als ich ihn behufs Analyse durch wässrige schweflige Säure zersetzen wollte, wurde das Gefäss zertrümmert. Ein ebenso explosiver Jodstickstoff entsteht, wenn man in eine benzolische Jodlösung Ammoniakgas leitet.

[1]) Ann. d. Chem. 84, 1. [2]) Poggendorf's Ann. 119, 421.

Diese letzteren Jodstickstoffe scheiden sich nicht als feine Pulver ab, sondern ballen sich zusammen, wodurch wir unwillkürlich zu der Ansicht gelangen, die Zusammensetzung derselben sei eine andere, als die der weiter oben genannten.

Jodstickstoff entsteht auch, wenn man ein Gemisch von Jodsäure und Salzsäure mit Ammoniak sättigt, oder wenn man Chlorstickstoff mit einer wässrigen Lösung von Jodkalium zersetzt; ferner auch dann, wenn man auf zwei Moleküle unterchlorigsaures Calcium vier Moleküle Jodammonium einwirken lässt [1]).

Giesst man Alkohol zu einem Gemisch von 5 g Jod und 2 g Quecksilberamidchlorid, so explodirt die Mischung in Folge der Bi'' ung von Jodstickstoff sehr vehement [2]); ist dagegen etwas Carbolsäure zugegen, so entsteht nicht Jodstickstoff, sondern Jodoform [3]). Nimmt man statt Carbolsäure Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Glycerin, so wird Gas entwickelt, die Explosion jedoch erfolgt auch nach 24 Stunden nicht [2]). Nach Böttger [4]) explodirt ein Gemisch von 4 g weissen Präcipitats und 6 g Jod, wenn man es in einer Porcellanschale mit 60 g absolutem Alkohol vermischt, nach Verlauf von 30—45 Minuten.

Wenn man 4 Atome Jod und 3 Moleküle weissen Präcipitat vermischt, explodirt das ganze in kurzer Zeit in Folge der Bildung von Jodstickstoff. Die Producte der Explosion sind: Stickstoff, Ammoniumchlorid, Ammoniak, Mercurichlorid und Mercurijodid [5]).

$$9NH_2HgCl + 12J = 4N + 3(NH_4)Cl + 2NH_3 + 3HgCl_2 + 6HgJ_2.$$

Sämmtliche Jodstickstoffe explodiren beim Trocknen. Die Producte der Explosion sind nach Ansicht einiger Forscher Stickstoff und Joddampf; nach Marchand Stickstoff, Joddampf und Jodammonium; Bunsen dagegen behauptet, dass Stickstoff und Jodwasserstoff entstehe, welch' letzterer dann weiter in seine Elemente zerfällt. In Berührung mit Chlor oder Bromdampf explodirt der Jodstickstoff auch [6]), ebenso in ozonhaltiger Luft [7]). Unter kaltem Wasser zersetzt er sich langsam (Manche), auf 50 — 60° C. erwärmt dagegen schnell, während die Zersetzung in siedendem Wasser explosionsartig ist. In kaltem Wasser verhindert die Gegenwart von Ammoniak seine Zersetzung, während ätzende Alkalien sie befördern. Eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd zersetzt ihn derart, dass sich Sauerstoff,

---

[1]) Playfair, Ann. d. Chem. 78, 240.
[2]) Schwartzenbach, Diese Berichte 8, 1232.
[3]) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling.
[4]) Chem. Centralblatt 1877, 651.
[5]) Flückiger, Diese Berichte 8, 1619.
[6]) Champion und Pellet, Compt. rend. 75, 210, 712.
[7]) Jonglet, Compt. rend. 70, 53; Chem. Centralbl. 1870, 211.

wenig Stickstoff, Jodwasserstoff, Jodammonium, freies Jod und Spuren von Jodsäure bilden [1]).

Wenn Jodstickstoff und Jodmethyl auf einander wirken, so entsteht eine grüne, krystallinische Verbindung, welche $N(CH_3)_4J_5$, Tetramethylammoniumpentajodid, ist; verläuft diese Reaction in Gegenwart von Ammoniak, so entsteht ein rother, krystallinischer Körper, der eine Verbindung von Tetramethylammoniumjodid mit Jodoform ist [2]).

Aus alldem geht schon genügend hervor, dass der chemische Charakter des Jodstickstoffs bei weitem noch nicht aufgeklärt ist. Die bereits citirten Daten sind zwar ziemlich zahlreich, bestätigen jedoch grösstentheils nur den explosiven Charakter und beschreiben die verschiedenen Darstellungsweisen des Jodstickstoffs.

Entschlossen, den chemischen Charakter des Jodstickstoffs zu studiren, wählte ich nach zahlreichen Versuchen denjenigen Jodstickstoff, welcher entsteht, wenn man zu einer concentrirten Lösung von Jod in Jodkalium wässriges Ammoniak zusetzt. Die Darstellung ist sehr einfach. Zu einer concentrirten Jodkaliumlösung setzt man solange Jod, bis die Lösung beinahe damit gesättigt ist, und nachher noch Ammoniak in grossem Ueberschusse.

Der so dargestellte Jodstickstoff ist ein sehr zartes feines Pulver. Es scheint mir nicht überflüssig, kurz zu erwähnen, wie ich den Jodstickstoff reinigte. Nach eigener Erfahrung ist das Waschen mit kaltem Wasser nicht rathsam, weil, wenn der grosse Ueberschuss von Ammoniak entfernt ist, der Jodstickstoff von Wasser zersetzt wird, was man an der gelben, von ausgeschiedenem Jod herrührenden Färbung des ablaufenden Waschwassers deutlich sieht. Das Ammoniak muss man aber natürlich gänzlich entfernen, denn die Bestimmung des Stickstoffs würde sonst illusorisch. Nach vielen Versuchen habe ich endlich gefunden, dass man mit einer wässrigen Lösung von Chlornatrium oder Natriumsulfat, welche von den genannten Salzen wenigstens 1 pCt. enthält, ohne merkliche Zersetzung auswaschen kann. Ich habe nun das Natriumsulfat gewählt, und zwar aus dem Grunde, weil bei Verwendung von Natriumchlorid die Analyse des Jodstickstoffs durch die anhaftende Lösung von Natriumchlorid complicirter geworden wäre.

Man kann garnicht daran denken, die Analyse eines so explosiven Körpers, wie der Jodstickstoff ist, auf dem gewöhnlichen Wege vorzunehmen. Es ist die Möglichkeit nicht vorhanden, das Material zu trocknen und ein bestimmtes Quantum davon zur Analyse abzuwägen, denn bekanntlich explodirt der Jodstickstoff unter Umständen schon durch einen leisen Luftzug. In solchen Fällen müssen wir uns

[1]) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 84, 401.

[2]) Poggendorf's Ann. 119, 421; Chem. Centralbl. 1864, 577.

auf die Bestimmung der Producte beschränken, welche entweder bei der Darstellung oder bei der Zersetzung der betreffenden Körper entstehen. Aus den relativen Mengen dieser Producte kann man dann auf die Zusammensetzung der betreffenden Körper schliessen.

Demgemäss habe ich nun zuerst die Entstehungsverhältnisse aufzuklären versucht. Auf qualitativem Wege habe ich mich überzeugt, dass bei der Einwirkung von Jod auf Ammoniak ausser Jodstickstoff und Ammoniumjodid keine anderen Körper entstehen.

Quantitativ habe ich die Reaction folgendermaassen festgestellt: Eine abgewogene Menge Jodkalium wurde in wenig Wasser gelöst und zu der Lösung eine abgewogene Menge Jod zugesetzt. Nach vollständiger Lösung setzte ich überschüssiges Ammoniak zu. Die Flüssigkeit wurde von Jodstickstoff abfiltrirt und der Niederschlag mit Natriumsulfatlösung gewaschen. Da bereits durch qualitative Versuche festgestellt wurde, dass bei der Reaction nur Jodstickstoff und Ammoniumjodid entsteht, hielt ich es für genügend, zu bestimmen, welcher Antheil des angewendeten Jods in Ammoniumjodid und welcher in Jodstickstoff verwandelt wurde. Hierzu bestimmte ich das Jod sowohl im Ammoniumjodid, wie im Jodstickstoff als Jodsilber. Beistehend gebe ich die Daten von zwei Versuchen.

Versuch I.

Abgewogenes Jodkalium	1.0000 g
» Jod	0.4398 »
Gefunden in Jodstickstoff . . J	0.2190 »
» » $(NH_4)J + KJ$ . . J . . .	0.9846 »
Davon kommt ab das Jod in 1 g KJ . .	0.7650 »
Bleibt Jod in $(NH_4)J$	0.2196 g.

Versuch II.

Abgewogenes Jodkalium	1.0000 g
» Jod	0.5341 »
Gefunden in Jodstickstoff . . J	0.2665 »
» » $(NH_4)J + KJ$ . . J	1.0313 »
Davon ab das Jod in 1 g KJ	0.7650 »
Bleibt Jod in $(NH_4)J$	0.2668 g.

Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die eine Hälfte des Jods zu Jodstickstoff, die andere zu Jodammonium wurde. Dieser Thatsache entsprechen drei Gleichungen:

1 . . . $3\,NH_3 + 4\,J = 2\,(NH_4)J + NHJ_2$

2 . . . $4\,NH_3 + 6\,J = 3\,(NH_4)J + NJ_3$

3 . . . $5\,NH_3 + 6\,J = 3\,(NH_4)J + NH_3.NJ_3$.

Welche von diesen drei Gleichungen die richtige ist, darüber giebt die Analyse des Jodstickstoffs Aufklärung. Den Jodstickstoff analysirte ich wie folgt:

Frisch bereiteten Jodstickstoff zersetzte ich durch schweflige Säure von bekanntem Titer. Die so erhaltene Lösung brachte ich auf ein bestimmtes Volum und bestimmte in einem Theile die überschüssige schweflige Säure, im anderen das Jod, im dritten das Ammoniak.

In einem Falle z. B. zersetzte ich den Jodstickstoff mit 100 ccm Schwefligsäure-Lösung, deren Titer so eingestellt war, dass 100 ccm davon 62 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung entsprachen, und verdünnte dann auf 250 ccm.

50 ccm der Lösung verbrauchten 0.4 ccm.
250 ccm daher 2 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung.

Verwendet wurden im Ganzen 100 ccm Schwefligsäure-Lösung, entsprechend 62 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung. An der Reaction nahm daher eine $62 - 2 = 60$ ccm $^1/_{10}$-Jodlösung entsprechende Menge schwefliger Säure Theil, was dem Gewichte nach: 0.246 g schwefliger Säure entspricht.

In 50 ccm der Lösung bestimmte ich das Ammoniak nach üblicher Methode, durch Uebersättigen mit Kalilauge und Abdestilliren des Ammoniaks. Zur Bindung des Ammoniaks in der Vorlage verbrauchte ich ca. 3 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure, was in 250 ccm 0.0255 g Ammoniak, resp. 0.021 g Stickstoff entspricht.

In 50 ccm bestimmte ich das Jod als Jodsilber und fand in 250 ccm 0.3922 g Jod resp. 0.3953 g Jodwasserstoff.

Aus den Zahlenwerthen der Analyse ersieht man, dass die die Reaction bewirkende schweflige Säure, der gebildete Jodwasserstoff und das Ammoniak in folgendem molecularen Verhältniss zu einander stehen:

$$H_2SO_3 : HJ : NH_3 = 2 : 2 : 1,$$

andererseits aber, dass im analysirten Jodstickstoff das Jod und der Stickstoff in beistehendem Atomverhältniss zugegen sind:

$$J : N = 2 : 1.$$

In diesem Falle ist also von den früher bei der Bildung des Jodstickstoffs aufgestellten drei Gleichungen die erste die richtige, und demgemäss entspricht der von mir untersuchte Jodstickstoff dem Bineau'schen, dessen Zusammensetzung durch die Formel NHJ_2 ausdrückbar ist.

Nachdem nun die Zusammensetzung des Jodstickstoffs aufgeklärt war, konnte ich meinem eigentlichen Studium, den chemischen Charakter dieses interessanten Körpers zu erforschen, näher treten.

Zuerst wollte ich die Wirkung von Jodstickstoff und Kaliumhydroxyd auf einander studiren, da es mir als zweifelhaft erschien, dass die Reaction ebenso vorginge, wie zwischen freiem Jod und Kaliumhydroxyd [1]).

---

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., VI. Aufl.

Es ist bekannt, dass im Ammoniak nach Umständen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Metall, beispielsweise durch Kalium oder Natrium ersetzbar sind; es scheint aber auch nicht unmöglich zu sein, dass der Stickstoff, von welchem Elemente wir wissen, dass es sich mit den Elementen von negativem Charakter zu stark Säure bildenden Körper verbindet, mit dem Jod vielleicht auch ähnlich charakterisirte Körper bilde, deren Wasserstoffatome dann naturgemäss durch Metalle ersetzbar wären.

Da meine Versuche mit Kaliumhydroxyd zu keinen solchen Ergebnissen führten, von welchen eine Folgerung auf den Verlauf des Processes zu ziehen möglich wäre, versuchte ich, ob es vielleicht nicht günstiger wäre, die Reaction mit anderen Metallverbindungen zu studiren. Von dem Gedanken geleitet, dass das Silber mit Jod eine ausserordentlich beständige Verbindung eingeht und daher vielleicht auch mit dem Atomcomplexe NJ_3, welcher im Jodstickstoff enthalten ist, stellte ich Versuche mit Silberoxyd an.

Wenn ich nun zu Jodstickstoff, der in Wasser suspendirt sich befand, Silberoxyd-Pulver zusetzte, wurde der feinpulverige Jodstickstoff nach kurzer Zeit flockig. Um zu wissen, ob eine Reaction vorgegangen sei, beseitigte ich das überschüssige Silberoxyd mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak. Nach Filtriren und Auswaschen des Niederschlages konnte ich noch immer in demselben Silber nachweisen, welches unbedingt ein Bestandtheil des Niederschlages war, denn das überschüssige Silberoxyd war ja mit dem ammoniakhaltigen Waschwasser sicher fortgeführt worden. Diesen Versuch habe ich nun wiederholt ausgeführt, und zwar später mit dem Unterschiede, dass ich statt fertigen Silberoxyds eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat benutzte. Nach Verlauf des Processes, nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde, goss ich die Flüssigkeit vom Niederschlage ab. Das Auswaschen des Niederschlages mit eiskaltem Wasser gelingt nur durch Decantation, denn auf dem Filter in Berührung mit Wasser zersetzt sich die Verbindung unter Ausscheidung von Jod, besonders wenn sie sich erwärmt, was am Filter nicht zu umgehen ist; bei der Decantation aber geht das Auswaschen so schnell, dass man die Quantität des ausgeschiedenen Jods gar nicht messen kann.

Wenn man den schwarzen silberhaltigen Körper vorsichtig trocknet, explodirt er beim Erwärmen, ebenso durch Schlag oder Reibung. Nach der Explosion bleibt Jodsilber und freies Jod zurück. Da der Körper ebenso explosiv ist wie der Jodstickstoff selbst, war es nicht rathsam, ihn behufs Analyse auf die Waage zu bringen. Um seine Zusammensetzung zu erforschen, blieb mir der einzige Weg übrig, solche Reactionen zu suchen, aus welchen man auf die Zusammensetzung Schlüsse ziehen kann.

Unter Wasser erwärmt, zersetzt sich der Körper, wobei Jodsilber und freies Jod sich ausscheiden und unter Aufbrausen Stickstoff sich entwickelt. Verdünnte Säuren bewirken dieselbe Zersetzung.

Einstweilen habe ich nun seinen Silber- und Jodgehalt, auf obige Reaction gegründet, wie folgt bestimmt.

Die frisch bereitete Silberverbindung wurde in einem Fractionirkolben mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Von dem ausgeschiedenen Silberjodid habe ich das Jod durch Destillation getrennt, wobei die Joddämpfe in Jodkalilösung aufgefangen wurden. Im Destillate wurde dann das Jod mit $^1/_{10}$-Natriumthiosulfat titrirt, das Jodsilber aber nach Gewicht bestimmt.

In einem Versuche waren z. B. die Daten folgende: Im Destillate wurden zum Titriren des Jods verbraucht:

35.5 ccm $^1/_{10}$-Natriumthiosulfat.

Dies entspricht: $35.5 \times 0.127 = 0.4508$ g J
Das Gewicht vom AgJ 0.8322 g
Dieses enthält . . . . . 0.4496 » J
und . . . . . 0.3826 » Ag
Das Jod ist also zusammen . . 0.9004 ».

In einem anderen Falle verbrauchte ich:

29.9 ccm $^1/_{10}$-Natriumthiosulfat.

Dieses entspricht: $29.9 \times 0.127 = 0.3797$ g J
Das Gewicht von AgJ 0.7051 g
Dieses enthält . . . . . 0.3809 » J
und . . . . . 0.3241 » Ag
Das gesammte Jod ist also . . 0.7606 ».

Wenn man nun die gefundenen Zahlenwerthe durch die entsprechenden Atomgewichte dividirt, findet man, dass das Atomverhältniss zwischen Silber und Jod in allen zwei Fällen ist:

$$Ag : J = 1 : 2,$$

dass also in dem Körper auf ein Atom Silber zwei Atome Jod entfallen.

Da die Resultate bei sämmtlichen Versuchen dieselben waren, musste ich annehmen, dass ich mit einem einheitlichen Körper zu thun hatte.

Es war nun mein Bestreben, eine Methode zu suchen, mit Hülfe deren alle Bestandtheile des Körpers in einem Versuche festzustellen wären, denn die Analyse konnte ja nicht mit abgewogenen Mengen durchgeführt werden, daher natürlich die Resultate auch nicht in Procenten ausdrückbar sind. Die Bestandtheile aber, welche in Grammen aus verschiedenen Mengen des Versuchsmaterials bestimmt wurden, konnten naturgemäss mit einander nicht verglichen werden.

Um die Menge des Silbers, Jods und Stickstoffs zu bestimmen, könnte man zwar die schon früher erwähnte Reaction benutzen; man müsste nämlich ausser dem Silber und Jod noch den Stickstoff eudiometrisch messen. Diese Methode habe ich deshalb nicht gewählt, weil bei der Zersetzung mit Säuren ein kleiner Theil des Stickstoffs immer als Ammoniumsalz in Lösung geht. Den Stickstoff aus dieser zu bestimmen, ist — in Folge seiner kleinen Menge — nicht ganz sicher und würde die Methode auch sehr langwierig machen.

Sehr gut kann man zur Bestimmung der drei erwähnten Bestandtheile die Reaction benutzen, welche in alkalischer Flüssigkeit bei der Reduction eintritt.

Als ich nämlich den silberhaltigen Körper, welcher in Wasser suspendirt war, mit Natriumamalgam reducirte, schied sich metallisches Silber ab, das Jod blieb als Natriumjodid in Lösung und der Stickstoff entwich beim Kochen als Ammoniak. Um die Analyse durch die Bildung von Silberamalgam nicht verwickelt zu machen, benutzte ich nun später bei meinen Versuchen statt Natriumamalgam Aluminiumspäne zur Reduction.

Das Verfahren war folgendes:

In einem Fractionirkolben versetzte ich Jodstickstoff mit überschüssigem ammoniakalischem Silbernitrat. Nach einer Viertelstunde, in welcher Zeit der Kolben öfters umgeschwenkt wurde, goss ich die Lösung vom Niederschlage ab und wusch den Niederschlag durch Decantation mit eiskaltem Wasser so lange aus, bis das überschüssige Silbernitrat völlig entfernt war. Hierauf warf ich zum Niederschlage in dem Kolben soviel Aluminiumspäne, als zur Reduction des Silbers sicher genug waren. Dann füllte ich den Kolben bis zu Dreiviertel seines Inhalts mit Wasser und verband ihn mit einem Liebig'schen Kühler, welcher mit einer Vorlage ausgerüstet war. Die Vorlage enthielt eine abgemessene Menge titrirter Salzsäure. In den so vorbereiteten Kolben warf ich nun Stücke von Natriumhydroxyd und verstopfte seinen Hals mit einem gut schliessenden Kork. Bei solchem Vorgange konnte kein Ammoniakverlust eintreten.

Sobald die Gasentwickelung aufgehört hatte, destillirte ich von der Flüssigkeit $^2/_3$ ab. In der Vorlage wurde dann der Ueberschuss von Salzsäure mit $^1/_{10}$-Kalilauge zurücktitrirt.

Von dem Silber, welches sich in dem Kolben befand, wurde die Flüssigkeit durch Filtration getrennt und das Jod aus der Lösung mit Silbernitrat ausgeschieden, um es als Jodsilber zu bestimmen.

Das Silber konnte nicht als solches gewogen werden, da das Aluminium immer Metalle enthält (Eisen, Mangan etc.), die in Lauge unlöslich sind und so das Gewicht des Silbers vermehrt hätten. Ich löste nun das Silber, Eisen etc. vom Filter mit Salpetersäure und bestimmte das Silber in der Lösung als Chlorsilber.

In einem Falle waren die Resultate der Analyse folgende:

In der Vorlage war zur Bindung des Ammoniaks 50 ccm $^1/_{10}$ HCl
zur Rückmessung des Salzsäure-Ueberschusses
wurden verbraucht . . . . . 11.4 » $^1/_{10}$ HCl
bleibt zur Bindung von Ammoniak . . . . . 38.6 ccm $^1/_{10}$ HCl

Diesem entspricht: $\frac{38.6 \times 0.0014}{14} = 0.00386$ Atome Stickstoff.

Das Gewicht von AgJ war 1.8520 g.

Diesem entspricht: $\frac{1.8520 \times 126.5}{234.2 \times 126.5} = 0.007907$ Atome Jod.

Das Gewicht von AgCl war 0.5648 g, was

$$\frac{0.5648 \times 107.7}{143.1 \times 107.7} = 0.003947 \text{ Atomen Silber}$$

entspricht.

In einem anderen Falle waren die Resultate folgende[1]):

Zur Bindung des Ammoniaks war in der Vorlage 30 ccm $^1/_{10}$ HCl
zur Rückmessung des Salzsäure-Ueberschusses
wurden verbraucht . . . . . 13.7 » $^1/_{10}$ HCl
bleibt zur Bindung des Ammoniaks . . . . . 16.3 ccm $^1/_{10}$ HCl

Diesem entspricht: $\frac{16.3 \times 0.0014}{14} \times 100 = 1.63$ Atome Stickstoff.

Das Gewicht vom AgJ war 0.8068 g, was

$$\frac{0.8068 \times 126.5}{234.2 \times 126.5} \times 1000 = 3.44 \text{ Atomen Jod}$$

entspricht.

Das Gewicht vom AgCl war 0.2403 g.

Diesem entspricht: $\frac{0.2403 \times 107.7}{143.1 \times 107.7} \times 1000 = 1.66$ Atome Silber.

Aus den Zahlenwerthen des Versuches kann man leicht ersehen, dass in der silberhaltigen Verbindung die gesuchten Bestandtheile in dem Verhältnisse stehen:

$$Ag : N : J = 1 : 1 : 2.$$

Die nächstliegende Frage ist nun, wie ist die Verbindung constituirt? Nach vielen vergeblichen Versuchen, die Frage zu beantworten, fand ich endlich eine Reaction, welche die Constitution der Verbindung etwas erhellt. Es ist nämlich, wie wir aus Folgendem sehen werden, in der Verbindung das Silber durch andere Metalle ersetzbar.

Wenn man die Verbindung mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumcyanid behandelt, scheidet sich Silbercyanid ab, und man kann in der Lösung die entsprechende Kalium- resp. Natriumverbindung nachweisen.

---

[1]) In diesem Beispiele sind die Atomverhältnisszahlen mit 1000 multiplicirt, um die Zahlen übersichtlicher zu machen.

Diese Verbindung in festem Zustande zu bekommen, waren alle Bemühungen erfolglos. Wenn ich die Lösung auf dem Wasserbade oder auch im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur eindampfte, konnte ich in der trockenen Masse keine Spur mehr von der Verbindung nachweisen. Beim Eindampfen blieb ein Theil des Jods als Jodid zurück, ein anderer Theil dagegen schied sich als freies Jod aus.

Mit den Cyaniden der alkalischen Erdmetalle war ich auch nicht glücklicher. Die Cyanide der übrigen Metalle sind zur Ausführung dieser Reaction nicht geeignet, da sie alle unlöslich sind und man sie deshalb nicht mit der auch unlöslichen Silberverbindung in innige Berührung bringen kann. Unter solchen Umständen blieb nichts anderes übrig, als die aus den Cyaniden der Alkalimetalle bereiteten Verbindungen wieder in die Silberverbindung zurückzuverwandeln und dann diese der Analyse zu unterwerfen, denn wenn diese Verbindungen wirklich existiren, wie sie aus der Silberverbindung durch Wechselzersetzung entstanden, so müssen sie durch ammoniakalische Silberlösung wieder in die ursprüngliche Silberverbindung übergehen, wenn sie in der Lösung noch nicht zersetzt sind.

Demgemäss verfuhr ich nun so, dass ich die frisch bereitete Silberverbindung mit dem Cyanid desjenigen Metalles versetzte, dessen Jodstickstoffverbindung ich eben darstellen wollte. (Die Cyanide, ausgenommen das Cyankalium, wurden immer frisch bereitet.) Damit nach der Zersetzung in der Lösung kein Silbercyanid bleibe, welches bekanntlich in den Cyaniden der alkalischen Metalle löslich ist, verwendete ich immer nur soviel von den Cyaniden, dass das Jodstickstoffsilber im Ueberschusse war. Aus der vom Cyansilber abfiltrirten Flüssigkeit schied ich nun wieder mit ammoniakalischer Silberlösung die ursprüngliche Silberverbindung aus und bestimmte in dieser das Silber und Jod nach dem Verfahren, wie es schon früher angegeben wurde.

Die Resultate sind folgende:

		I. mit KCy	II. mit NaCy	III. mit $Ba(Cy)_2$
Gewogen:	AgJ	0.1756	0.1734	0.2459 g
»	AgCl	0.0545	0.0536	0.0743 »

Aus den Zahlenwerthen der Analyse, nach bekannter Weise berechnet, geht hervor, dass das Atomverhältniss der beiden Bestandtheile auch jetzt dasselbe ist, wie es ursprünglich war:

$$Ag : J = 1 : 2.$$

Auf das Gesagte gestützt, kann man also behaupten, dass die Silberverbindung mit den genannten Cyaniden eine Wechselwirkung einging, und kann also die Verbindungen des Jodstickstoffs mit Kalium, Natrium und Baryum als existirende betrachten.

Da aber das Silber in dem Silberoxydammoniak durch obengenannte Metalle — nach meinem Wissen — nicht ersetzbar ist, kann

das Silber in den Jodstickstoff nur so eintreten, dass es mit dem Wasserstoff in der Verbindung den Platz tauscht. Die Bildung des Jodstickstoffsilbers aus dem hypothetischem Silberhydroxyd und aus Jodstickstoff könnte man also durch die Gleichung erklären:

$$HNJ_2 + AgOH = AgNJ_2 + H_2O.$$

Aus der Kaliumverbindung versuchte ich auch die Bleiverbindung darzustellen. Mit Bleinitrat oder Bleiacetat in neutraler Lösung geht die Wechselwirkung wahrscheinlich vor sich, was ich aus der Thatsache folgerte, dass beim Versetzen der Lösung ein viel hellerer Niederschlag entstand, als das Bleijodid zu sein pflegt. Dieser Niederschlag nimmt beim Auswaschen eine blaue Farbe an, welche wieder heller und heller wird, und zuletzt verwandelt er sich in gewöhnliches gelbes Bleijodid. Hieraus ersieht man schon, dass, wenn auch die Bleiverbindung existirt, man sie wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht näher untersuchen kann. Beim Erwärmen scheidet sich auch in diesem Falle Jod aus und Bleijodid bleibt zurück.

Man könnte zwar auch in nassem Zustande, wie ich es mit der Silberverbindung gethan, die relativen Mengen der einzelnen Bestandtheile bestimmen, jedoch steht dieser Bestimmung im Wege, dass die Kaliumverbindung nur in Lösung zu bekommen ist; in der Lösung ist aber stets von der Zersetzung der Metallcyanide herrührender Cyanwasserstoff vorhanden, welcher mit dem vorhandenen Blei unlösliches Cyanid giebt. Dieses ist nicht so einfach wie das Silbercyanid mit Ammoniak wegzuschaffen.

Wenn ich den Jodstickstoff selbst mit alkalischer Bleilösung zersetzte, bildete sich ebenfalls diese, ihre Farbe wechselnde Verbindung. Da aber die Reaction verhältnissmässig langsam war, zersetzte das überschüssige Kaliumhydroxyd auch das gebildete Jodstickstoffblei. Und so konnte ich auch bei diesem Versuche die Verbindung nicht in solchem Zustande bekommen, dass ich zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung hätte schreiten können.

Da die Existenz der Kaliumverbindung als bewiesen zu betrachten ist, so versteht man jetzt, warum sich nicht bei der Zersetzung des Jodstickstoffs mit Kalilauge das Jodid und Jodat streng in dem Verhältnisse bilden, wie es bei der Reaction zwischen Kaliumhydroxyd und Jod der Fall ist. In ersterem Falle bildet sich nämlich zuerst Jodstickstoffkalium, welches dann weitere Zersetzung erleidet, und erst das aus ihm ausgeschiedene Jod wirkt auf die Lauge so ein, dass Jodid und Jodat gebildet wird.

Um diese Behauptung zu bekräftigen, suchte ich den Jodstickstoff mit einer sehr verdünnten, kalten Kalilauge zu zersetzen. Bei diesem Versuche konnte man im Filtrate noch oft das Vorhandensein des Jodstickstoffkaliums durch Zusatz von ammoniakalischem Silbernitrat

constatiren, besonders wenn Jodstickstoff im Ueberschusse blieb. Leider war es nicht möglich, die Verbindung in zur Analyse genügender Menge zu bekommen.

Das Resultat meiner Versuche kann ich kurz in Folgendem zusammenfassen:

In dem Jodstickstoff kann der Wasserstoff durch Silber ersetzt werden. Die Verbindung kann nach den bisher gültigen Ansichten als Jodimid aufgefasst werden, in welchem der Wasserstoff durch Silber ersetzt ist.

Die chemische Zusammensetzung des Jodstickstoffsilbers ist also durch die Formel $AgNJ_2$ ausdrückbar.

Den chemischen Charakter des Jodstickstoffs kann man sich nun auf zweierlei Weise erklären. Der Umstand, dass in seiner Silberverbindung das Silber durch Kalium ersetzbar ist, beweist für sich allein noch nicht viel, denn es ist ja bekannt, dass die Metalle sowohl in den Laugen, wie auch in Salzen gegenseitig ersetzbar sind.

Wenn man aber in Betracht zieht, dass der Stickstoff mit Wasserstoff oder mit einem anderen positiven Radical stets laugenartige, mit Sauerstoff aber stets säureartige Verbindungen eingeht, so liegt die Vermuthung sehr nahe, dass es mit dem Jod, einem der energischsten negativen Elemente, auch eine Verbindung von Säurecharakter eingehe. Das Azoimid ist doch auch als eine Verbindung von Säurecharakter zu betrachten, in welcher der Stickstoff mit sich selbst, nämlich mit der Azogruppe, combinirt ist. Wirklich kann man zwischen dem Jodstickstoff und Azoimid eine Analogie ersehen: beide enthalten die zweiwerthige Gruppe HN und die stark negative zweiwerthige Azogruppe (N_2), respective die J_2-Gruppe.

Der Jodstickstoff von der Formel HNJ_2 steht also — aller Wahrscheinlichkeit nach — näher den Säuren als den Basen. Es ist jedoch auch in Betracht zu ziehen, dass zwischen den Säuren und Basen viele den Uebergang bildende Körper aufzunehmen sind, ebenso wie zwischen den Metallen und den negativen Elementen. Der Jodstickstoff HNJ_2 gehört vielleicht auch zu diesen.

Die Versuche habe ich in dem II. chemischen Institut der Königl. ungar. Universität zu Budapest ausgeführt.

370. Eugen Bamberger: Zur Frage der Valenz des Pyrrolstickstoffatoms.

(Eingegangen am 19. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Herren Ciamician und Zanetti[1]) theilen — veranlasst durch meine Erörterungen[2]) über den im Titel bezeichneten Gegenstand — im letzten Heft dieser Zeitschrift mit, dass die Pyrrolkörper schwach basische Eigenschaften besitzen, und glauben dadurch eine Thatsache constatirt zu haben, durch welche die Hypothese von der Pentavalenz des Pyrrolstickstoffatoms hinfällig wird. So sehr die Beobachtung dieser Forscher — wie jede neue Thatsache — zu begrüssen ist, so wenig Bedeutung besitzt sie für die vorliegende Streitfrage[3]). Ich habe niemals »als Charakter der vierwerthigen Imingruppe, ihre Unfähigkeit, Addenden aufzunehmen« hingestellt und darf Hrn. Ciamician wohl daran erinnern, dass die Betrachtungen über das Pyrrol seiner Zeit auch auf das Indol ausgedehnt wurden, von welchem doch lange bekannt ist, dass es schwach basische Eigenschaften besitzt[4]). Wenn dies jetzt auch für die Glieder der Pyrrolgruppe constatirt wird, so ist damit also der Frage nach den Functionen jener Imidgruppe durchaus kein neues Moment zugeführt.

Ebensowenig durch die Bemerkungen, welche Herr Ciamician der Mittheilung seiner Beobachtungen hinzufügt.

Er wiederholt die unbestreitbare Behauptung, dass viele Basen durch Wasser zerlegbare Salze bilden, ohne dass man darum ihr Stickstoffatom als fünfwerthig betrachte. Gewiss kann die geringe Basicität der Pyrrole auch auf anderen Ursachen beruhen, als auf der Tetravalenz der Imidgruppe; aber — ganz abgesehen von der Basicität, welche

[1]) Diese Berichte 26, 1711.

[2]) Diese Berichte 24, 1758. Ann. d. Chem. 273, 373.

[3]) Ich habe von Anfang an berücksichtigt, dass das Pyrrol eine schwache Base sein könne, so dass die Constatirung dieser Thatsache meine Erörterungen schon deswegen nicht berührt; p. 1758 meiner Arbeit (D. B. 24) heisst es »Pyrrol . . . vermag sich nicht mit Säuren (bei Gegenwart von viel Wasser) salzbildend zu vereinigen«. Die geringe Basicität des Pyrrols war es allerdings, welche mich zuerst zu der Hypothese vom fünfwerthigen Stickstoffatom veranlasste; ich hätte dieselbe aber nie vertreten, wenn ich nicht andere, triftigere Gründe gehabt hätte, welche von Hrn. Ciamician leider nicht berücksichtigt werden.

[4]) Den Erklärungsversuch für die Thatsache, dass das Indol trotz seines pentavalenten Stickstoffatoms Säuren aufnehmen kann (derselbe gilt natürlich auch für die Pyrrole) habe ich schon früher gegeben, vgl. D. B. 24, 1764 und Ann. d. Chem. 273, 377. In gleichem Sinne ist natürlich auch der Satz p. 267 meiner Annalenarbeit (Bd. 273) aufzufassen. Eine Substanz mit fünfwerthigem Stickstoffatom kann auch bei Annahme des centrischen Valenzsystems (dasselbe kann ja durch starke Säuren aufgehoben werden) basische Eigenschaften haben, aber jedenfalls nur schwach basische.

man völlig unberücksichtigt lassen könnte — bleiben doch die übrigen Argumente bestehen, die ich für meine Ansicht beigebracht habe.

Ich sagte wörtlich: »Von der fehlenden Additionsfähigkeit abgesehen — wie sollte man ohne jene Annahme das Sprunghafte der Charakteränderung verstehen, welches die erste Hydrirungsstufe des Pyrrols, nicht aber die zweite charakterisirt?

Auf diese Frage geht Herr Ciamician ebensowenig ein wie auf die übrigen Erwiderungen, welche ich seiner Kritik entgegensetzte. Mir ist daher sein Schlusssatz unbegreiflich: »Um die schwach basische Natur der Pyrrole zu erklären, braucht man also nicht zu einer neuen Hypothese zu greifen, welche überdies durch keine weitere Thatsache gestützt wird«.

Zürich, Juli 1893.

---

371. **C. Willgerodt: Ueber isomere Chlorjodoso- und Chlorjodobenzole, sowie über das *m*-Bromjodoso- und *m*-Bromjodobenzol und Derivate derselben.**

(Eingegangen am 17. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

I. Jodidchloride.

Die nachstehenden Jodidchloride wurden alle unter Kühlung auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt; um sie rein zu gewinnen, ist es angezeigt, die nach der ersten Chlorirung der Jodide gewonnenen Producte zu verreiben, mit Chloroform zu übergiessen und unter Umrühren zum zweiten Male zu chloriren. Geschieht dies nicht, so liefern die Jodidchloride beim Titriren meist zu wenig Chlor, weil sie Jodide enthalten.

Tabelle über einige Eigenschaften der Jodidchloride.

Verbindung	Farbe	Form	Zersetzungspunkt
o-$ClC_6H_4JCl_2$	hellgelb	kryst. Pulver	95—98°
m-$ClC_6H_4JCl_2$	hellgelb	lange Nadeln	100°
p-$ClC_6H_4JCl_2$	hellgelb	Nadeln	116—117°
m-$BrC_6H_4JCl_2$	hellgelb	kleine Nädelchen	104°

Beim Titriren des *m*-Chlorphenyljodidchlorides wurden 21.9 statt 22.99 pCt. Chlor gefunden; ein *p*-Chlorphenyljodidchlorid, erhalten durch einmaliges Chloriren von *p*-Chlorjodbenzol und Auswaschen des entstandenen Niederschlages mit Chloroform, lieferte beim Titriren

22.5 pCt. Chlor; nachdem dasselbe zum zweiten Male chlorirt worden war, wurden dagegen 23 pCt. statt 22.99 pCt. Chlor gefunden. Die Titration des *m*-Bromphenyljodidchlorides ergab 19.85 statt 20.05 pCt. Chlor.

II. Jodosobasen.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Jodosoverbindungen wurden aus ihren Jodidchloriden durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge gewonnen; sie stimmen fast vollkommen überein in Farbe, Form und Löslichkeit. Hinsichtlich der Zersetzlichkeit unterscheidet sich die *o*-Chlorverbindung von den übrigen dadurch, dass sie bei 83—85° explodirt.

Verbindung	Farbe	Form	Umsetzung
o-ClC_6H_4JO	hellgelb	amorph	Explpkt. 83—85°
m-ClC_6H_4JO			Die Umsetzung vollzog sich bei 85° im Trockenschrank ohne Explosion
p-ClC_6H_4JO			
m-BrC_6H_4JO			

Alle vorstehenden Verbindungen wurden in Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol, Alkohol, zum Theil auch in Aceton zu lösen gesucht; es ist indessen keins dieser Lösungsmittel zum Umkrystallisiren der Jodosobasen brauchbar. Nur der Alkohol nimmt geringe Mengen derselben auf; beim Verdunsten desselben scheiden sich die Basen amorph aus.

Die Umsetzung ein und derselben Jodosoverbindung kann bei sehr verschiedenen Graden vollzogen werden; bei tiefen Temperaturen vollzieht sie sich langsam, bei höheren Wärmegraden rascher. — Wenngleich die Umsetzung obiger Halogenjodosobasen bei 85° im Trockenschranke vollzogen wurde, so ist es doch sicher, dass die Anfangsumsetzungstemperatur noch tiefer liegt; es ist langwierig, dieselbe aufzufinden, denn dies kann nur durch eine Reihe von Versuchen geschehen, die viel Zeit in Anspruch nimmt. — Ich bin jetzt damit beschäftigt, einige Jodosobasen eine längere Zeit je auf 30, 40, 50, 60° u. s. w. zu erwärmen und hoffe, auf diese Weise constatiren zu können, wann ihre Umsetzung beginnt. Für meine Versuche verwende ich vollständig reine Jodosoverbindungen. Den Anfang und den Grad ihrer Umsetzung ersehe ich nicht nur aus dem Farbwechsel der Verbindung, sondern auch aus der Menge der entstandenen Jodoverbindung, die hinterbleibt, sobald man die erwärmte Masse mit kaltem Eisessig behandelt.

Jodosobenzol und *p*-Jodosotoluol habe ich nun bereits 2 Monate bei der herrschenden Sommertemperatur offen an der Luft liegen ge-

lassen; das *p*-Jodosotoluol hat während dieser langen Zeit seine Farbe fast nicht geändert, das Jodosobenzol dagegen ist oberflächlich weiss geworden und ist somit theilweise in Jodobenzol übergegangen. Hat in diesem Falle das Licht nicht agirt, so vermag sich das Jodosobenzol — wenn auch äusserst langsam — schon bei 20° in Jodo- und Jodbenzol umzusetzen. — Von den Umsetzungstemperaturen der Jodosoverbinduugen sind ihre Zersetzungs- oder Explosionstemperaturen zu unterscheiden; entsprechen dieselben niederen Wärmegraden, wie z. B. beim *o*-Chlorjodosobenzol, so sind sie leicht aufzufinden; entsprechen sie dagegen höheren Wärmegraden, so sind sie schwieriger festzustellen und zwar vorzüglich dann, wenn die Umsetzung bereits vor der Explosion begonnen hat. — Um den Explosionspunkt beständigerer Jodosoverbindungen aufzufinden, stelle ich das mit der Verbindung beschickte Schmelzpunktröhrchen in ein auf eine bestimmte Temperatur erhitztes Bad. Derartige Versuche habe ich zunächst ausgeführt mit dem *m*-Chlorjodosobenzol und habe gefunden, dass dasselbe weder bei 100, 125, 150 noch bei 175° explodirt, wenn man das Röhrchen in das wärmeführende Bad einstellt. Bei 175° geht das *m*-Chlorjodosobenzol sehr rasch in *m*-Chlorjodo- und -Jodbenzol über, wovon ersteres beim weiteren Erhitzen des Bades bei 213° mit schwachem Knall explodirt. Die Herabstimmung der Explosionspunkte der Jodoverbindungen beim Erhitzen der ihnen zu Grunde liegenden Jodosobasen rührt von Verunreinigungen und zwar sehr wahrscheinlich nicht nur von den sich bildenden Jodiden, sondern auch von der Wirkung der in geringer Menge auftretenden Jodsäure her. — Durch vorstehende Experimente wird bewiesen, dass nicht alle Jodosoverbindungen Zersetzungs- resp. Explosionspunkte, wohl aber eine verschiedene Umsetzungstemperatur aufzuweisen haben.

Beim Titriren des *m*-Chlorjodosobenzols wurden 6.38 statt 6.28 pCt., beim Titriren der isomeren Paraverbindung 6.27 statt 6.28 pCt. und beim Titriren des *m*-Bromjodosobenzols 5.36 statt 5.35 pCt. Sauerstoff gefunden.

III. Essigsaure Jodosoverbindungen.

Die Acetate der nachfolgenden Tabelle wurden durch Lösung der entsprechenden Jodosoverbindungen in Eisessig dargestellt.

Verbindnng	Farbe	Form	Schmelzpunkt
o-Cl $C_6H_4J(C_2H_3O_2)_2$.	farblos oder weiss	Säulen, dicke Blättchen oder wollausgebildete Krystalle	140°
m-Cl			154—155°
p-Cl			kein
m-Br			163—164°

Beim Titriren des *m*-Chlorphenyljodacetats wurden 4.6 statt 4.49 pCt., beim Titriren der isomeren *p*-Verbindung 4.89 statt 4.49 pCt. und beim Titriren des *m*-Bromphenyljodacetats wurden 4.04 statt 3.99 pCt. Sauerstoff gefunden.

Von den Eigenschaften der Acetate ist noch bemerkenswerth, dass dieselben, wenn sie eine längere Zeit im Trockenschranke auf 85° erhitzt werden, über die Jodoso- in die Jodoverbindungen umgewandelt werden. — Das *p*-Chlorphenyljodacetat zersetzt sich nach vorhergehender Umsetzung unter Aufbrausen zwischen 185—190°.

IV. Chromsaure Jodosoverbindungen.

Die in obiger Tabelle verzeichneten Halogenjodosobasen liefern allesammt auf dem von mir bekannt gegebenen Wege gelbe bis orangefarbige Chromate, die ich später genauer untersuchen werde.

V. Jodoverbindungen.

Die *m*- und *p*-Halogenjodobenzole wurden alle auf zweifache Weise, nämlich nach den beiden von mir früher schon bekannt gegebenen Methoden dargestellt: Nach der ersten Methode wurden die entsprechenden Jodosobasen bei 85°, ausgebreitet auf Uhrgläsern oder auch auf Papier, im Trockenschranke so lange erwärmt, bis sie weiss geworden waren; nach der zweiten Methode der Darstellung der Jodoverbindungen wurden ihre Muttersubstanzen mit Wasser gekocht. In der nachfolgenden Tabelle sind einige der Haupteigenschaften der Jodoverbindungen verzeichnet:

Verbindung	Farbe	Form	Explosionspunkt
o-$ClC_6H_4JO_2$	farblos, weiss	6seitige Tafelchen aus Eisessig und Alkohol; Nädelchen aus Wasser	203°
m-Cl			233°
p-Cl			243°
m-Br			230°

Beim Titriren des *m*-Chlorjodobenzols wurden 11.83 statt 11.83 pCt. beim Titriren der isomeren Paraverbindung 11.8 statt 11.83 pCt., und beim Titriren des *m*-Bromjodobenzols wurden 10.74 statt 10.74 pCt. Sauerstoff gefunden.

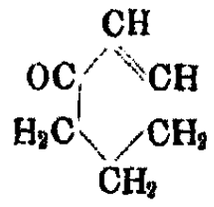
Alle diese Jodoverbindungen lösen sich schwer in Eisessig, Wasser und Alkohol, lassen sich aber daraus umkrystallisiren.

Freiburg, den 16. Juli 1893.

372. E. Knoevenagel: Ueber eine Synthese von Phenolen mittels Acetessigester.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

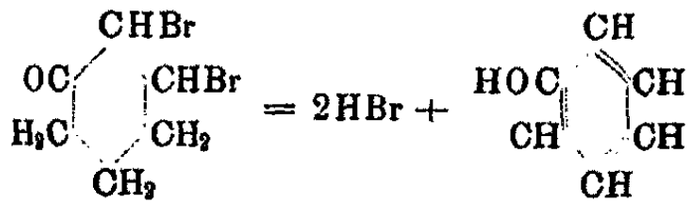
Vor Kurzem berichtete ich über Condensationen von Acetessigester mit Aldehyden[1]), bei denen Körper entstanden, welchen der Kekulé'sche Campherring:



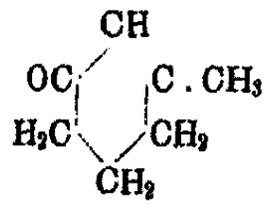
zu Grunde liegt.

Mit der näheren Untersuchung dieser Körper beschäftigt, liess ich Brom auf dieselben einwirken und fand dabei, dass sie in der Kälte zwei Atome Brom glatt addiren und sehr unbeständige Dibromadditionsproducte liefern, wie dies bereits Hagemann beim 3-Methyl-Δ_2-keto-*R*-hexen[2]) beobachtete.

Diese Dibromadditionsproducte zeigen nun beim längeren Stehenlassen in der Kälte, oder noch besser beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein auffallendes Verhalten: Sie gehen unter starker Bromwasserstoffentwicklung in Phenole über, deren Entstehung aus den Dibromiden durch folgende Gleichung verdeutlicht wird:

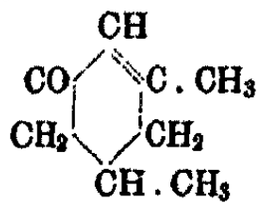


Auf diese Weise gelang es, aus dem 3-Methyl-Δ_2-keto-*R*-hexen:



m-Kresol vom Siedepunkte 201—202° darzustellen, welches beim Behandeln mit überschüssigem Brom in das charakteristische Tribrom-*m*-kresol vom Schmelzpunkt 81—82° überging.

Aus dem 3,5-Dimethyl-Δ_2-keto-*R*-hexen:



[1]) Diese Berichte 26, 1085. [2]) Diese Berichte 26, 384.

entstand mit derselben Leichtigkeit *s*-Xylenol vom Siedepunkte 220—221° und Schmelzpunkte 64°, aus welchem durch Brom das Tribrom-*s*-xylenol von 165° Schmelzpunkt erhalten wurde.

Die Einwirkung von Brom auf die Keto-*R*-hexene ist besonders geeignet, die bisherige Ansicht über ihre Constitution zu befestigen. Als Ketone wurden diese Körper früher schon von Hagemann und auch von mir durch ihr Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin charakterisirt; ihre ungesättigte und ihre ringförmige Natur ist am besten durch das beschriebene Verhalten gegen Brom erwiesen.

Die Umsetzungen, welche diese Keto-*R*-hexene durch Brom erleiden, erinnern an die Einwirkung von Jod auf Campher, wobei das dem Campher entsprechende Phenol, das Carvacrol, sich bildet.

Ich hoffe bald unter Anderem auch darüber berichten zu können, wie sich Brom gegen ein Isomeres des Camphers, das von mir dargestellte 3-Methyl-5-isopropyl-Δ_2-keto-*R*-hexen[1]) verhält.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

373. Heinrich Biltz: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Einwirkung von Chloral auf Benzol scheint je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Resultaten zu führen. Alph. Combes[2]) erhielt auf Zusatz von Aluminiumchlorid zu einem Gemisch von Chloral mit viel Benzol eine Verbindung eines Moleküls Phenyldichloracetaldehyd mit einem Molekül Salzsäure als ölige Flüssigkeit, die sich im Vacuum unzersetzt destilliren liess[3]). Eine Wiederholung der Versuche, bei der ich durch Hrn. Rottmann unterstützt worden bin, ergab in der That bei der Fractionirung ein dickes, schwach gelbliches Oel, das bei einem Druck von 12 mm bei 160—165° siedete. Die Analyse, die bei der Schwerverbrennlichkeit der Substanz grosse Schwierigkeiten machte, ergab Werthe, die auf die Combes'sche Formel deuteten. Da sich bei der Reaction jedoch be-

[1]) Diese Berichte 26, 1085.

[2]) A. Combes, Compt. rend. 98, 678.

[3]) Der bei weiterer Behandlung des hieraus isolirten Phenyldichloracetaldehyds mit Benzol und Aluminiumchlorid erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 205° ist höchst wahrscheinlich nicht Triphenyläthan sondern Tetraphenyläthan: einmal sind keine Reactionen des Körpers, die für ein Triphenyläthan sprechen, angegeben, es spricht der hohe Schmelzpunkt dagegen, dass das nächst höhere Homologe des Triphenylmethan vorliegt, und schliesslich entsteht, wie die folgenden Zeilen zeigen, Tetraphenyläthan leicht aus Chloral und Benzol.

trächtliche Mengen von öligen, nicht durch Fractionirung trennbaren Nebenproducten, die auch von der Fraction 160—165° nicht ganz zu entfernen waren, bildeten, wurde die Einwirkung von Chloral auf Benzol unter anderen Bedingungen studirt.

Nicht viel besser waren die Resultate, als eine Lösung von Chloral in Benzol zu dem Gemisch von Aluminiumchlorid mit der Hauptmenge Benzol tropfte. Aus dem durch Destillation vom Benzol befreiten Reactionsproduct krystallisirte etwas Tetraphenyläthan. Aus den Fractionsproducten der hiervon abgesaugten Mutterlauge konnte etwas Triphenylmethan gewonnen und durch Schmelzpunkt, Analyse und Fuchsinprobe identificirt werden.

Als günstigste Reactionsbedingungen wurden nach vielen, zum grossen Theil vergeblichen Versuchen die folgenden erkannt. In ein Gemisch von 1000 g Benzol, 300 g Schwefelkohlenstoff, 60 g Chloral, welches auf etwa 60° C. erwärmt ist, werden 60 g reines, aus Aluminium bereitetes, fein gepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen von je 3—5 g nach und nach eingetragen. Hierbei tritt zunächst Rothfärbung auf, die jedoch zuerst beim Umschütteln verschwindet, später aber bleibt; bald geht die Farbe in Braunroth und Braun über. Die Operation wird im offenen Kolben auf dem Hofe vorgenommen. Nach etwa 15—20 Minuten ist ein Drittel des Aluminiumchlorids eingetragen; nun wird der Kolben $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss mässig erwärmt, wobei starke Salzsäureentwicklung auftritt. Jetzt wird wieder ein Drittel des Aluminiumchlorids portionsweise eingetragen und so fortgefahren, bis alles Aluminiumchlorid hinzugesetzt ist; dies dauert etwa eine Stunde. Schliesslich wird eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Die dunkelbraune Masse wird nach dem Abkühlen im Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen Wasser durchgeschüttelt, wobei sich die Farbe in Gelbbraun aufhellt, es werden die Schichten getrennt, die benzolige Lösung getrocknet und auf dem Wasserbad auf etwa 100—130 ccm eingeengt. Das abdestillirende Benzol-Schwefelkohlenstoffgemisch kann durch zweimalige Fractionirung einigermaassen getrennt und zu weiteren Versuchen verwandt werden.

Beim Stehen über Nacht scheiden sich aus der Lösung etwa 15 g prächtiger, wohlausgebildeter, gelblicher Krystalle, die im Wesentlichen aus Tetraphenyläthan[1]) bestehen. Die Mutterlauge wird aus einer

[1]) Das Auftreten von Tetraphenyläthan bei der Einwirkung von Chloral auf Benzol scheint der neuesten Auflage des Beilstein'schen Handbuches zufolge (pg. 929) auch anderweitig beobachtet zu sein, doch war es mir nicht möglich, die betreffende Originalabhandlung zu finden. Da in der im Handbuch erwähnten Arbeit eine Reihe von Nebenproducten angeführt sind, die ich nicht habe finden können, die von mir gefundenen aber nicht beobachtet sind, so müssen die Versuchsbedingungen verschiedene sein.

Retorte fractionirt, wobei namentlich zu Anfang eine starke Salzsäureentwicklung sich bemerkbar macht. Hierbei fängt man zwischen 200 und 340° uncorr. wesentlich einen Körper vom Schmelzpunkt 80° (Diphenyldichloräthylen) und zwischen 340 und 355° wesentlich einen Körper vom Schmelzpunkt 136° (Triphenylvinylalkohol) auf. Aus den um 400° siedenden letzten Destillationsproducten kann ein wenig einer Substanz vom Schmelzpunkt 232—233° gewonnen werden. Die von diesen auskrystallisirenden Substanzen abgesogenen Mutterlaugen wogen etwa 15 g bei jedem Versuch; aus ihnen konnte ausser etwas Diphenyldichloräthylen durch fractionirte Destillation bisher kein einheitliches Product gewonnen werden. Nach Entfernung des Diphenyldichloräthylens sind sie chlorfrei.

Tetraphenyläthan, Schmp. 207.5°.

Das Tetraphenyläthan krystallisirt aus dem eingeengten Reactionsproduct in grossen, gelblichen, benzolhaltigen Krystallen, die durch Absaugen und Auswaschen mit Benzol von der Mutterlauge getrennt werden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol, Destillation in nicht zu grossen Portionen und Krystallisiren aus Eisessig erhält man ein farbloses reines Präparat vom Schmelzpunkt 207.5° uncorr. Aus der beim Umkrystallisiren erhaltenen benzoligen Mutterlauge schiessen beim starken Einengen niedriger schmelzende Antheile an, aus denen sich durch geeignetes Umkrystallisiren einige Gramm Triphenylmethan, das durch sein Aeusseres, Schmelzpunkt, Analyse, Benzolverbindung, Fuchsinreaction erkannt wurde, isoliren liessen. In einigen Fällen kamen auch höher schmelzende Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in schönen, stark lichtbrechenden, monoklinen Krystallen mit Pinakoïd, Prisma und Domenflächen, geringem Auslöschungswinkel und stumpfem Bisectrixaustritt auf der Hauptquerfläche [D] erhalten werden können. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 220° uncorr. Die Analyse ergab 94.33 pCt. C und 5.93 pCt. H. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes ist noch nicht erkannt worden.

Der Körper vom Schmelzpunkt 207.5° krystallisirt aus Eisessig in langen farblosen Nadeln, die sich im polarisirten Licht als rhombisch erweisen, mit Achsenaustritt auf einem Pinakoïd. Andeutung prismatischer Spaltbarkeit. Absonderung senkrecht der Längsachse, wahrscheinlich pinakoïdal. Beobachtete Formen: Prisma, Pinakoïd, und flaches Doma. Hoher Brechungscoëfficient [D].

Die Analyse ergab 93.28 und 93.19 pCt. C, 6.65 und 6.40 pCt. H, während für Tetraphenyläthan 93.41 pCt. C und 6.59 pCt. H berechnet sind. Der Siedepunkt wurde mit Hülfe eines unter Stickstoffdruck gefüllten Thermometers bei 358—362° C. uncorr. gefunden. Da

Anthrachinon vom Siedepunkt 383[1]) unter den gleichen Bedingungen bei 362° siedete, so liegt der corrigirte Siedepunkt des Tetraphenyläthan bei 379—383° C. Tetraphenyläthan krystallisirt mit einem Molekül Krystallbenzol. Ein nach beschriebener Methode aus Chloral gewonnenes Präparat dieser Krystallbenzolverbindung wurde von Hrn. Prof. Cohen krystallographisch optisch untersucht und mit einer nach der Anschütz'schen[2]) Methode aus Stilbendibromid dargestellten Probe für identisch befunden. Beide zeigten in gleicher Weise eine schwache Auslöschung und besassen genau denselben charakteristischen Habitus. Die Oxydation wurde in essigsaurer Lösung mit Chromsäure vorgenommen und lieferte aus 0.4 g Tetraphenyläthan etwas mehr als 0.3 g Benzophenon, das an seinem Geruch und sonstigen Verhalten und dem Schmelzpunkt des daraus gewonnenen Phenylhydrazons 136° erkannt wurde. Hierdurch ist, wie Anschütz ausgeführt hat, bewiesen, dass die Benzolkerne im Tetraphenyläthan symmetrisch sich auf die beiden Aethankohlenstoffatome vertheilen. Die Untersuchung von Derivaten, über die später berichtet werden soll, bestätigte diese Ergebnisse.

Diphenyldichloräthylen, Schmp. 80°.

Die zwischen 200 und 340° übergehenden dickölligen, gelben oder gelbbräunlichen Destillationsproducte geben nach mehrtägigem Stehen in der Kälte schöne, theilweise sehr gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Hierbei schied sich zuerst ein wenig des bei 136° schmelzenden Körpers aus, und erst aus dem Filtrat erhält man am besten durch Einimpfen mit fertigen Krystallen Diphenyldichloräthylen in grossen, gut ausgebildeten Krystallen, welche durch ein nochmaliges Umkrystallisiren zu reinigen sind. Die Krystalle bestehen aus sehr flachen Tafeln, die aus zahlreichen über einander liegenden, optisch verschieden orientirten Lamellen sich zusammensetzen und in der Regel complicirte Achsenbilder liefern. In dünnen einheitlichen Blättchen liess sich das Achsenbild als zur geneigten Dispersion gehörig bestimmen [D]. Die Analyse ergab 28.41 pCt. Cl, 67.44 pCt. C und 4.17 pCt. H, während sich für Diphenyldichloräthylen 28.46 pCt. Cl, 67.52 pCt. C, 4.02 pCt. H berechnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 80° C. Hiernach ist nicht zu zweifeln, dass das aus Diphenyltrichloräthan von von Baeyer[4]) durch Kochen mit alkoholischem Kali, von Goldschmidt[5]) ebendaraus durch Destillation erhaltene Diphenyldichloräthylen,

[1]) Schweitzer, Ann. d. Chem 264, 195.
[2]) Anschütz, Ann. d. Chem. 235, 212.
[3]) Anschütz, Ann. d. Chem. 235, 225.
[4]) v. Baeyer, diese Berichte 6, 223.
[5]) G. Goldschmidt, diese Berichte 6, 987

$(C_6H_5)_2C:CCl_2$, vorliegt. Der Siedepunkt liegt bei 315° (uncorr.) bezw. 336° (corr.). Wird eine Probe mit concentrirter Schwefelsäure im Reagenzrohr stark erwärmt, so tritt eine interessante Farbenreaction auf. Die Masse färbt sich erst gelb, dann schön dunkelgrün, später durch Violett schwarz und schliesslich bleibt, nahe dem Siedepunkt der Schwefelsäure, ein mattes Braunroth. Es lässt sich leicht ein Brom- und Chloradditionsproduct darstellen, welche sich als identisch erwiesen mit den entsprechenden Derivaten eines nach von Baeyer's Vorschrift dargestellten Diphenyldichloräthylens.

Diphenyldichlordibromäthan, $(C_6H_5)_2BrC.CBrCl_2$.

Wird Diphenyldichloräthylen mit einem Ueberschuss von Brom gemischt und auf dem Wasserbad der Ueberschuss abgeraucht, so hinterbleibt genanntes Bromadditionsproduct, welches sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt: prächtige, doppeltbrechende Blättchen, seideglänzend, ohne Achsenaustritt auf der grossen Fläche [D]. Der Schmelzpunkt liegt bei 120—120.5° C. Die Analyse ergab 41.48 pCt. C und 2.48 pCt. H, während sich 41.15 pCt. C und 2.45 pCt. H berechnen. Diese Substanz zeigt eine hübsche Farbenreaction: wenn man einige Blättchen auf eine Lösung von wenig Kaliumchromat in concentrirter Schwefelsäure stäubt, so färben sich die Blättchen schwach rosa, die Farbe geht bald in ein prächtiges Fuchsinroth über und theilt sich auch der Schwefelsäure mit.

Diphenyltetrachloräthan, $(C_6H_5)_2ClC.CCl_3$.

In eine Lösung von Diphenyldichloräthylen in Chloroform wurde trockenes Chlor eingeleitet und nach ½stündigem Einleiten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterbleibt eine ölige Masse, die nach mehrtägigem Stehen aus Alkohol krystallisirt. Durch Einimpfen mit fertigen Krystallen kann man jederzeit schnell eine alkoholische Lösung zur Krystallisation veranlassen. Die Krystalle haben zwei verschiedene Ausbildungsformen: theils nadlig-prismatisch, theils tafelförmig nach einer Fläche (Pinakoïd). Die prismatischen Krystalle enden oben mit zwei domatischen Flächen; Krystallsystem asymmetrisch. Die Winkel zwischen den vorherrschenden Tetartoprismen 60° 21', Auslöschungsschiefe auf den Prismenflächen 53° resp. 40° gegen die Prismenkante. [D.] Der Schmp. liegt bei 85° C.

Analyse: Ber. Procente: Cl 44.30, C 52.57, H 3.13.
Gef. » » 44.07, » 52.91, » 3.10.

Ein Jodadditionsproduct konnte nicht dargestellt werden.

Die Bildung von Diphenyldichloräthylen erklärt sich offenbar in der Weise, dass sich zunächst unter Wasseraustritt zwei Phenylreste an den Chloralrest anlagern und sich Diphenyltrichloräthan bildet. Dieses wurde aber aus den öligen Reactionsproducten nicht

selbst gewonnen, sondern zerlegte sich bei der Destillation in Salzsäure und Diphenyldichloräthylen. Hierdurch erklärt sich die gerade zu Anfang der Destillation lebhafte Salzsäureentwickelung, die in den späteren Phasen ganz aufhört. Das Aluminiumchlorid spielt hierbei also wesentlich eine wasserabspaltende Rolle. Diese Reaction ist für das Verständniss der Tetraphenyläthanbildung von Bedeutung: es geht ein Theil des Chlorals unter Wasserabspaltung mit Benzol in Reaction, während zugleich noch Chlor durch Phenyl ersetzt wird und sich so vielleicht ein Tetraphenylmonochloräthan bildet, welches aber durch Nebenreactionen zu Tetraphenyläthan reducirt wird; ein fertiges Diphenyltrichloräthan reagirt mit Benzol nicht unter Tetraphenyläthanbildung. Auf jeden Fall ist die wasserabspaltende Wirkung des Aluminiumchlorids, die sich in der Bildung von Diphenyldichloräthylen zeigte, auch für die Bildung von Tetraphenyläthan von Einfluss.

Triphenylvinylalkohol (Schmp. 136°).

Der Körper vom Schmp. 136° findet sich nur in geringer Menge im Reactionsproduct. Um ihn zu gewinnen, krystallisirt man die über 340° siedenden Antheile des Reactionsproductes zusammen mit den zuerst auskrystallisirten, bei 120—135° schmelzenden Antheilen der niedriger siedenden Fraction zusammen aus Alkohol um. Es scheidet sich der neue Körper ziemlich rein aus, indem das Diphenyldichloräthylen nur schwer zum Krystallbilden zu veranlassen ist und ohne ein Einimpfen in der Mutterlauge bleibt. Durch ein zweites Umkrystallisiren erhält man den Körper chlorfrei und, falls bei der Destillation die höchstsiedenden Antheile zurückgehalten sind, auch rein; andernfalls enthält er noch etwas von dem Körper Schmp. 233°. Hiervon überzeugt man sich am einfachsten durch die Untersuchung der Krystalle im Polarisationsmikroskop: etwa vorhandene Krystalle der hochschmelzenden Verunreinigung würden in verschiedenfarbigen feinen Nädelchen den grösseren Krystallen des Körpers (Schmp. 136°) eingebettet sein. Um die Substanz von dieser Verunreinigung zu befreien, destillirt man sie noch einmal aus einer kleinen Retorte und lässt die höchstsiedenden Antheile zurück. Durch ein nochmaliges Umkrystallisiren erhält man den Körper alsdann vollkommen rein. Da aus den Producten eines Versuches nur etwa 1.4 g reines Präparat gewonnen werden können, ist es vortheilhaft, die Mutterlaugen von etwa 4 Versuchen vereinigt zu verarbeiten.

Der neue Körper krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden monoklinen Krystallen, tafelförmig durch Vorwalten eines Pinakoïd (Klinopinakoïd) und Prisma. Auf dem Pinakoïd Achsenaustritt. Starke Lichtbrechung. [D.] Der Schmp. liegt bei 136° uncorr. In Chloroform ist der Körper sehr leicht, leicht in Benzol, schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol löslich. Die Analyse ergab,

87.96 und 88.00 pCt. C, 6.00 und 5.81 pCt. H. Hieraus würde sich die Formel $C_{20}H_{16}O$, die 88.22 pCt. C und 5.88 pCt. H fordert, berechnen. Das Moleculargewicht wurde nach der ebullioskopischen Methode in Benzollösung bestimmt und sprach ebenfalls für die angegebene Formel: gef. 289 und 282 statt 272.

Die naheliegende Vermuthung, dass der gesuchte Triphenylacetaldehyd, $(C_6H_5)_3C.CHO$, vorläge, erwies sich als unwahrscheinlich, da nach den verschiedensten Methoden weder ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon gewonnen werden konnte. Auch konnte der Körper weder durch Behandeln mit ammoniakalischer Silberlösung noch anderen Oxydationsmitteln zu der wohlbekannten Triphenylessigsäure oxydirt werden. Widerlegt wurde diese Annahme durch das Resultat der Oxydation. Beim Schütteln mit einer stark alkalischen wässrigen Permanganatlösung wurde, wie eine quantitative Bestimmung ergab, etwa ein Drittel des Körpers zu Benzophenon und Benzoësäure, die zu gleichen Molekülen entstanden, oxydirt. Auch bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, die reichlicher und schneller als mit Kaliumpermanganat vor sich geht, wurde viel Benzophenon gefunden und durch Ueberführung in sein Phenylhydrazon vom Schmp. 136° nachgewiesen. Die bei der Oxydation auftretende Benzoësäure wurde aus Wasser umkrystallisirt, krystallographisch und optisch als mit Benzoësäurekrystallen identisch befunden; der Schmp. lag bei 120°, das Silbersalz zeigte einen Gehalt von 46.91 pCt. Silber statt 47.09 pCt. Silber. Hieraus geht hervor, dass die drei Phenylgruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen, dass das Skelett der Formel also

$$(C_6H_5)_2\dot{C}.\ddot{C}.C_6H_5$$

ist. Es wäre zum Nachweis der Constitution also nur noch der Platz eines Atomes Wasserstoff und eines Atomes Sauerstoff festzustellen.

Zu denselben Resultaten und zu weiterer Aufklärung führte das Verhalten des Substanz beim Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge, oder besser mit alkoholischem Natrium. 1 g des Körpers wurde mit einer Auflösung von 5 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sofort Gelbfärbung auftrat. Alsdann wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Beim Verdunsten des alkoholischen Destillates im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieben 0.46 g Diphenylmethan, welches schon an seinem Geruch leicht erkenntlich, durch die Ueberführung in Benzophenon und dessen Hydrazon nachgewiesen wurde. Der Rückstand von der Destillation wurde ausgeäthert, dann angesäuert und nochmals ausgeäthert. Die erste Aetherschicht gab 0.15 g halbfester Masse, die noch Spuren unveränderter Substanz zu enthalten schien, die zweite Aetherschicht gab 0.35 g Benzoësäure. Die Reactionsproducte sind also Benzoësäure und Diphenylmethan, die durch Addition von

Wasser aus dem Ausgangsmaterial entstanden sind. Dieser leichte Zerfall macht es wahrscheinlich, dass eine Doppelbindung vorliegt, dass der Körper also ein Triphenylvinylalkohol ist von der Formel $(C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5$.

$$(C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5 + O_2 = (C_6H_5)_2C:O + O:C(OH)C_6H_5$$
$$(C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5 + H_2O = (C_6H_5)_2CH_2 + O:C(OH)C_6H_6.$$

Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe konnte allerdings bisher noch nicht nachgewiesen werden: beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge trat keine Reaction ein; ebensowenig bildete sich beim Erwärmen der benzoligen Lösung mit Phenylcyanat weder bei 170° noch bei 200° ein Additionsproduct. Demnach wäre auch die isomere Formel eines phenylirten Desoxybenzoïns, $(C_6H_5)_2CH.CO.C_6H_5$ nicht ausgeschlossen, gegen die allerdings das Fehlen eines Oxims und Phenylhydrazons zunächst spricht, zumal diese Verbindung ihrer Constitution nach nicht in die Klasse derjenigen Ketone gehören würde, von denen keine Oxime [1]) zu erhalten sind.

Die Spaltung beim Kochen mit alkoholischem Kali ist ein Analogon der Säurespaltung des Acetessigesters.

Der nächste Verwandte meines Körpers ist der von Breuer und Zinke [2]) aufgefundene, von Claisen [3]) als Vinylverbindung erkannte Diphenylvinylalkohol, $(C_6H_5)_2C:C<^{H}_{OH}$, der bei der Oxydation Benzophenon, beim Kochen mit alkoholischem Kali Diphenylmethan giebt.

Die Bildung eines Triphenylvinylalkohols würde sich durch Ersatz zweier Chloratome des Chlorals durch Phenylgruppen, Salzsäureabspaltung und Anlagerung eines Benzolmoleküls an die Aldehydgruppe erklären:

$$CCl_3.CHO + 3C_6H_6 = 3HCl + (C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5.$$

Einige weitere Umsetzungen dieser interessanten Substanz, die ebenfalls für seine Auffassung als Triphenylvinylalkohol sprechen, sind schon ausgeführt worden und sollen nach Abschluss im Zusammenhang publicirt werden.

Der Körper (Schmp. 233°).

Die höchstsiedenden Antheile erstarren nach der Destillation sofort und werden nach dem Abpressen aus einem Gemisch von wenig Aether, worin sie sehr leicht löslich sind, und viel Alkohol krystallisirt. So erhält man den Körper in feinen seideglänzenden Nadeln, die parallel auslöschen, so dass sie rhombisch zu sein

[1]) Diese Berichte 23, 2772.
[2]) Breuer und Zinke, Ann. d. Chem. 189, 182.
[3]) L. Claisen, diese Berichte 25, 1781.

scheinen. Der Schmp. liegt bei 233°. Die Analyse ergab 94.21 pCt. und 94.28 pCt. C, 5.71 und 5.83 pCt. H.

Bei der Oxydation erhält man ein aus Alkohol in farblosen Krystallen anschiessendes Product vom Schmp. 166—167°, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst.

Der Kohlenwasserstoff findet sich bei der Chloral-Benzolreaction nur in ganz geringer Menge: aus den vereinigten Mutterlaugen von 4 Versuchen wurden etwa 0.4 g gewonnen. In etwas besserer Ausbeute entsteht er bei der Einwirkung von Diphenyltrichloräthan auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und soll im Anschluss an diese Reaction näher untersucht werden.

Ganz wesentlich bin ich bei diesen Versuchen durch die krystallographisch-optischen Untersuchungen der HHrn. Prof. Cohen und Prof. Deecke [D] unterstützt worden, wofür ich den Herren auch an dieser Stelle zu danken nicht unterlassen möchte.

Greifswald. Universitäts-Laboratorium.

---

374. Heinrich Biltz: Ueber die Aluminiumchloridsynthese.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Gattermann[1]) hat mit verschiedenen seiner Schüler unlängst eine Reihe von Versuchen publicirt, aus denen die Ueberlegenheit eines reinen, aus Aluminiummetall und Salzsäuregas bereiteten Aluminiumchlorids für die Friedel-Crafts'sche Synthese vor dem bisher verwandten »käuflichen« Präparat hervorgeht. Hieraufhin scheint sich das reine Präparat eingebürgert zu haben und wird voraussichtlich das bisher benutzte binnen Kurzem verdrängen, um so mehr, als es auch in verschiedenen chemischen Fabriken[2]) zu einem gegen das bisherige Präparat nur wenig erhöhten Preise käuflich zu haben ist.

Es scheint mir daher am Platze zu sein, auch auf gewisse Bedenken, die gegen die allgemeine Verwendung des reinen Aluminiumchlorids vorliegen, aufmerksam zu machen. Bei Verwendung desselben erhält man in einzelnen Fällen viel geringere Ausbeuten, als man mit dem bisher benutzten weniger reinen Präparat erzielte, ja

---

[1]) Diese Berichte 25, 3521.

[2]) C. A. F. Kahlbaum, 1 kg Mk. 28, während das bisher benutzte Präparat Mk. 15 kostete.

K. Richter, Freiburg i. B., 1 kg Mk. 20, zweimal sublimirt Mk. 25, von geringerer Qualität Mk. 15.

es können Versuche mit ihm vollkommen resultatlos verlaufen, die sonst gute Resultate geben.

Recht auffällig zeigt sich dieser schädliche Einfluss der reinen Substanz bei der Darstellung von Tetraphenyläthan aus Stilbendibromid und Benzol, wobei man den ausführlichen Anschütz'schen [1]) Angaben zufolge fast theoretische Ausbeute erhalten kann. Als ich jedoch reines, frisch aus Aluminium bereitetes Aluminiumchlorid verwandte, sank die Ausbeute an Tetraphenyläthan, die ich aus 7.5 g Stilbendibromid erhielt, auf 1.1 g, während etwa 7 g zu erwarten waren; in einem anderen Falle, bei dem ein aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogenes Präparat verwandt wurde, erhielt ich nur 0.2 g des Kohlenwasserstoffs. Offenbar leitet die aggressive Wirkung des reinen Aluminiumchlorids die Reaction in andere Bahnen und verhindert die Bildung des normalen Reactionsproductes [2]). In einigen Parallelversuchen wurde das alte käufliche Aluminiumchlorid, bei anderen ein durch 1—2stündiges Stehen an der Luft unter Wasseranziehung geschwächtes reines Präparat verwandt; in diesen Fällen wurde stets eine genügende Ausbeute von über 50 pCt. erzielt; die theoretische Ausbeute, die Anschütz erhielt, konnte ich nicht erreichen.

Als vortheilhaft erwies sich die Verwendung des reinen Aluminiumchlorids bei der Darstellung von Triphenylmethan nach der Vorschrift von Friedel und Crafts. Bisher gewann man bei Verarbeitung von 1000 g Benzol, 200 g Chloroform und 300 g Aluminiumchlorid etwa 150 g Triphenylmethan [3]). Die gleiche oder ein wenig bessere Ausbeute erhält man unter Anwendung des reinen Aluminiumchlorides nach folgender Vorschrift, die wohl zugleich die wohlfeilste Darstellungsmethode des Triphenylmethans ausmacht. Zu einem Gemisch der angegebenen Menge Chloroform und Benzol, welches mit Chlorcalciumstücken durch ein etwa 12stündiges Stehen getrocknet ist, werden 100 g Aluminiumchlorid in etwa acht Portionen binnen 30—40 Minuten eingetragen. Durch Umschütteln wird die Lösung des Aluminiumchlorids beschleunigt. Nach dem Eintragen der ersten Portionen wartet man, bis die Masse unter starker Erwärmung und lebhafter Salzsäureentwicklung in Reaction getreten ist, wobei es gut

[1]) Anschütz, Ann. d. Chem. 235, 207.

[2]) Schon Anschütz weist (Ann. d. Chem. 235, 303) gelegentlich der Untersuchung der zwischen Aethylidenchlorid oder -bromid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vor sich gehenden Reaction darauf hin, dass ein durch Sublimation im Salzsäurestrom gereinigtes Präparat ihm eine geringere Ausbeute gab als ein oxydhaltiges.

[3]) G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers. I. 190.

ist, durch directes Sonnenlicht oder schwaches Erwärmen die Umsetzung einzuleiten. Während dessen ist der Kolben mit einem Rückflusskühler und dieser mit einem Ableitungsrohr und Auffangvorrichtung für die entweichenden Gase und Dämpfe versehen. Nach Zusatz der angegebenen Menge Aluminiumchlorid lässt man die Mischung eine Stunde sieden, schüttelt nach dem Erkalten mit Wasser durch, wobei sich die dunkle benzolige Schicht hell grünlichbraun färbt, trocknet, destillirt das überschüssige Benzol ab und trennt in üblicher Weise durch eine Destillation des Rückstandes das gebildete Diphenylmethan vom Triphenylmethan und beide von einem nicht destillirenden Rückstand, und krystallisirt das Triphenylmethan aus Benzol um. Eine Vermehrung der Aluminiumchloridmenge verbessert die Ausbeute nicht, eine Verminderung giebt schlechtere Ausbeuten; das Gleiche ist der Fall, wenn das Gemisch länger als eine Stunde im Sieden erhalten wird, weil sich dabei Diphenylenphenylmethan vom Schmp. 145°, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CHC_6H_5$, bildet, dieses aber vom Triphenylmethan nur durch ein langwieriges Umkrystallisiren zu trennen ist.

Als praktische Regel würde sich für das Arbeiten mit Aluminiumchlorid aus diesen Versuchen ergeben, dass bei neuen Reactionen stets mehrere Versuche anzustellen sind und zwar einmal mit reinem Aluminiumchlorid und ferner mit einem käuflichen oder durch ein mehrstündiges Liegen an der Luft gemilderten Präparat.

Bei der Durchführung vorstehender Versuche bin ich von mehreren Praktikanten des Laboratoriums, den HHrn. Rottmann, Grimm und Wilde, unterstützt worden.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

375. Amé Pictet und E. Patry: Ueber Phenanthridon.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In einer vor einiger Zeit erschienenen Abhandlung von Pictet und Ankersmit über Phenanthridin [1]) wurde über eine Synthese dieser Base aus *o*-Diphenylcarbonsäure berichtet. Dieselbe beruht darauf, dass die Säure nitrirt wird, wobei ein Gemenge isomerer Nitroproducte entsteht, welches direct in alkalischer Lösung reducirt wird. Neben verschiedenen Amidosäuren, bildet sich dabei ein neutraler, in Alkalien und Säuren unlöslicher Körper, welcher über Zinkstaub destillirt glatt Phenanthridin liefert.

[1]) Ann. d. Chem. 266, 138.

Die Analyse dieses neutralen Körpers ergab Zahlen, welche für die Formel $C_{13}H_9NO$ gut passten:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO$.

Procente: C 80.00, H 4.62.

Gef. » » 79.82, » 4.72.

Es erschien also gerechtfertigt, denselben als ein Oxyphenanthridin folgender Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot \dot{C}OH \\ C_6H_4 \cdot \dot{N} \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_4 \cdot \dot{C}O \\ C_6H_4 \cdot \dot{N}H \end{matrix}$$

zu betrachten, welches durch Reduction und Wasserabspaltung aus der im rohen Gemische der Nitrosäuren enthaltenen *o*-Nitrophenyl-*o*-carbonsäure

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$$

entstanden war.

Da der Zweck der Arbeit blos derjenige war, das Phenanthridin aus einem Diphenylderivate synthetisch darzustellen, und so einen Beweis für seine Constitution zu bringen, so wurde das intermediär gebildete Oxyphenanthridin nicht weiter untersucht. Ausser den soeben angeführten Eigenschaften und Analyse wurde nur constatirt, dass der Körper aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt, die über 290° schmelzen. Später haben wir beobachtet, dass die Substanz sogar bei 340° noch fest bleibt.

Kurz nach der Publication der erwähnten Abhandlung wurde von Graebe und Wander im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung über die Einwirkung von Natriumhypobromid auf Diphenimid und Diphenaminsäure begonnen, welche demnächst in Liebig's Annalen erscheinen wird. Dieselben hatten sich die Aufgabe gestellt, entsprechend der Darstellung von Anthranilsäure aus Phtalsäure, in der Diphensäure eine Carboxylgruppe durch NH_2 zu ersetzen. Anstatt so zu der freien Amidodiphenylcarbonsäure

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$$

zu gelangen, erhielten sie aber direct einen um ein Molekül Wasser ärmeren Körper $C_{13}H_9NO$, den sie als das Keton

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdot \dot{C}O \\ C_6H_4 \cdot \dot{N}H \end{matrix}$$

ansehen, und als Phenanthridon bezeichnen.

Auffallender Weise erwies sich das Phenanthridon als nicht identisch mit dem auf ganz ähnliche Weise gewonnenen Oxyphenanthridin. Während letzteres bei 340° noch fest ist, schmilzt das Phenanthridon bei 293°. Sonst sind aber beide Verbindungen neutrale Körper, die in Säuren und Alkalien unlöslich sind und beim Glühen mit Zinkstaub dasselbe Phenanthridin liefern.

Um diese Verschiedenheit zu erklären, schien es wünschenswerth, vom Phenanthridin selbst ausgehend, ein sauerstoffhaltiges Derivat

desselben darzustellen, welches mit den beiden sich gegenüberstehenden Körpern verglichen werden konnte. In dieser Absicht haben wir das Studium der

Oxydation des Phenanthridins

wieder aufgenommen.

Schon Pictet und Aukersmit hatten constatirt, dass die Base dem Einflusse oxydirender Agentien ungemein energisch widersteht. Weder durch Chromsäure in essigsaurer Lösung, noch durch verdünnte Salpetersäure oder Kaliumpermanganat konnten sie ein fassbares Oxydationsproduct erhalten. Auch gab das Hydrophenanthridin, mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat behandelt, keinen dem Phenanthridon ähnlichen Körper, sondern nur Phenanthridin.

Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns aber vor Kurzem gelungen, ein Oxydationsverfahren zu finden, welches uns zum Ziel führte. Dasselbe beruht auf der Anwendung einer Chlorkalklösung bei Gegenwart eines Kobaltsalzes, wobei bekanntlich nascirender Sauerstoff gebildet wird.

Die Anwendung dieses Oxydationsmittels, welches unseres Wissens in der organischen Chemie noch nicht gebraucht worden ist, gedenken wir im nächsten Semester ausführlich zu untersuchen. Mit Hülfe desselben gelang die Oxydation des Phenanthridins folgendermaassen:

1 g fein gepulvertes Phenanthridin wird in einem geräumigen, zugleich mit Rückflusskühler und Scheidetrichter versehenen Kolben eingetragen, und mit 500 ccm einer Chlorkalklösung übergossen, welche durch Schütteln von 1 Th. Chlorkalk mit 5 Th. kaltem Wasser frisch bereitet worden ist. Das Gemisch wird über freier Flamme zum Sieden erhitzt und dann durch den Scheidetrichter tropfenweise eine 10 procentige Lösung von salpetersaurem Kobalt zugegeben. Jeder Tropfen bewirkt eine heftige Reaction unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung eines schwarzen Niederschlags von Kobalthydroxyd. Wenn der Zusatz der Kobaltlösung keine Reaction mehr hervorruft, wird noch eine Stunde gekocht, erkalten lassen und filtrirt. Auf dem Filter bleibt, mit dem Kobalthydroxyd gemengt, das unlösliche Oxydationsproduct des Phenanthridins. Dieselben werden durch Waschen mit warmem Alkohol oder besser durch Sublimation getrennt. Sollte etwas unverändertes Phenanthridin dem Oxydationsproducte beigemengt sein, so wird dieses erst dann durch verdünnte Salzsäure entfernt.

Wir haben auf diese Weise einen Körper erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_9NO$ entspricht:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO$.

Procente: C 80.00, H 4.62, N 7.18.

Gef. » » 79.82, » 4.46, » 7.41.

Dieser Körper ist identisch mit dem Phenanthridon von Graebe und Wander. Wie dieses, sublimirt es ausserordentlich leicht in langen farblosen Nadeln, die bei 293° (corr.) schmelzen. In Wasser, wässrigen Alkalien und verdünnten Säuren ist es unlöslich, löst sich dagegen leicht in warmem Alkohol. Am besten wird es aus warmem, verdünnten Alkohol umkrystallisirt, woraus es sich beim Erkalten in kleinen weissen Nadeln abscheidet. Seine Lösungen, zum Unterschied derjenigen des isomeren Acridons, zeigen keine Fluorescenz.

Da dem Phenanthridon unzweifelhaft, wie in der Abhandlung von Graebe und Wander bewiesen sein wird, die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_4 . CO \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ C_6H_4 . NH \end{matrix}$$

gehört, so muss für das Oxyphenanthridin von Pictet und Ankersmit eine andere Constitution gefunden werden. Es scheint wenig wahrscheinlich, dass diese hochschmelzende Substanz sich vom Phenanthridon dadurch unterscheiden soll, dass sie die hydroxylirte Modification

$$\begin{matrix} C_6H_4 . COH \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ C_6H_4 . N \end{matrix}$$

repräsentirt. Richtiger könnte man vielleicht annehmen dass das Oxyphenanthridin nicht die einfache Formel $C_{13}H_9NO$ besitzt, sondern eine aus zwei Molekülen Phenanthridon unter Verlust der zwei Imidwasserstoffatome entstandene Verbindung darstellt, was gleichfalls mit den Ergebnissen der Analyse und mit der Ueberführung in Phenanthridin durch Zinkstaub in Einklang zu bringen wäre. Man könnte es also als ein Analogon des Biacridonyls von Graebe und Lagodzinski[1]) ansehen. Leider stand uns kein Oxyphenanthridin mehr zur Verfügung um sein Moleculargewicht zu bestimmen; dieser Versuch soll aber später mit neuem Material ausgeführt werden.

Die Oxydation des Phenanthridins mittels Chlorkalk und Kobaltnitrat lässt, in Betreff der Ausbeute, noch zu wünschen übrig; wir haben ungefähr 30 pCt. der Theorie an Phenanthridon erhalten, hoffen aber durch Ausarbeitung des Verfahrens zu einer bessern Ausbeute zu gelangen.

Es sei hier noch kurz erwähnt, dass das Acridin, derselben Behandlung unterworfen, sich ebenfalls in Acridon verwandelt. Wie aus den Versuchen von Graebe und Lagodzinski (l. c.) hervorgeht, entsteht bei der Oxydation des Acridins durch Natriumdichromat und Eisessig nur sehr wenig Acridon. Viel bessere Resultate haben wir bei Anwendung von Chlorkalk und Kobaltnitrat erhalten. Das so gebildete Acridon war mit dem synthetischen vollkommen identisch.

[1]) Ann. d. Chem. 276, 52.

Alkylphenanthridone.

Durch die interessanten Untersuchungen von Decker ist gezeigt worden, dass die Ammoniumalkylhydroxyde der meisten Pyridin- und Chinolinbasen durch Oxydation leicht in *n*-Alkylpyridone resp. -chinolone übergehen; oft wird schon vom Luftsauerstoff eine partielle Umwandlung in diesem Sinne bewirkt; dieselbe erfolgt aber leicht und vollständig durch Behandlung mit Ferricyankalium und Alkali.

Die von Decker in der Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin- und Acridinreihe ausgeführten Versuche haben wir beim Phenanthridin wiederholt, und sind so, ganz übereinstimmend mit den früheren Resultaten, zu den *n*-Alkylphenanthridonen gelangt.

Methylphenanthridon. Wie bereits von Pictet und Ankersmit mitgetheilt, wird das Phenanthridinjodmethylat durch Alkalien, schon durch Ammoniak, zersetzt, unter Bildung des in Wasser unlöslichen, in Aether löslichen Methylhydroxyds. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, weissen Nadeln, die bei 109° schmelzen und sich, zum Unterschied vom Phenanthridin, in Mineralsäuren farblos lösen.

Das Phenanthridinmethylhydroxyd ist viel beständiger als die übrigen analogen Verbindungen derselben Körperklasse und oxydirt sich nur langsam an der Luft, so dass eine Analyse desselben ausgeführt werden konnte, die auf Formel $C_{13}H_9N \cdot CH_3 \cdot OH$ scharf stimmende Zahlen lieferte (l. c. S. 150).

Gegen alkalische Ferricyankaliumlösung verhält es sich aber ebenso wie die von Decker untersuchten Ammoniumbasen und wird dadurch leicht in *n*-Methylphenanthridon,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot CO \\ \quad\quad\quad\

Aethylphenanthridon. Das Phenanthridinjodäthylat, $C_{13}H_9N \cdot C_2H_5J$, entsteht durch kurzes Erwärmen der Base mit Jodäthyl im Einschlussrohr auf 100°. Aus warmem Alkohol wird es in Form kleiner, hellgelber Nadeln erhalten, die in kaltem Alkohol wenig, in Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 253° schmelzen. Seine wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Natronlauge einen voluminösen, weissen Niederschlag des Aethylhydroxyds. Durch Umkrystallisiren desselben aus verdünntem Alkohol haben wir es als ein krystallinisches Pulver erhalten, welches den Schmelzpunkt 95° zeigte und ähnliche Eigenschaften wie die entsprechende Methylverbindung besass. Es scheint aber gegen Luft weniger beständig zu sein, wenigstens ergab seine Verbrennung Resultate, welche zeigten, dass während des Trocknens eine partielle Oxydation zu Aethylphenanthridon schon stattgefunden hatte.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO$.

Procente: C 80.00, H 6.67.
Gef. » » 80.47, » 6.10.

Ber. für $C_{15}H_{13}NO$.

Procente: C 80.72, H 5.83.
Gef. » » 80.47, » 6.10.

Durch Behandlung mit alkalischer Ferricyankaliumlösung wird das Phenanthridinäthylhydroxyd glatt in *n*-Aethylphenanthridon übergeführt. Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln, welche bei 88° schmelzen, in Wasser, Mineralsäuren und Alkalien unlöslich sind und sich leicht in Alkohol und Aether ohne Fluorescenz lösen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO$.

Procente: C 80.72, H 5.83, N 6.28.
Gef. » » 80.85, » 5.74, » 6.55.

Benzylphenanthridon. Zur Darstellung dieses Derivates wurde Phenanthridin mit Benzylchlorid zwei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, das Product mit Wasser behandelt und durch Schütteln mit Aether von den unlöslichen Bestandtheilen befreit. Die so erhaltene, farblose, wässrige Lösung des Phenanthridinchlorbenzylats gab durch Zusatz von Natronlauge einen weissen Niederschlag des Hydroxyds. Dasselbe erwies sich aber als so leicht oxydirbar, dass auf eine Analyse verzichtet wurde. Es wurde sofort durch Ferricyankalium in das entsprechende Phenanthridon verwandelt. Dasselbe bildet kleine, weisse Blättchen, die bei 115° schmelzen und ähnliche Eigenschaften wie die Methyl- und Aethylderivate besitzen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}NO$.

Procente: C 84.21, H 5.26, N 4.91.
Gef. » » 84.09, » 5.51, » 5.16.

Wie von Graebe und Wander gefunden worden ist, lassen sich die drei zuletzt beschriebenen Körper auch durch Behandlung der Kaliumverbindung des Phenanthridons mit den Chlorüren oder Jodüren der entsprechenden Alkoholradicalen darstellen, was ihre Constitution als Stickstoffalkylphenanthridone ausser Zweifel stellt.

Genf, Universitätslaboratorium.

376. Zd. H. Skraup und F. Konek von Norwall: Ueber neue Isomere der Jodäthylverbindungen von Chinaalkaloïden.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 24. Juli)

Ganz allgemein wird angenommen, dass die Chinaalkaloïde ein tertiär gebundenes Stickstoffatom enthalten. Ob das zweite Stickstoffatom secundär oder tertiär ist, blieb bisher jedoch zweifelhaft. Dieser Gegenstand ist mehrfach, so von Claus und dem Einen von uns, erörtert, ein einwandfreier Beweis aber bisher nicht geliefert worden. Ein solcher ist auch nur zu erbringen, wenn es z. B. beim Cinchonin gelingt, die Einwirkung eines Halogenalkyls so zu richten, dass dieses ausschliesslich mit jenem Stickstoffatom in Reaction tritt, welches intact bleibt, wenn die schon bekannten Halogenalkyladditionsproducte entstehen, deren quaternäre Natur gesichert ist. Je nachdem die neue Verbindung quaternär oder Salz einer Ammoniakbase ist, ergiebt sich dann die Natur des zweiten Stickstoffatoms.

Die Gewinnung solcher Isomeren der bekannten Halogenalkylverbindungen ist theoretisch unter der Voraussetzung sehr einfach, dass in den sogenannten neutralen, richtiger basischen Salzen der Chinaalkaloïde, z. B. des Cinchonins, die Säure an dieselbe stickstoffhaltige Gruppe getreten ist, wie beispielsweise das Jodäthyl in dem schon bekannten Additionsproduct, das beim Erhitzen von 1 Mol. Cinchonin mit 1 Mol. Jodäthyl entsteht.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf ein Neutralsalz des Cinchonins kann, wenn Umlagerungen ausbleiben, jenes nur an das zweite Stickstoffatom treten und muss ein jodwasserstoffsaures Jodäthylcinchonin entstehen, das mit Alkalien zersetzt eine Verbindung abscheidet, die jedenfalls nicht identisch mit dem schon dargestellten Cinchoninjodäthyl ist.

Es hat sich nun herausgestellt, dass solche Reactionen nur unter ganz bestimmten Bedingungen eintreten. Anfangs verliefen unsere Versuche ebenso resultatlos, wie die von Grimaux[1]).

[1]) Compt. rend. 115, 117.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf andere Salze des Cinchonins als das mit Jodwasserstoffsäure treten nämlich complicirte Umsetzungen, vor allem ein Austausch der aciden Radicale ein. So war wasserfreies salzsaures Cinchonin, das in Chloroform gelöst mit der äquimolecularen Menge Jodäthyl mehrere Tage zusammenstand und dann am Wasserbad einige Stunden erhitzt wurde, fast vollständig in jodwassersoffsaures Cinchonin verwandelt und reichlich Chloräthyl entstanden, welch' letzteres durch die reichliche Bildung von Chlorsilber im Destillat nach dem Digeriren mit alkoholischer Silberlösung nachgewiesen wurde. Bei den Versuchen von Grimaux war zweifellos der Ueberschuss von angewendetem Jodmethyl nicht minder schädlich.

Die Reactionen verlaufen aber in dem erhofften Sinne, wenn man die jodwasserstoffsauren Salze mit Jodäthyl behandelt.

So haben wir durch Erhitzen der sogen. neutralen jodwasserstoffsauren Salze von Cinchonin, Cinchonidin und Chinin mit Jodäthyl Verbindungen der Zusammensetzung $HJ \cdot C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J$ bezw. $HJ \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2C_2H_5J$ erhalten, die schön krystallisirte gelbe Salze sind, die in absolutem Alkohol meist schwer, leichter in Wasser löslich sind, und die mit Ammoniak zersetzt, dunkelgelbe bis orangerothe basische Verbindungen der Formeln $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J$ bezw. $C_{10}H_{24}N_2O_2C_2H_5J$ abscheiden.

Diese gehen abermals mit Jodäthyl erhitzt in die schon bekannten Dijodäthyladditionsproducte über, und zwar erhält man diese viel leichter, als man sie aus den Chinaalkaloïden direct gewinnen kann.

Isomer mit den früher erwähnten gemischten Verbindungen, HJ . Alkaloïd, C_2H_5J, sind Salze, die aus den schon bekannten Monojodäthylaten durch Neutralisiren mit Jodwasserstoffsäure entstehen. Die Salze sind nicht nur durch Habitus und Schmelzpunkt, sondern auch durch den Krystallwassergehalt und vor allem dadurch verschieden, dass die letzterwähnten mit Alkalien zersetzt, die schon bekannten weissen Monojodäthylate wieder abscheiden, während die zuerst beschriebenen die dunkelgelben neuen Monojodäthylate geben.

Die Eigenschaften der neuen Isomeren machen es sicher, dass auch sie quaternäre Jodide sind, dass deshalb beide Stickstoffatome der bekannteren Chinaalkaloïde tertiär gebunden sind. Dieses ist zwar zu wiederholten Malen behauptet, aber noch nicht in einwandfreier Weise bewiesen worden.

Die Färbung von ihnen giebt weiterhin einer anderen öfter ausgesprochenen Vermuthung Gewissheit, nämlich dass die Chinaalkaloïde bei Anlagerung 1 Mol. einer einbasischen Säure oder eines Halogenalkyls mit jenem Stickstoffatom binden, das nicht dem Chinolinring angehört.

Alle Alkyljodide des Chinolins und seiner Derivate sind gelb gefärbt, dieselbe Farbe haben die von uns neu dargestellten Jodalkylate der Chinaalkaloïde, während die bisher bekannten farblos sind. Deshalb müssen die neuen Jodalkylate das Joäthyl an dem Chinolinring besitzen, die alten an der zweiten stickstoffhaltigen Gruppe, und ebenso ergiebt sich, dass in den sogen. Neutralsalzen die Säure von dem zweiten stickstoffhaltigen Kern gebunden, der Chinolinring aber noch aufnahmsfähig ist.

Die neuen isomeren Jodäthylate sind z. B. durch Alkalien und Oxydationsmittel leicht zersetzlich.

Ihre Zersetzungs- und Spaltungsproducte dürften für die Constitution der Chinaalkaloïde von Interesse sein, da die Möglichkeit geboten ist, unter Zerstörung des Chinolinringes und Intactlassung der »zweiten Hälfte« Derivate zu erhalten. Unter diesem Gesichtspunkte ist ihre Darstellung versucht worden und dürfen wir deshalb wohl die Bitte stellen, die weitere Untersuchung vorläufig uns zu überlassen.

377. Walter Dollfus: Berichtigung über Hydrozimmtaldoxim.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Gelegentlich meiner Veröffentlichung über die Aldoxime[1]) beschrieb ich auch das Hydrozimmtaldoxim. Ich hatte den angeblichen Hydrozimmtaldehyd nach den Angaben von Etard[2]) durch Behandlung von Propylbenzol mit Chromylchlorid erhalten und durch fractionirte Destillation gereinigt. Dabei habe ich aber leider, wie ich mich auf eine Zuschrift des Hrn. Prof. W. v. Miller hin habe überzeugen müssen, seine Veröffentlichung: »Zur Kenntniss der Etard'schen Reaction«[3]) übersehen. In derselben weist Hr. v. Miller überzeugend nach, dass bei der Behandlung von Propylbenzol mit Chromylchlorid nicht Hydrozimmtaldehyd, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CHO$, sondern das isomere Benzylmethylketon, $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_3$, gebildet wird, so dass das von mir beschriebene und als Hydrozimmtaldoxim angesprochene Oxim vielmehr das isomere Benzylmethylketoxim darstellen muss.

Meine Versuche über das wirkliche Hydrozimmtaldoxim wurden ermöglicht durch die Freundlichkeit des Hrn. v. Miller, welcher mir den echten, von ihm durch trockene Destillation eines Gemisches von hydrozimmtsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk erhaltenen Hydrozimmtaldehyd zur Verfügung gestellt hatte.

[1]) Diese Berichte 25, 1908.
[2]) Ann. de chim. et de phys. [5], 22, 254.
[3]) Diese Berichte 23, 1070.

Hydrozimmtaldoxim, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}OH$,

bildet sich leicht beim Digeriren von Hydrozimmtaldehyd mit alkalischer Hydroxylaminlösung und krystallisirt aus Alkohol und Aether in langen Prismen vom Schmp. 93—94.5°. Stickstoffbestimmung:

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO$.

Procente: N 10.65.
Gef. » » 10.82.

Bei der versuchten Umlagerung des Oxims durch Salzsäuregas in absolut ätherischer Lösung wurde aus dem weissen Chlorhydrat nicht ein Isomeres, sondern das ursprüngliche Oxim vom Schmp. 93—94.5° zurückgewonnen. Ein Acetat vermag das Hydrozimmtaldoxim im Gegensatz zum Zimmtaldoxim — bei dem die Acetylverbindung sich übrigens auch schon als recht unbeständig erwies [1]) — nicht zu bilden. Vielmehr geht es bei der Behandlung mit Essigsäurehydrid oder Acetylchlorid, auch unter Beobachtung der sonst erfolgreich angewandten Cautelen, wie Verdünnung mit Aether oder Ligroïn, sofort in

Hydrozimmtsäurenitril, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CN$,

über, dessen Anwesenheit die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für C_9H_9N.

Procente: N 9.36.
Gef. » » 9.45.

In meiner bereits erwähnten Abhandlung habe ich ferner angegeben, dass das vermeintliche Hydrozimmtaldoxim, d. i. das Benzylmethylketoxim, in Hydrozimmtsäurenitril übergeht. Zu dieser nunmehr zweifellos unhaltbaren Angabe bin ich folgendermaassen geführt worden. Das ölige Product aus dem vermeintlichen Hydrozimmtaldoxim und Essigsäurehydrid bezw. Acetylchlorid zeigte annähernd den Stickstoffgehalt des Hydrozimmtsäurenitrils und erinnerte auch durch seinen eigenthümlich würzigen Geruch sehr an die aromatischen Nitrile. Allein schon früher hatte ich anfänglich verschiedene, stark von einander abweichende Stickstoffbestimmungen erhalten, die ich damals auf Unreinheit des Körpers zurückführen zu müssen glaubte. Bei Wiederholung dieser Versuche musste ich mich davon überzeugen, dass hier überhaupt gar kein reiner Körper vorlag, denn die Stickstoffbestimmungen ergaben: 12.6, 11.5, 13.46 und 9.95 pCt. N, von denen wieder die letztere dem Stickstoffgehalt des Hydrozimmtsäurenitrils nahe kommt. Die damals als Hydrozimmtsäurenitril angesehene ölige Substanz ist also kein einheitliches Product gewesen.

Wenn ich hiermit, freilich wegen meines inzwischen erfolgten Ueberganges in die Praxis, leider erst spät, diesen Irrthum berichtige,

[1]) Diese Berichte 25, 1919.

so muss ich doch Hrn. v. Miller gleichzeitig aufrichtig für die Liebenswürdigkeit danken, mit der er mich privatim auf mein Versehen aufmerksam gemacht und mir die Richtigstellung des Sachverhaltes sogar durch Ueberlassung werthvollen Materiales erleichtert hat.

378. Karl Bülow: Ueber die Einwirkung von Säureamiden auf Benzaldehyd.

[Mittheilung aus dem Institut für Pharmakologie und physiologische Chemie zu Rostock.]

(Eingegangen am 3. August.)

Den Anstoss zu der nachstehenden Arbeit hat nicht die reine Chemie gegeben, sondern die Toxikologie. Hr. Prof. O. Nasse wollte die Entgiftung des Thierkörpers von bereits in den Geweben abgelagertem Phosphor versuchen durch Substanzen, welche bei ihrer Umwandlung zu dem Freiwerden von Sauerstoffatomen Veranlassung geben. Als eine solche Substanz war der Benzaldehyd erkannt worden[1]). Von den Erfolgen dieser Bemühungen sei hier nur erwähnt, dass das Einführen von Benzaldehyd sich als nicht unbedenklich für das lebende Thier erwies. Dasselbe gilt vom Hydrobenzamid. So wurde denn nach anderen, mehr geeigneten Benzaldehydderivaten gesucht. Zunächst bemühte ich mich, das Benzylidendiformamid darzustellen.

50 g Benzaldehyd wurden mit 50 g Formamid 24 Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Die erhaltene bernsteingelbe Flüssigkeit wurde dann wiederholt mit Aether durchgeschüttelt. Beim vierten Male erstarrte das unter dem Aether befindliche Oel zu einer weissen, flockigen Krystallmasse, von der der Aether und etwas unverändertes Formamid abgesogen wurde. Der so erhaltene Körper bildete, zunächst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt, weisse seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 149—150°.

Analyse: Ber. für $C_7H_6(NHCHO)_2$.

Procente: C 60.63, H 5.62, N 15.77.

Gef. » » 60.20, » 5.76, » 15.78.

Die Reaction ist also verlaufen gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5CHO + 2NH_2CHO = C_6H_5CH(NHCHO)_2 + H_2O.$$

Das Benzylidendiformamid ist löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Es reducirt alkalische Silberlösung.

Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, zerfällt es in seine Componenten. Salzsäure (0.1 pCt.) spaltet bereits bei

[1]) Sitzungsber. der naturforsch. Ges. zu Rostock 1891, pag. 16.

Zimmertemperatur aus der wässrigen Lösung Benzaldehyd ab. Wesentlich anders verläuft die Reaction, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet. Kocht man 50 g Formamid mit der gleichen Menge Benzaldehyd 2 Stunden lang am Rückflusskühler, so färbt sich die Masse tiefbraun. Im Kühlrohr setzt sich Ammoniumcarbonat in geringer Menge ab, und beim Erkalten scheidet sich ein fester Körper aus.

Derselbe wurde abgesogen und zunächst mit Aether ausgekocht, wobei die Hauptmenge als weisses lockeres Pulver zurückblieb. Aus dem Aether schied sich ein gelblich gefärbter Körper ab, der, aus Eisessig umkrystallisirt, in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 246—247° erhalten wurde.

Derselbe erwies sich identisch mit dem zuerst von Erdmann[1]) und dann von Japp und Wilson[2]) und Braun und Meyer[3]) dargestellten Tetraphenylpyrazin.

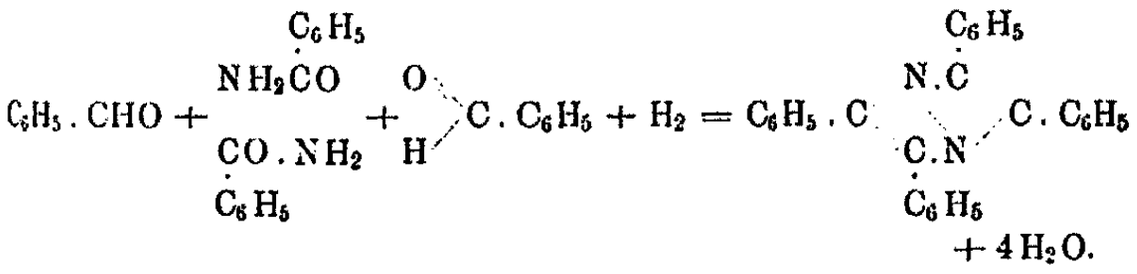
Analyse: Ber. für $C_{28}H_{20}N_2$.

Procente: C 87.46, H 5.22, N 7.31.

Gef. » » 87.09, » 5.34, » 7.18.

Dasselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother, in concentrirter Salzsäure mit gelbrother Farbe. Auf Zusatz von Wasser scheidet es sich unverändert wieder ab.

Die Bildung des Tetraphenylpyrazins wird man sich in der Weise verlaufend denken müssen, dass zunächst die immer im Benzaldehyd vorhandene, bezw. durch Kochen desselben entstehende Benzoësäure auf das Formamid einwirkt, unter Bildung von Benzamid. 2 Moleküle Benzamid treten dann mit 2 Molekülen Benzaldehyd unter Abspaltung von Wasser zusammen, wobei der Wasserstoff, welcher durch die Oxydation eines weiteren Moleküls Benzaldehyd bei Gegenwart von Wasser verfügbar wird, die Reaction vollendet.



$$C_6H_5.CHO + \begin{matrix} C_6H_5 \\ \dot{C}\,NH_2 \\ CO.NH_2 \\ \dot{C}_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \\ O \\ + \\ H \end{matrix} \Big\rangle C.C_6H_5 + H_2 = C_6H_5.C \begin{matrix} C_6H_5 \\ \dot{N}.C \\ C.N \\ \dot{C}_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle C.C_6H_5 + 4H_2O.$$

Das nach dem Ausziehen mit Aether als Hauptreactionsproduct zurückbleibende weisse Pulver bestand aus mikroskopisch kleinen Nadeln. Es schmolz über 300° (306—330°), sublimirte unzersetzt, war unlöslich in Wasser und äusserst schwer löslich in Alkohol und allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Nur siedender Eisessig nahm eine geringe Menge desselben auf, die sich beim Erkalten fast vollständig wieder ausschied.

[1]) Ann. d. Chem. 135, 181. [2]) Journ. of Chem. Soc. 1886, I, 825.
[3]) Diese Berichte 21, 1269.

Wie aus dem Schmelzpunkt und auch aus der Analyse der auf diese Weise erhaltenen Producte:

Procente: C 74.01—75.84, H 5.72—5.96, N 7.56—7.09.

hervorgeht, liegt hier nicht ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von mindestens zweien vor, die sich bei annähernd gleicher Löslichkeit schwer von einander trennen lassen. Doch werde ich die Versuche in dieser Richtung fortsetzen und hoffe in Kurzem darüber berichten zu können.

Tribenzylamin, das nach Seelig[1]) bei der Einwirkung von Formamid auf Benzaldehyd entstehen soll, habe ich nicht nachweisen können.

In ganz analoger Weise findet die Einwirkung von Acetamid auf Benzaldehyd statt.

Erhitzt man gleiche Mengen von Benzaldehyd und Acetamid im Wasserbade längere Zeit oder kocht man dies Gemisch nicht länger als 2 Stunden am Rückflusskühler, so erhält man wesentlich das von Roth[2]) dargestellte Benzylidendiacetamid. Dasselbe schmilzt bei 240—241°. 100 Theile Wasser lösen bei 100° 3 Theile, bei 20° 1 Theil der Substanz.

Kocht man dagegen das Reactionsgemisch 5—7 Stunden, so wird Benzylidendiacetamid garnicht oder doch nur in ganz geringer Menge gebildet. Das Hauptreactionsproduct bildet dann auch hier ein weisses, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehendes Pulver, das nur in siedendem Eisessig und Amylalkohol wenig löslich ist. Dasselbe sublimirt unzersetzt. Der Schmelzpunkt liegt über 360°.

Analyse: Gef. Procente: C 76.61, H 6.38, N 6.95.

Es liegt hier aber auch wohl noch ein Gemisch verschiedener Körper vor.

Daneben entsteht Tetraphenylpyrazin.

Ebenso erhält man auch beim längeren Kochen von Benzaldehyd und Benzamid neben dem von Roth[3]) auf diese Weise erhaltenen Benzylidendibenzamid ein weisses, unzersetzt sublimirendes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, das in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in heissem Eisessig unlöslich ist. Der Schmelzpunkt desselben liegt über 360°.

Analyse: Gef. Procente: C 77.00, H 5.72, N 6.29.

Daneben entsteht ebenfalls, jedoch in geringerer Menge wie bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf die Säureamide der Fettreihe, das Tetraphenylpyrazin.

[1]) Organische Reactionen und Reagentien, Stuttgart 1892, pag. 469.
[2]) Ann. d. Chem. 154, 72. [3]) Ann. d. Chem. 154, 76.

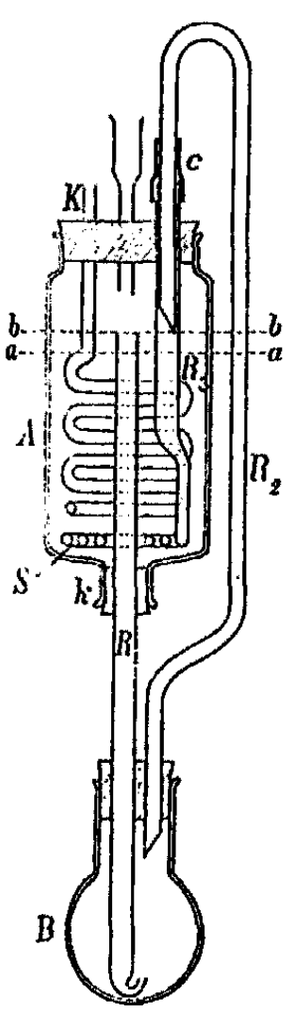
379. C. Th. L. Hagemann: Ein neuer Extractionsapparat für organisch-chemische Zwecke.

[Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 22 Juli.)

Einem lange gehegten Bedürfnisse der Laboratoriumspraxis, eine Vorrichtung zu besitzen, die es gestattet, selbstthätig grössere Flüssigkeitsmengen mit möglichst geringem Aufwand an Extractionsmittel zu extrahiren, ähnlich wie es der Soxhlet'sche Apparat bei festen Körpern ermöglicht, versuchten die von Neumann[1]) und neuerdings von Tcherniak[2]) angegebenen Extractionsapparate entgegen zu kommen. Die Mängel beider, nämlich ihre wenig compendiöse Anordnung, sowie die Unmöglichkeit, innerhalb gewisser Grenzen beliebig grosse Flüssigkeitsmengen mit Vortheil extrahiren zu können, glaube ich an dem in nebenstehender Figur abgebildeten Apparate vermieden zu haben.

Die zu extrahirende Lösung kommt in den Behälter *A* und füllt denselben beispielsweise bis zum Niveau *aa* an. Das Extractionsmittel (gewöhnlich Aether) befindet sich im Kolben *B* und wird dort im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Seine Dämpfe gelangen durch das Rohr R_2 in eine aus Glas gefertigte, oben und seitlich mit vielen feinen Oeffnungen versehene Spirale *S*, aus der sie in sehr feiner Vertheilung in die zu extrahirende Flüssigkeit eintreten; sie condensiren sich und steigen in Gestalt unzähliger kleiner Tröpfchen langsam in die Höhe. Oben sammelt sich allmählich eine Aetherschicht an, die, sobald sie die Höhe *bb* erreicht hat, durch das Rohr R_1 selbstthätig in das Siedegefäss *B* zurückfliesst.



Damit sich die Flüssigkeit in *A* nicht im Laufe des Betriebes auf die Siedetemperatur des Aethers erwärmen kann — dieses würde ein heftiges Aufwallen der ganzen Masse zur Folge haben, so dass ausser der ätherischen Lösung auch wässrige Flüssigkeit in den Kolben *B* gelangen würde — ist die Anbringung einer Kühlschlange *K* (von der in der Abbildung gezeichneten oder irgend einer anderen Form) unerlässlich. Eine andere Condensationsvorrichtung für etwa sich verflüchtigenden Aether ist, wie die Erfahrung lehrte, vollkommen überflüssig, da das Extractionsgefäss *A* oben durch einen Kork, wenn

[1]) Diese Berichte 18, 3061. [2]) Diese Berichte 25, 3651.

auch nicht hermetisch, so doch in einer eine grössere Luftcirculation verhindernden Weise verschlossen und daher der Verlust durch verdunstenden Aether ein minimaler ist.

Für ein ordentliches Functioniren des Apparates ist ein gleichmässiges, ruhiges Sieden des Aethers in *B* sehr wesentlich, worauf übrigens auch schon Tcherniak aufmerksam gemacht hat. Findet das Sieden nämlich nur stossweise statt, so kann es passiren, dass der Druck im Siedegefäss zu gross wird, als dass er sich durch die feinen Oeffnungen der Spirale ausgleichen könnte. In Folge dessen wird der Aether durch das Rohr R_1 in das Gefäss *A* geschleudert, fliesst zwar nachher wieder zurück, jedoch verhindert dieser Vorgang natürlich eine gleichmässig rasche Extraction.

Absolut sicher erzielt man ein solches gleichmässiges Sieden meinen Erfahrungen nach nicht durch Platinschnitzel, sondern einfach durch ein etwa erbsengrosses Stückchen eines unglasirten, porösen Thontellers. Bei ordnungsgemässem Gange der Extraction stellt sich im Rohre R_1 eine Aethersäule in einer Höhe ein, die dem hydrostatischen Drucke der Flüssigkeit in *A* entspricht.

Da das Rohr R_1 im Korkverschlusse *k* verschiebbar ist, so lässt es sich in jeder beliebigen Höhe und somit für beliebige Flüssigkeitsmengen fixiren. Die entsprechende Bewegung des Rohres R_2 erfolgt an der Stelle *c*, wo es in das etwas weitere Spiralansatzrohr R_3 eingeschoben ist.

Die Dichtung geschieht durch ein Stück übergezogenen weichen Gummischlauches, der nur so eng gewählt wird, dass sich das Rohr R_2 noch leicht verschieben lässt. Um einen vollständigen Abschluss des Gummis von den Aetherdämpfen zu bewerkstelligen — was übrigens in den meisten Fällen gar nicht nöthig ist — bringt man zwischen die beiden Rohrwandungen einen Tropfen Wasser, der durch Capillarität festgehalten, den Zutritt der Aetherdämpfe zum Gummi vollständig verhindert.

Der grösseren Beweglichkeit halber empfiehlt es sich, das Rohr R_2 noch an einer anderen Stelle zu theilen und einen ähnlichen (nicht gezeichneten) Verschluss anzubringen.

Der ganze Apparat hängt am Tubulus *k* im Ringe eines gewöhnlichen Stativs.

Durch geringfügige Abänderungen lässt es sich ermöglichen, den beschriebenen Apparat auch für Extractionsmittel, die specifisch schwerer sind, als die zu extrahirende Flüssigkeit, verwendbar zu machen.

Man stellt zu dem Zwecke die Spirale *S* in den oberen Teil der Flüssigkeit ein, bringt darüber einen Schlangenkühler an, schiebt über das Abflussrohr R_1 ein zweites etwas weiteres, oben und unten offenes Rohr und giesst ausserdem vor Beschickung des Ganzen etwas

Extractionsmittel, z. B. Chloroform auf dem Boden des Gefässes *A*. In diesem Falle werden die Chloroformdämpfe zunächst nach oben geschleudert und fallen dann als condensirte Tröpfchen zu Boden. Die sich unten ansammelnde Lösung steigt zwischen äusserem und innerem Rohr in die Höhe und fliesst darauf bei passender Stellung von R_1 in das Siedegefäss zurück.

Seit $1^1/_2$ Jahren im hiesigen Laboratorium zur vielfachen Anwendung gekommen, hat sich der Apparat[1]) in jeder Beziehung bewährt.

Leipzig, den 20. Juli 1893.

---

380. Spencer Umfreville Pickering: Die Gefrierpunkte von Natriumchloridlösungen.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Die weiteren Bemerkungen des Hrn. Jones[2]) verlangen nur ein Wort der Erwiderung, denn er hat noch nicht den geringsten Beweis zu Gunsten seiner Behauptung erbracht, dass seine Resultate sich durch eine regelmässige Curve darstellen liessen, und nur ein einziges irrthümliches Argument gegen die Beweiskraft dessen angeführt, was ich zu Gunsten der Ansicht, dass die Resultate das Vorhandensein von Knicken anzeigen, gesagt habe.

Ich zeigte, dass, wenn aus seinen experimentellen Punkten zwei Parabeln abgeleitet werden, welche Knicke an diejenigen Punkte verlegen, wo auch meine eigenen Resultate solche anzeigten, der scheinbare Fehler der Punkte genau mit dem Versuchsfehler (das 0.97fache des letzteren) übereinstimmte, während eine einzige Parabel, selbst nach Einführung eines Extrawerthes, die Resultate nicht wiedergiebt, ohne den Fehler auf das 10000fache des Werthes, den er haben sollte, zu erhöhen.

Die einzige Antwort, welche Hr. Jones hierauf giebt, ist die, dass ich bei der Ermittelung der Grösse des experimentellen Fehlers nach meiner graphischen Methode zwei von den Punkten, welche in der Nähe der angenommenen Knicke liegen, ausgelassen hätte; und er fügt die unhaltbare und vollständig irrige Behauptung hinzu, dass diese Auslassung den angenommenen experimentellen Fehler »weit grösser« machte, als er thatsächlich ist. Ich will nicht viele Worte darüber verlieren, Hrn. Jones zu zeigen, dass die

[1]) Zu beziehen von der bekannten Glasbläserei von F. O. R. Götze, Glaskünstler, Leipzig, Liebigstr. 11.

[2]) Diese Berichte 26, 1633.

Auslassung dieser zwei Punkte eine ganz berechtigte war und keine petitio principii involvirt. Ich will ihm in jeder möglichen Weise entgegenkommen und die zwei Punkte bei der Abschätzung des Fehlers beibehalten. Der experimentelle Fehler wird dann, nach der graphischen Methode abgeleitet, 0.00009° statt 0.000071° und die Darstellung durch zwei Parabeln, welche die Knicke wiedergiebt, weist einen scheinbaren Fehler auf, der das 0.77fache des experimentellen Fehlers beträgt (eine sehr gute Uebereinstimmung), während die Darstellung durch eine Parabel, welche die Knicke auslöscht, einen ungeheuer grossen scheinbaren Fehler ergiebt, nämlich einen Fehler, der 588mal grösser ist als der Versuchsfehler. Ich will Hrn. Jones noch weiter entgegenkommen, indem ich die graphische Methode zur Bestimmung des experimentellen Fehlers gänzlich fallen lasse und die Schätzung von 0.000085°, welche auf den Differenzen zwischen seinen zwei Beobachtungsreihen basirt ist, annehme. Hierdurch gestalten sich die Verhältnisse nur noch ungünstiger für ihn, denn die parabolische Darstellung mit den Knicken giebt einen Fehler, der das 0.81fache des experimentellen Fehlers beträgt, diejenige ohne Knicke dagegen macht den Fehler 672mal grösser, als er sein sollte.

In seiner ersten Abhandlung gab Hr. Jones eine Zeichnung seiner Resultate in drei verschiedenen Abtheilungen, jede in einem gänzlich verschiedenen Maassstab [1]) (Hr. Jones versucht diese Thatsache zu leugnen und ins Lächerliche zu ziehen, indem er behauptet, die relativen Grössen der Maassstäbe, welche in jeder Abtheilung für die Abscissen und die Ordinaten angewandt wurden, seien die gleichen. Vielleicht bin ich hier im Irrthum, wenn ich annehme, Maassstab sei eine correcte Uebersetzung des englischen »scale«). In seiner zweiten Abhandlung zeichnet er seine sämmtlichen Resultate in einer Abtheilung und in demselben Maassstab, aber er bringt absolut keinen Beweis dafür, dass diese Zeichnungen thatsächlich regelmässige Curven sind, und scheint zu glauben, dass eine Darstellung im Holzschnitt die Stelle eines Beweises vertreten könne. Hr. Jones muss sicherlich zugeben, dass es unmöglich ist, durch blosses Anschauen einer freihändigen Zeichnung in einem Holzschnitt zu sehen, ob eine Curve einheitlich ist oder nicht, zumal da die kleinste sichtbare Differenz auf dem Holzschnitt nahezu 100mal grösser ist als der experimentelle Fehler [2]).

---

[1]) Diese Berichte 26, 552.

[2]) Bei meiner Darstellung seiner Resultate (S. 1222) benutzte ich einen 10mal offeneren Maassstab als Hr. Jones, aber selbst dann konnte der Holzschnitt nur als eine rohe Wiedergabe der Resultate angesehen werden. In diesem Holzschnitt sind bei vieren von den Depressionswerthen die Decimalpunkte falsch gesetzt.

Sobald Hr. Jones den geringsten Beweis dafür erbringt, dass seine Resultate innerhalb des Versuchsfehlers eine regelmässige Curve bilden, will ich gern den Gegenstand weiter mit ihm discutiren, so lange er das aber nicht thut, kann ich keine weiteren Betrachtungen an seine Behauptungen knüpfen.

Ich will nur noch hinzufügen, dass die Ableitung des »Grundfehlers in Hrn. Pickering's Curve« keine Beziehung zu meiner mathematischen Prüfung seiner Resultate hat und lediglich auf einer irrigen Auffassung der graphischen Prüfungsmethode beruht, vor welcher das Studium meiner früheren Abhandlungen ihn bewahrt haben würde. Um solche Einwände von vornherein abzuschneiden, habe ich es absichtlich vermieden, irgendwelche Einzelheiten über die graphischen Prüfungen, die ich an Hrn. Jones' Resultaten ausgeführt habe, anzugeben, und habe meine Kritik auf der mathematischen Prüfung derselben basirt. Ich kann nicht umhin, zu glauben, dass Hr. Jones die Resultate dieser Prüfung zu erschüttern versucht, indem er nur $10\frac{1}{2}$ Zeilen von einer Abhandlung von $5\frac{1}{2}$ Seiten derselben widmet.

Sein Versuch, die Discussion des Hauptpunktes zu vermeiden, tritt noch mehr hervor in der Art, in welcher er meine Resultate zu verdächtigen sucht, indem er beständig auf einen Fehler von 50 pCt. in einer meiner Bestimmungen anspielt. Mag Hr. Jones immerhin annehmen, dass seine eigenen Resultate unfehlbar seien, und die Differenzen zwischen seinen und meinen Werthen meinen »Fehler« nennen, mag er immerhin ganze Seiten über das Tadelnswerthe meiner Bestimmungen schreiben, welche einen Fehler bis zu 0.002° zeigen — denn das ist der ganze Betrag, den die 50 pCt. erreichen [1]) —, mag er immerhin von Resultaten sprechen, »die zum Theil um 50 pCt. von einander abweichen«, aber er soll nicht glauben, dass irgend ein Chemiker oder Physiker blind genug sei, anzunehmen, dass er hierdurch die Frage entscheide, ob seine eigenen Resultate eine regelmässige Curve bilden oder nicht. Die Missachtung meiner Resultate verbreitet kein Licht auf die Natur seiner eigenen.

[1]) Beiläufig bemerkt weisen diejenigen seiner eigenen Resultate, welche mit einem Thermometer von derselben Empfindlichkeit wie das meinige ausgeführt wurden, Fehler von mindestens derselben Grösse auf.

381. J. M. Farchy und Julius Tafel: Ueber isomere Diamidobernsteinsäuren (Butandiamino . 2.3 . disäuren)[1].

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Durch Reduction des Diphenylhydrazons oder Osazons der Dioxyweinsäure (Butandiphenylhydrazon . 2.3 . disäure) hat der Eine von uns (T.) eine Diamidobernsteinsäure gewonnen[2]:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . NH . N : C . COOH \\ C_6H_5 . NH . N : C . COOH \end{matrix} + 8H = 2\,C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} NH_2 . CH . COOH \\ NH_2 . CH . COOH \end{matrix}$$

Dieselbe stimmte in Zusammensetzung und Eigenschaften mit einem vorher von Theodor Lehrfeld[3]) aus Dibrombernsteinsäure und Ammoniak in geringer Menge erhaltenen Producte überein. Bei wiederholter Anwendung der l. c. mitgetheilten Vorschrift zur Herstellung der Säure ergab sich hie und da ein negatives Resultat, insofern bei der Reduction statt einer farblosen oder schwach gelben Lösung eine sehr stark gefärbte erhalten wurde, aus welcher nur mit Mühe kleine Mengen der reinen Säure abgeschieden werden konnten.

Wir haben nunmehr als Ursache dieser Erscheinung eine Verschiedenheit des verwendeten Ausgangsmaterials erkannt. Wird dasselbe in der Wärme bereitet oder wird es umkrystallisirt, so geht es zum Theil in sein Anhydrid, die von Ludwig Knorr[4]) durch Kochen des Osazons mit Eisessig rein erhaltene Phenylhydrazin . 4 . Ketophenylpyrazolcarbonsäure über. Diese letztere Verbindung liefert bei längerer Behandlung mit Natriumamalgam allerdings geringe Mengen Diamidobernsteinsäure, in der Hauptsache aber andere, nicht näher untersuchte Substanzen, welche sich an der Luft rasch braun und violett färben und, auch wenn sie in untergeordneter Menge vorhanden sind, die Abscheidung der Diamidosäure erschweren. Solche Stoffe bilden sich ferner auch aus dem reinen Osazon, wenn das früher empfohlene zeitweise Abstumpfen des Alkalis während der Reduction nicht sehr vorsichtig geschieht, und es hat sich daher als vortheilhafter erwiesen, wenigstens im Anfange der Operation in stark alkalischer Lösung zu arbeiten.

Bei Darstellung grösserer Mengen Diamidosäure nach dem neuen Verfahren liess sich leicht erkennen, dass ausser der früher beschriebenen und analysirten Säure eine zweite, mit der ersteren isomere Säure auftritt.

[1]) vgl. Tiemann, diese Berichte 26, 1612 und 1615.
[2]) Diese Berichte 20, 244.
[3]) Diese Berichte 24, 1817.
[4]) Diese Berichte 21, 1201.

Die beiden Säuren sind sich äusserlich sehr ähnlich, aber sie zeigen doch in mancher Beziehung prägnante Unterschiede. Die neue Säure krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, die früher beschriebene wasserfrei; die letztere sublimirt unzersetzt, die erstere zersetzt sich beim Erhitzen vollständig. Die neue Säure ist in heissem Wasser etwas löslich, die früher beschriebene unlöslich, die erstere löst sich ferner weit leichter in verdünnter Salzsäure und in verdünntem Ammoniak, als die letztere. Diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, dass die geringen Mengen der zweiten Säure, welche jedenfalls in dem früher erhaltenen Rohproduct enthalten gewesen sind, nicht schon damals zur Entdeckung derselben geführt haben. Bei der seiner Zeit ausgeführten Krystallisation aus Ammoniak blieb die zweite Säure in der Mutterlauge.

Die Verschiedenheit der beiden Diamidobernsteinsäuren bleibt auch in ihren Derivaten erhalten. Wir haben von beiden die Hydrochlorate der Aethylester, die Dibenzoyl- und Diacetylverbindungen dargestellt.

Die Entstehung zweier isomerer Diamidobernsteinsäuren bei der Reduction des Dioxyweinsäureosazons ist nichts weniger als überraschend; sie steht vielmehr vollkommen im Einklang mit unseren gegenwärtigen structurtheoretischen Anschauungen.

Durch die Reduction werden die beiden vorher durch doppelte Bindung mit Stickstoff verknüpften Kohlenstoffatome asymmetrisch und es sind für die Anlagerung von Wasserstoff verschiedene Combinationen möglich, d. h. es können drei stereoisomere Diamidosäuren entstehen, welche nach der von Emil Fischer[1]) eingeführten Formulirungsweise folgendermaassen unterschieden werden können:

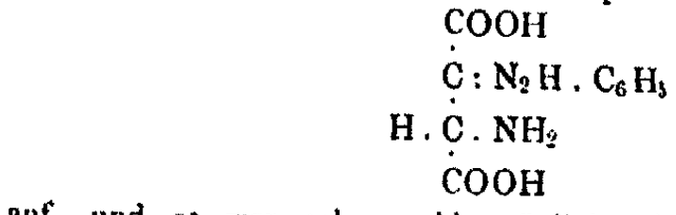
COOH	COOH	COOH
H . C . NH_2	NH_2 . C . H	H . C . NH_2
H . C . NH_2	H . C . NH_2	NH_2 . C . H
COOH	COOH	COOH

Die erste Formel stellt ein durch intramoleculare Aufhebung der optischen Activität inactives System nach Art der Mesoweinsäure vor, die beiden letzten verhalten sich zu einander, wie Rechts- und Links-Weinsäure, sie werden, da ihre Bildungsbedingungen bei der Reduction vollkommen gleiche sind, in gleicher Menge entstehen und sich zu einem inactiven Product nach Art der Traubensäure verringern.

Ob sich nun bei der Reduction des Dioxyweinsäureosazons alle möglichen Combinationen der Wasserstoffanlagerung realisiren, ob also zweierlei inactive Säuren entstehen werden, war von vornherein nicht zu beurtheilen. Die Hydrazingruppen des Osazons werden, wie dies

[1]) Diese Berichte 24, 2684.

früher[2]) nachgewiesen wurde, nicht gleichzeitig angegriffen, sondern successive reducirt. Es tritt als Zwischenproduct der Reduction die Säure



auf, und es war sehr wohl möglich, dass bei der Reduction der zweiten Hydrazongruppe der Wasserstoff so orientirt werde, dass ausschliesslich die intramolecular-inactive Säure entstehe.

Nachdem aber das Experiment die Entstehung zweier Säuren festgestellt hatte, durften wir dieselben ohne Weiteres als Analogie der Mesoweinsäure und Traubensäure ansehen. Um zu entscheiden, welche von unseren Säuren der Traubensäure, welche der Mesoweinsäure entspricht, haben wir sie der Behandlung mit salpetriger Säure unterworfen. Die letztere wirkt auf beide Säuren sehr heftig ein, aber meist entweicht neben Stickstoff auch Kohlensäure und ein einigermaassen glatter Ersatz der Amidogruppen durch Hydroxylgruppen ist nur unter bestimmten Bedingungen zu erzielen. Wir haben in sehr verdünnter salzsaurer Lösung gearbeitet und die salpetrige Säure sehr langsam einwirken lassen. Unter diesen Umständen erhielten wir aus der schon früher beschriebenen, wasserfrei krystallisirenden Säure Mesoweinsäure, welche wir an der Zusammensetzung des mit 3 Molekülen Wasser krystallisirenden Kalksalzes, an dessen Krystallisationsverhältnissen, an der Leichtlöslichkeit des sauren Kalisalzes und endlich an ihrer optischen Inactivität sicher erkannten. Die neuerdings aufgefundene krystallwasserhaltige Diamidosäure dagegen liefert Traubensäure. Letztere konnte durch die Analyse des mit 4 Molekülen Wasser krystallisirenden Kalksalzes, durch directe Vergleichung desselben mit einem aus käuflicher Traubensäure hergestellten Controllpräparate, durch Analyse des schwerlöslichen, sauren Kalisalzes und durch die optische Prüfung unzweifelhaft identificirt werden.

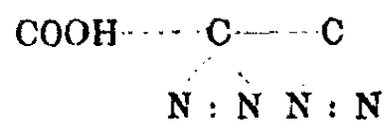
Wir bezeichnen also unsere schon früher beschriebene Diamidosäure als Mesodiamidobernsteinsäure, die neuerdings aufgefundene als racemische Diamidobernsteinsäure[1]).

[1]) Diese Berichte 20, 245.

[2]) Diese Säure wird sich in zwei active Modificationen spalten lassen; ich beabsichtige, diese Spaltung durchzuführen. Ferner werde ich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden inactiven Säuren einer genaueren Vergleichung unterziehen. Ich glaube, dass dieser einfache, in Folge der Reactionsfähigkeit der Amidogruppen dem Experimente besonders leicht zugängliche Fall dazu angethan ist, allgemeine Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Einflusses der Configuration auf das Verhalten der Stereoisomeren sowohl, als auch für die Erkenntniss der intramolecularen gegenseitigen Beeinflussung verschiedener Molekültheile zu liefern. Tafel.

Lehrfeld giebt an, aus seiner Diamidobernsteinsäure unter verschiedenen Bedingungen mit salpetriger Säure Weinsäure, resp. schwerlösliches Kaliumbitartrat erhalten zu haben, was darauf zu deuten scheint, dass er eine der optisch activen Diamidosäuren unter den Händen gehabt habe. Doch ist dies wohl ausgeschlossen, weil er seine Säure aus inactivem Material, aus Bernsteinsäure bereitet hat. Der Analyse und Beschreibung nach war die Lehrfeld'sche Diamidosäure mit unserer Mesosäure identisch. Wir glauben aber, dass derselben racemische Säure beigemengt war, sodass bei Behandlung mit salpetriger Säure Traubensäure entstand, welche für Weinsäure angesehen wurde.

Aus dem Umstande, dass die Diamidobernsteinsäuren bei der Zersetzung mit salpetriger Säure verschiedene Weinsäuren liefern, kann man auf das Wesen dieser Einwirkung insofern einen Schluss ziehen, als die Bildung eines intermediär auftretenden Diazokörpers nach Art der Curtius'schen Diazoester, also etwa eines Körpers



ausgeschlossen erscheint, weil in einem solchen die Asymmetrie der Kohlenstoffatome aufgehoben wäre und also aus beiden Diamidosäuren dasselbe Zwischenproduct und damit auch dieselben Endproducte, d. h. Traubensäure und Mesoweinsäure erhalten werden müssten.

Experimentelles.

I. Darstellung des Dioxyweinsäureosazons[1]).

300 g rohes dioxyweinsaures Natron werden in 3 l Wasser und 480 g concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) unter schwachem Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten mit einer Lösung von 500 g Phenylhydrazin in 3 l Wasser und 220 g concentrirter Salzsäure gemischt und 2 bis 3 Tage unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Der dicke, gelbe Niederschlag wird filtrirt, mit viel Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, ausgepresst und an der Luft getrocknet.

II. Reduction des Dioxyweinsäureosazons.

100 g des fein gepulverten Osazons werden in 600 ccm eiskaltem Wasser und 25 g Aetznatron gelöst und mit 1 kg reinem Eis versetzt. Dazu werden (am bequemsten in dem von dem Einen von uns beschriebenen Schüttelapparat[2]) 3 kg 2½ procentiges Natriumamalgam

[1]) vergl. Ziegler und Locher, diese Berichte 20, 837.
[2]) Diese Berichte 22, 1868.

in grossen Portionen etwa innerhalb 5 Minuten eingetragen. Nach halbstündigem Schütteln lässt man langsam 167 g Schwefelsäure in 30procentiger Lösung zufliessen, wobei die Temperatur auf etwa 40° steigt. Nach weiterem einstündigem Schütteln wird gekühlt und mit viel Aether ausgezogen. Die filtrirte alkalische Flüssigkeit soll jetzt nur ganz wenig gefärbt sein, sie nimmt aber beim nun folgenden Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure braune Färbung an, gleichzeitig fällt ein flockiger, schwach brauner Niederschlag, welcher nach 24stündigem Stehen filtrirt wird. Durch Waschen mit heissem Alkohol wird ihm die Hauptmenge der färbenden Bestandtheile entzogen. Er besteht dann zum grössten Theil aus Mesodiamidobernsteinsäure. Die Ausbeute an diesem Product beträgt etwa 16 g.

Die Mutterlauge wird mit Natronlauge genau neutralisirt und dann mit grossen Mengen Aether durchgeschüttelt. Bei mehrtägigem Stehen färbt sich die Flüssigkeit dunkler, scheidet aber einen krystallinischen Niederschlag ab, welcher in der Hauptsache aus racemischer Diamidobernsteinsäure besteht. Ausbeute bis zu 10 g.

III. Mesodiamidobernsteinsäure.

Zur Reinigung und speciell zur Entfernung beigemengter racemischer Säure kann das oben erwähnte Rohproduct nach der früher benutzten Methode[1]) in concentrirtem Ammoniak gelöst und durch unvollständiges Wegkochen des Ammoniaks gefällt werden. Besser aber wird zu diesem Zweck 1 Theil des Rohproducts in 13 Theilen heisser 10procentiger Salzsäure gelöst, filtrirt und mit 26 Theilen Wasser verdünnt, wobei sofort Krystallisation reiner Mesosäure beginnt. Eventuell wird diese Behandlung wiederholt.

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_2O_4$.

Procente: C 32.43, H 5.41.
Gef. » » 32.30, » 5.29.

Die Eigenschaften dieser Säure sind schon früher beschrieben worden.

Mesodiamidobernsteinsaures Kupfer. Dasselbe wurde durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit Kupfervitriol als ein ultramarinblauer flockiger Niederschlag erhalten, der sich in Salmiakgeist leicht löst und beim Verdunsten des Ammoniaks auf dem Wasserbade in tiefblauen Krystallblättchen ausfällt. Dieselben halten neben Krystallwasser meist etwas Ammoniak zurück[2]), verlieren aber beides bei 110—115°.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_2O_4Cu \cdot H_2O$.

Procente: H_2O 7.93.
Gef. » » 9.75, 8.17.

---

[1]) Diese Berichte 20, 247.

[2]) Die Menge desselben wurde durch Destillation mit verdünnter Kalilauge bestimmt, sie betrug in einem Fall etwa 3 pCt.

Ber. für $C_4H_6N_2O_4Cu$.

Procente: Cu 30.14.

Gef. » » 30.20, 30.11.

Mesodiamidobernsteinsäureäthylester, $COOC_2H_5.CHNH_2.CHNH_2.COOC_2H_5$. Die Säure wird in absolutem Alkohol suspendirt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade einige Stunden Salzsäuregas eingeleitet, wobei allmählich Lösung eintritt. Der beim Verdampfen des Alkohols bleibende Syrup krystallisirt bei längerem Stehen über Natronkalk und wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Er ist das Hydrochlorat des Esters.

Analyse: Ber. für $C_8H_{18}N_2O_4Cl_2$.

Procente: C 34.68, H 6.50, N 10.12, Cl 25.56.

Gef. » » 34.43, » 6.46, » 10.08, » 25.40.

Der salzsaure Ester löst sich in kaltem Wasser sehr leicht, viel schwerer in kaltem Alkohol, aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung krystallisiren farblose Nadeln. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge tritt Verseifung ein. Wird die concentrirte wässrige Lösung mit Natriumnitrit versetzt, so tritt auch bei starker Kühlung heftige Reaction ein und es scheidet sich unter lebhafter Gasentwicklung in reicher Menge ein gelbbraunes, ätherlösliches Oel von eigenthümlichem Geruch ab. Wir haben die Reaction bisher noch nicht weiter verfolgt.

Diacetylmesodiamidobernsteinsäure,

$$\begin{array}{l} COOH.CH.CH.COOH \\ CH_3.CO.NH\ NH.CO.CH_3. \end{array}$$

Bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100° wird die Säure in eine harzige Masse verwandelt, welche nach dem Abdestilliren des Chlorids beim Verreiben mit Wasser die Acetylverbindung auskrystallisiren lässt. Sie wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_6$.

Procente: C 41.38, H 5.17, N 12.07.

Gef. » » 41.26, » 5.15, » 12.02.

Das Acetylderivat ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in Krystallkörnern aus. In heissem Alkohol löst es sich schwer, in Aether und Benzol garnicht. Von Salzsäure wird es nicht leichter aufgenommen als von Wasser, dagegen löst es sich sehr leicht in Alkalien und kohlensauren Alkalien. Beim Erhitzen auf etwa 235° zersetzt es sich unter heftiger Gasentwicklung und es destilliren neben krystallisirenden Substanzen reichliche Mengen Essigsäure.

Dibenzoylmesodiamidobernsteinsäure,

$$\begin{array}{l} COOH.CH.CH.COOH \\ C_6H_5.CO.NH\ NH.CO.C_6H_5. \end{array}$$

Dieselbe wird durch Behandlung der alkalischen Lösung der Säure mit Benzoylchlorid in guter Ausbeute erhalten und kann durch Ausziehen mit Aether leicht von gleichzeitig gebildeter Benzoësäure, mit 10procentiger Salzsäure von unveränderter Diamidosäure befreit werden. Wir haben das Product aus 50procentiger Essigsäure umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_6$.

Procente: C 60.68, H 4.49, N 7.87.

Gef. » » 60.48, » 4.66, » 7.79.

Das Benzoylderivat schmilzt bei etwa 213° unter Zersetzung. Es löst sich in heissem Wasser, in Benzol und Aether fast garnicht, wohl aber in Alkohol und Essigsäure. Alkalien und kohlensaure Alkalien nehmen es leicht auf. Aus heisser verdünnter Essigsäure krystallisirt es in Krystallkörnern.

IV. Mesoweinsäure aus Mesodiamidobernsteinsäure.

10 g reine Säure wurden in der auf's neutrale Salz berechneten Menge Natronlauge gelöst, mit 2 Molekülen Natriumnitrit gemischt und auf 1 Liter verdünnt. Diese Flüssigkeit wurde in Portionen von 2—3 ccm in 1 Liter verdünnte Salzsäure, enthaltend 5 Moleküle Chlorwasserstoff, unter häufigem Schütteln eingetragen, so zwar, dass mit weiterem Zugeben gewartet wurde, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war und eventuell ausgeschiedene freie Amidosäure wieder verschwunden war. Die Operation nahm mehrere Tage in Anspruch. Die farblose Reactionsflüssigkeit wurde mit Natronlauge fast vollständig neutralisirt, dann auf $^1/_{10}$ ihres Volumens eingedampft und durch Chlorcalcium und Ammoniak gefällt. Das ausgeschiedene Kalksalz wurde nach längerem Stehen filtrirt, es wog 6 g.

Die ganze Menge des Kalksalzes wurde unter Anwendung von Thierkohle nach der von Anschütz[1]) empfohlenen Methode, durch Lösen in Salzsäure, Verdünnen auf 480 ccm, Neutralisiren der heissen Lösung mit Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure umkrystallisirt. Es wurden dann farblose, wohlausgebildete Krystalle erhalten. Sie zeigten zwischen Papier getrocknet, den für das mesoweinsaure Calcium charakteristischen Gehalt an 3 Molekülen Krystallwasser, welches sie erst bei 170° vollständig verloren.

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_6Ca$, $3\,H_2O$.

Procente: H_2O 22.31.

Gef. » 22.57, 23.02.

[1]) Ann. d. Chem. 226, 199.

Ber. für $C_4H_4O_6Ca$.

Procente: C 25.53, H 2.13, Ca 21.28.

Gef. » » 25.39, » 2.16, » 21.11.

Dem ursprünglich aus der Reactionsflüssigkeit ausgefällten Calciumsalz kann nur sehr wenig traubensaures Calcium beigemengt sein, denn solches wäre, wenn in irgend beträchtlicher Menge vorhanden, beim Uebersättigen der heissen salzsauren Lösung mit Ammoniak sofort ausgefallen, was auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs nicht beobachtet werden konnte.

Aus dem Calciumsalze wurde durch Zersetzen mit der berechneten Menge heisser, verdünnter Schwefelsäure und Abscheidung des Gypses durch verdünnten Alkohol, die freie Mesoweinsäure gewonnen. Die 10procentige Lösung derselben wurde im Polarisationsapparate geprüft und optisch inactiv befunden. Ein Theil der Säure wurde auf die übliche Methode in das saure Kalisalz verwandelt. Dieselbe krystallisirte aus der zum Syrup verdampften Lösung beim Stehen in Nädelchen, welche zum weitaus grössten Theil in kaltem Wasser viel leichter löslich waren, als Weinstein oder saures traubensaures Kali. Aber ein kleiner Theil war doch schwerlöslich und konnte aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Wir halten denselben in der That für saures traubensaures Kali, vermuthen aber, dass die seine Bildung verursachende Traubensäure ihre Entstehung einem kleinen Gehalte der verwendeten Mesodiamidobernsteinsäure an racemischer Säure verdanke.

V. Racemische Diamidobernsteinsäure.

Die Säure kann aus dem bei der Reduction des Dioxyweinsäureosazons zuletzt krystallisirenden Rohproducte durch Auskochen mit viel Wasser gewonnen werden, wobei die Mesosäure ungelöst bleibt. Bequemer ist folgendes Verfahren: 10 g des Rohdroducts werden in 55 ccm 10procentiger Salzsäure in der Wärme gelöst, mit 200 ccm Wasser versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Dabei scheidet sich Mesosäure ab. Beim Neutralisiren des Filtrats mit Natron fällt sofort racemische Säure krystallinisch aus. Nach längerem Stehen betrug ihre Menge 7.5 g. Geringe Mengen Mesosäure sind ihr wohl immer noch beigemengt; eventuell wird das Verfahren wiederholt. Die Krystalle der racemischen Säure enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches sie sehr langsam an der Luft, rascher und vollständig bei 130—140° verlieren. Die bei 140° getrocknete Säure hat die Zusammensetzung $C_4H_8N_2O_4$.

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_2O_4, H_2O$.

Procente: C 28.92, H 6.02, N 16.86, H_2O 10.84,

Gef. » 29.27, » 6.35, » 16.86, » 11.04, 10.65, 10.46.

Berechnet für $C_4H_8N_2O_4$.

Procente: C 32.43, H 5.41.

Gef. » » 32.37, » 5.45.

Die racemische Diamidobernsteinsäure zeigt im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie die Mesosäure, aber sie ist in heissem Wasser, wenn auch schwer, doch merklich löslich. Von den anderen üblichen indifferenten Lösungsmitteln wird sie nicht aufgenommen. Beim Ansäuern verdünnter Lösungen krystallisirt sie langsam in wohlausgebildeten, farblosen Prismen. Beim Erhitzen sublimirt sie im Gegensatze zur Mesosäure, nicht, sondern zersetzt sich unter Verkohlung und Ammoniakentwicklung. In verdünntem Ammoniak ist die racemische Säure viel leichter löslich, als die inactive, und die ammoniakalische Lösung der ersteren lässt erst bei längerem Kochen freie Säure ausfallen.

0.5 g der racemischen Säure in 8 ccm 10procentiger Salzsäure aufgenommen, bleiben auch nach dem Verdünnen mit 30 ccm Wasser und bei längerem Stehen in Lösung. Von 0.5 g Mesosäure, in derselben Menge kochender Salzsäure gelöst, hatten sich nach dem Verdünnnen mit 30 ccm Wasser und 15stündigem Stehen, etwa 0.4 g wieder abgeschieden.

Kupfersalz der racemischen Diamidobernsteinsäure. — Von den Salzen der Säure haben wir nur diese Verbindung bisher genauer untersucht. Sie wurde wie das entsprechende Salz der Mesosäure gewonnen und aus Ammoniak umkrystallisirt, wobei sie in tiefblauen in Wasser unlöslichen Blättchen erhalten wird. Diese enthalten Krystallwasser und daneben etwas Ammoniak. Ersteres entweicht bei 130°, letzteres dagegen bleibt auch bei dieser Temperatur, sodass sich der Kupfergehalt der bei 130° getrockneten Substanz etwas niederer erwies, als die Formel des neutralen Kupfersalzes verlangt.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_2O_4Cu$

Procente: Cu 30.14,

gef. » » 29.18.

Diäthylester. — Das Hydrochlorat des Esters wurde wie bei der Mesosäure beschrieben dargestellt, konnte aber bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Diacetylderivat. — Dasselbe wird wie das Mesosäurederivat gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_4$

Procente: N 12.07,

gef. » » 12.21.

Beim Erhitzen auf 235° tritt wie beim entsprechenden Mesoderivat Zersetzung ein, aber es scheint dabei keine Essigsäure zu entstehen. Die Producte dieser Zersetzung sollen erst genauer untersucht werden.

Das Dibenzoylderivat der racemischen Diamidobernsteinsäure krystallisirt aus 50 procentiger Essigsäure in feinen,

glänzenden Nadeln und hält auch im Vacuum ein Molekül Krystallwasser zurück.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_6, H_2O$

Procente: C 57.75 H 4.81 N 7.48

gef. » » 57.75 » 5.27 » 7.58.

Die Substanz schmilzt bei 182° (uncorr.) unter Gasentwickelung zu einer klaren Flüssigkeit. Sie ist in absolutem Alkohol und in Eisessig ziemlich leicht löslich, unlöslich in Aether und Benzol. In heissem Wasser löst sie sich etwas leichter, als das Mesoproduct.

VI. Traubensäure aus racemischer Diamidobernsteinsäure.

6 g der Diamidosäure wurden in 120 ccm 10 procentiger Salzsäure gelöst, mit 1 L Wasser verdünnt und dazu bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 9 Stunden eine Lösung von 5.6 g Natriumnitrit unter häufigem Schütteln eingetragen. Schliesslich wurde einige Stunden stehen gelassen, die Säure mit Natron zum grössten Theil neutralisirt und auf ca. 250 ccm eingedampft. Durch Fällen mit Chlorcalcium und Ammoniak wurden 3.9 g Kalksalz erhalten.

Das Kalksalz wurde mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure gekocht, der gebildete Gyps durch Zusatz von Alkohol abgeschieden, das Filtrat eingeengt und nochmals mit Alkohol gefällt. Die nach Verjagen des Alkohols in der Lösung befindliche freie Säure wurde auf die übliche Weise in das saure Kalisalz verwandelt, welches sich zum grossen Theil sofort als krystallinischer Niederschlag abschied. Aus dem Filtrat wurden noch weitere Mengen durch Einengen und Zugeben des gleichen Volumens Alkohol gewonnen, im Ganzen 2.25 g. Sie wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt und stimmten dann in Löslichkeit, Krystallisation etc. vollkommen mit einem aus käuflicher Traubensäure gewonnenen Kontrollpräparate überein.

Analyse: Ber. für $C_4H_5O_6 . K$

Procente: K 20.74,

gef. » » 20.55, 20.47.

Aus einem Theil des Kalisalzes wurde mit Schwefelsäure die freie Säure hergestellt, durch Alkohol vom Kaliumsulfat getrennt und im Polarisationsapparat geprüft. Eine etwa 10 procentige Lösung zeigte in 10 ccm langer Schichte keine Drehung der Ebene des polarisirten Lichtes.

Ein anderer Theil des schwerlöslichen Kalisalzes wurde durch Fällen der heissen Lösung mit Calciumacetat ins Calciumsalz übergeführt. Dasselbe zeigt den für das traubensaure Calcium charakteristischen Wassergehalt von 4 Molekülen Krystallwasser, welche es erst bei 170° vollständig verliert.

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_6Ca$, $4\,H_2O$

Procente: H_2O 27.69,

gef. » » 27.69.

Ber. für $C_4H_4O_6Ca$

Procente: Ca 21.28,

gef. » » 21.20.

Aus den letzten alkoholischen Mutterlaugen des sauren traubensauren Kalis wurde beim Eindampfen ein syrupöses Kalisalz gewonnen, dessen wässrige Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak 0.35 g eines schwerlöslichen Calciumsalzes lieferte. Diese wurden in möglichst wenig Salzsäure gelöst, auf 28 ccm verdünnt und 2 Tage stehen gelassen. Nachdem sich hierbei nichts ausgeschieden hatte (Abwesenheit von Traubensäure) wurde zum Kochen erhitzt, mit Ammoniak alkalisch und sofort mit Essigsäure wieder sauer gemacht. Bei längerem Stehen krystallisirten 0.3 g eines Calciumsalzes, welches nach Aussehen, Wasser- und Calciumgehalt zu schliessen, mesoweinsaures Calcium war.

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_6Ca$, $3\,H_2O$

Procente: H_2O 22.31

gef. » » 23.51.

Ber. für $C_4H_4O_6Ca$

Procente: Ca 21.28

gef. » » 21.18.

Wir haben also aus 6 g racemischer Diamidobernsteinsäure etwa 3.5 g traubensaures und nur den zehnten Theil mesoweinsaures Calcium erhalten. (Zusammen ungefähr 50 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge). Wir sind der Ansicht, dass die geringe Menge Mesosäure von einem kleinen, schwer zu entfernenden Gehalt unseres Ausgangsmaterials an Mesodiamidobernsteinsäure herstamme.

---

382. H. Erdmann: Ueber die Oxydation des Chloroforms mit Chromsäure und über die Darstellung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Trotz der zahlreichen in der Literatur verzeichneten Bildungsmethoden für Phosgen benutzt man zu dessen Darstellung bis jetzt fast ausschliesslich die directe Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd; also dieselbe Reaction, durch welche J. Davy [1]) im Jahre 1812 das

[1]) On a gaseous Compound of carbonic Oxide and Chlorine, Phil. Trans. 1812, 144.

Kohlenoxychlorid zuerst erhielt und die diesen Forscher veranlasste, dem unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes gewonnenen neuen Körper den Namen Phosgen [1]) zu ertheilen. Seit einer Reihe von Jahren hat die Technik, namentlich durch die Bemühungen von A. Kern [2]), die Schwierigkeiten zu überwinden vermocht, welche sich der Ausführung dieser Methode und der Handhabung des Chlorkohlenoxyds im Grossen entgegenstellen; gleichwohl wird der Versandt und die Aufbewahrung des Phosgens, namentlich in kleineren Mengen für Laboratoriumszwecke, durch seine physikalischen Eigenschaften erheblich erschwert, so dass es wünschenswerth erscheinen muss, sich dieses Chlorid direct vor dem Gebrauch im Laboratorium selbst herstellen zu können. Dazu eignet sich aber der Davy-Process, selbst in der handlicheren Form, welche ihm Wilm und Wischin [3]) gegeben haben, durchaus nicht. Wenn man sich auch nach Paternò [4]) von der Gunst der Witterung unabhängig macht, so bleibt immer die grosse Unannehmlichkeit, zwei Gasströme entwickeln und gleichzeitig genau reguliren zu müssen. Jedes Verfahren, welches vom Kohlenoxyd ausgeht — das gilt also auch für die von A. W. v. Hofmann [5]) entdeckte Chlorirung mit Antimonpentachlorid, die übrigens nach den eigenen Angaben Hofmann's nicht glatt verläuft — leidet überdies an dem Uebelstand, dass jede Verunreinigung des Kohlenoxydgases die Condensirung des gebildeten Phosgens erheblich erschwert, indem der Strom uncondensirbaren Gases namhafte Mengen des flüchtigen Reactionsproductes in Dampfform der Verflüssigung entzieht.

Durch Oxydation des Chloroforms mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure stellten Emmerling und Lengyel [6]) im Jahre 1869 Phosgen dar; doch betrug die Ausbeute aus 20 g Chloroform mit erheblichem Aufwand an Reagentien statt 16½ g nur 4 g flüssiges Chlorkohlenoxyd. Obwohl dieses Ergebniss sowie der Umstand, dass die Entdecker des Verfahrens selbst sich behufs Bereitung grösserer Mengen Phosgen wieder der Methode von Wilm und Wischin zuwandten, nicht sonderlich ermuthigen konnte, habe ich einige Versuche angestellt, um das Verfahren von Emmerling und Lengyel zu verbessern. In der That liess sich durch Anwendung rauchender Schwefelsäure die Reaction etwas glatter gestalten; aber die Ausbeuten liessen immer noch viel zu wünschen übrig, sodass ich es unterlasse, meine diesbezüglichen Versuche genauer zu beschreiben, da die unten angegebene Methode viel bessere Resultate liefert. Be-

---

[1]) Daselbst S. 151.

[2]) Vergl. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, Bd. I, S. 71. [3]) Ann. d. Chem. 147, 150. [4]) Jahresber. f. Chem. 1878, 229.

[5]) Ann. d. Chem. 70, 139. [6]) Ann. d. Chem. Supl. 7; vergl. auch diese Berichte 2, 546.

tonen muss ich aber, dass Emmerling und Lengyel die Reaction nicht richtig interpretirt haben. Die genannten Autoren geben die Umsetzungsgleichung:

$$2\,CHCl_3 + 3\,O = 2\,COCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

und wollen das entwickelte Chlor durch Antimon absorbirt haben. Thatsächlich entwickelt sich aber, wenigstens bei Anwendung einer destillirten oder schwach rauchenden Schwefelsäure keine Spur von Chlorgas und das Vorlegen von Antimon ist gänzlich überflüssig. Wohl aber ist das Rohphosgen schwach gelb gefärbt und in dem Entwicklungsgefäss hinterbleibt ein braunrothes, auf dem Schwefelsäuregemisch schwimmendes, destillirbares Oel, welches Emmerling und Lengyel ganz übersehen haben. Dieses Oel ist nichts anderes als Chromylchlorid; die Reaction verläuft somit nach der Gleichung:

$$2\,CHCl_3 + CrO_3 + 2\,O = 2\,COCl_2 + CrO_2Cl_2 + H_2O.$$

Hierdurch erklärt sich, was Emmerling und Lengyel rein empirisch festgestellt haben, dass bedeutend grössere Quantitäten von Chromat nothwendig sind, als sich nach ihrer Umsetzungsgleichung berechnen. Die Corrosion des Antimons, von der die genannten Autoren ausdrücklich sprechen, muss durch das Phosgen [1]) selbst oder durch die Chromylchloriddämpfe veranlasst worden sein.

Schon vor Emmerling und Lengyel hatte Schützenberger [2]) über die Darstellung des Chlorkohlenoxyds gearbeitet und nach jahrelangen Bemühungen, ebenfalls im Jahre 1869, in der Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefelsäureanhydrid eine reichliche Quelle für Gewinnung des interessanten Gases entdeckt [3]). Die Schützenberger'sche Reaction scheint aber von Anderen zur Darstellung des Phosgens kaum benutzt worden zu sein; vermuthlich, weil seine Angaben über diesen Gegenstand sehr kurz gehalten sind und namentlich weil zur Zeit der Schützenberger'schen Arbeiten

[1]) Dass Phosgen auf Antimon bei höherer Temperatur einwirkt, hat schon Davy (a. a. O. S. 146) nachgewiesen.

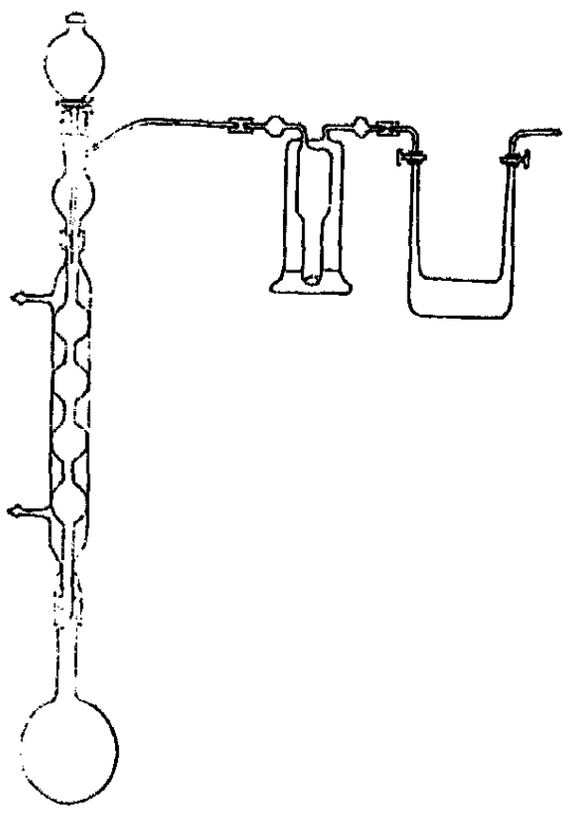
[2]) Sur quelques réactions donnant lieu à la formation de l'oxychlorure de carbone, Compt. rend. 66, 747.

[3]) Compt. rend. 69, 352; Ann. d. Chem. 154, 375. — Die Arbeiten Schützenberger's sind nur in französischen und in deutschen Zeitschriften abgedruckt; zur Kenntniss der englischen Chemiker brachte Armstrong die Resultate Schützenberger's in einem »Contributions to the History of the acids of the Sulphur Series« (Proc. Royal Soc. 18, 502) betitelten Aufsatze, in dem aber die Arbeit Schützenberger's nur beiläufig citirt wird, um dem Autor eine unrichtige Siedepunktsangabe vorzuwerfen. So konnte auch in diese Berichte 3, 730 eine Notiz gelangen, in der Armstrong irrthümlich als der Entdecker der Reaction zwischen Schwefelsäureanhydrid und Tetrachlorkohlenstoff figurirt.

die betreffenden Ausgangsmaterialien zu kostbar waren. Seit der Tetrachlorkohlenstoff noch erheblich wohlfeiler als das Chloroform geworden ist und auch Schwefelsäureanhydrid als Massenartikel im Handel ist, steht aber der Benutzung dieser Reaction, die unter geeigneten Bedingungen ausserordentlich glatt verläuft, nichts mehr im Wege. Nur verwendet man statt des unhandlichen, stets polymerisirten Anhydrids sehr zweckmässig die durch Mischen von 4 Th. Anhydrid mit 1 Th. Monohydrat hergestellte Verbindung $5\,SO_3 + H_2SO_4$, welche als »80procentige rauchende Schwefelsäure« käuflich ist, bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig bleibt und im Falle des Erstarrens (bei Winterkälte) durch mehrstündiges gelindes Erwärmen leicht wieder geschmolzen werden kann. Ferner muss man dafür Sorge tragen, dass das Anhydrid mit dem organischen Chlorid sehr gut durchgemischt wird, was man in nachstehend beschriebenem Apparat mühelos erreicht.

Darstellung von Phosgen.

100 ccm Tetrachlorkohlenstoff[1]) werden in einem Rundkolben von 300 ccm Inhalt im kochenden Wasserbade zum lebhaften Sieden erhitzt und aus einem Tropftrichter mit zur Spitze ausgezogenem Hals 120 ccm 80procentiges Oleum[2]) in der durch beistehende Zeichnung erläuterten Weise so zugegeben, dass jeder Tropfen des Anhydrids zuerst in dem senkrecht stehenden Kugelkühler mit den aufsteigenden Dämpfen des Tetrachlorids in innige Berührung gelangt und dann erst in das Siedegefäss herabfällt. Das in regelmässigem Strome entwickelte Phosgen wird in einer ganz aus Glas geblasenen Waschflasche mit wenig[3]) concentrirter Schwefelsäure gewaschen, um die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid und Pyrosulfurylchlorid zurückzuhalten und in



[1]) Dargestellt aus Schwefelkohlenstoff; bezogen von der Firma Müller und Dubois in Mannheim.

[2]) Bezogen von den Königl. sächsischen Hüttenwerken, Freiberg i Sachsen.

[3]) Eine hohe Schicht Säure würde Druck im Appararat erzeugen und das Zufliessen des Anhydrids dadurch verhindern.

einer mit Kältemischung umgebenen Hofmann'schen Vorlage verdichtet. Die Waschflasche erwärmt sich leicht etwas, so dass man sie zweckmässig in ein Becherglas mit kaltem Wasser einstellt. Bei den Verbindungen muss Glas an Glas stossen; die Dichtungen stellt man am besten nur durch Gummischlauchstücke her.

Das Phosgen verdichtet sich sehr leicht, da es mit keinerlei anderen Gasen verunreinigt ist. Wenn alles Oleum eingetropft ist und die Gasentwicklung nachlässt, erhitzt man den Rundkolben noch 5 Minuten auf freier Flamme zum Sieden, um das gelöste Phosgen auszutreiben. Die Ausbeute an rohem Kohlenoxychlorid entspricht 90 pCt. der Theorie. Man rectificirt das Destillat, indem man das Siedegefäss mit der Hand erwärmt, das gasförmige Phosgen nochmals durch Schwefelsäure streichen lässt und in einer Kältemischung condensirt. Ein wenig Tetrachlorkohlenstoff und Pyrosulfurylchlorid, die das rohe Phosgen verunreinigen, bleiben bei der Rectification zurück.

Als Rückstand der Phosgenbereitung hinterbleibt im Rundkolben eine bräunliche, aus Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$ und Chlorsulfonsäure $Cl.SO_3H$ bestehende Flüssigkeit, die durch Destillation gereinigt wird. Das Gemisch der beiden Schwefelsäurechloride stellt dann eine an der Luft rauchende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 130—150° dar, die wegen ihrer guten sulfurirenden Eigenschaften[1]) als Nebenproduct im Laboratorium willkommen sein wird.

Halle a/S., 27. Juli 1893.

---

383. Richard Möhlau und R. Berger: Ueber die Einführung der Phenylgruppe in cyclische Verbindungen mittels Diazobenzol.

[Mitgetheilt von R. Möhlau.]

(Eingegangen am 3. August.)

Unter der Voraussetzung, dass äquivalente Mengen eines Diazosalzes, z. B. eines Diazochlorids, und einer cyclischen Verbindung, z. B. eines aromatischen Kohlenwasserstoffes, mit einander in Wechselwirkung treten, kann offenbar ein dreifacher Reactionsvorgang sich vollziehen.

Entweder vereinigt sich das Chloratom des Diazochlorids mit einem Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffes zu Chlorwasserstoff und es entsteht ein Azokörper, z. B.:

---

[1]) Für die Chlorsulfonsäure ist die energische sulfurirende Wirkung allgemein bekannt; für das Pyrosulfurylchlorid haben Heumann und Köchlin (diese Berichte 16, 483) diese Eigenschaft nachgewiesen.

$$C_6H_5 . N_2 . Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5 . N_2 . C_6H_5.$$

Oder es findet neben der Chlorwasserstoffbildung eine Elimination von Stickstoff statt, zu Folge deren ein Product resultirt, welches die beiden cyclischen Reste in durch Kohlenstoff vermittelter Bindung enthält, z. B.:

$$C_6H_5 . N_2 . Cl + C_6H_6 = HCl + N_2 + C_6H_5 . C_6H_5.$$

Endlich kann das Diazochlorid einer intramolecularen Reaction unterliegen, bei welcher Stickstoff als solcher abgespalten und gechlorter Kohlenwasserstoff gebildet wird, z. B.:

$$C_{10}H_7 . N_2 . Cl = N_2 + C_{10}H_7 . Cl.$$

Die zunächst auf feste salzsaure Salze von Diazokohlenwasserstoffen sich erstreckende Untersuchung hat ergeben, dass von den drei angedeuteten Reactionsweisen die letzte dann und ausschliesslich Platz greift, wenn das Diazochlorid einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthält, oder wenn, wie im Diazonaphtalinchlorid, der vorhandenen eine zweite cyclische Kohlenstoffkette angelagert ist; dass im Allgemeinen aber die beiden letzten Reactionsarten neben einander verlaufen, während die erste kaum zur Geltung gelangt.

Aus Vorstehendem ergiebt sich die Möglichkeit, die Phenylgruppe an Stelle von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff in cyclische Verbindungen mittels Diazobenzolchlorid einzuführen.

Eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol, Diphenyl, Naphtalin konnten diesem Substitutionsprocess mit Erfolg unterworfen werden. Auch das dem Benzol so nahe stehende Thiophen, ferner Pyridin und Chinolin erwiesen sich der Phenylirung zugänglich.

Ehe wir nun zur Beschreibung der einzelnen Versuche übergehen, möchten wir noch bemerken, dass die Einwirkung der Diazochloride auf die cyclischen Verbindungen im Allgemeinen stets nach dem gleichen Verfahren vorgenommen wurde.

Eine Suspension des Chlorids in einem Ueberschuss der cyclischen Verbindung wurde in einem Rundkolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald die Entwicklung von Stickstoff (und Salzsäure) begann, wurde keine Wärme mehr zugeführt, vielmehr wurde bei zu lebhafter Einwirkung gekühlt und erst gegen Ende der Reaction wieder erwärmt, so lange noch Gasentwicklung deutlich wahrnehmbar war.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe und das Thiophen reagiren sehr träge, die Reaction wird jedoch lebhaft und zugleich wird die Ausbeute günstig beeinflusst, wenn man dem Gemisch etwas synthetisches Aluminiumchlorid[1]) hinzufügt. Bei der Umsetzung mit Pyridin und Chinolin ist die Gegenwart von Aluminiumchlorid überflüssig.

[1]) Diese Berichte 25, 3521.

Experimenteller Theil.

1. Diazobenzolchlorid und Benzol: Bildung von Diphenyl und Chlorbenzol.

Das Product der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ist eine dunkelfarbige Flüssigkeit, welche zur Entfernung des Chloraluminiums mit Wasser geschüttelt wurde. Hierauf unterwarfen wir die Benzollösung der fractionirten Destillation und wechselten die Vorlage, sobald ein Tropfen des Destillates beim Abkühlen erstarrte.

Das erste Destillat enthielt Chlorbenzol, welches durch wiederholte Fractionirung daraus isolirt werden konnte. Auf eine Ausbeutebestimmung musste verzichtet werden, weil sich eine völlige Trennung aller chlorhaltigen Antheile vom begleitenden Benzol nicht bewerkstelligen liess.

Das die zweite Fraction bildende Destillat wurde alsbald fest. Zur Reinigung wurde das krystallinische Product aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so chlorfreie, weisse, blättrige Krystalle von Diphenyl vom Schmelzpunkt 70.5°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}$.

Procente: C 93.51, H 6.49.

Gef. » » 93.65, » 6.48.

Die Ausbeute an Diphenyl betrug 33 pCt. vom Gewicht des angewendeten Anilins.

Culmann und Gasiorowsky[1]) erhielten bei der Zersetzung von Diazobenzolchlorid und Diazobenzolformiat mit Zinnchlorür in wässriger Lösung 4 bezw. 9 pCt. der angewendeten Menge Anilin an Diphenyl.

Gattermann[2]) gewann durch Zerlegung von Diazobenzolsulfat in wässrig-alkoholischer Lösung mittels Kupferpulver bis zu 22 pCt. Diphenyl.

Die gleiche Ausbeute erreichten wir durch Einwirkung von festem Diazobenzolsulfat auf überschüssiges Benzol. Dabei wurde das Sulfat in kleinen Portionen in das angewärmte Benzol eingetragen und die Beendigung der Stickstoffentwicklung jedesmal abgewartet. Die von der abgespaltenen Schwefelsäure getrennte Benzollösung hinterliess beim Abdunsten sofort reines Diphenyl.

2. Diazobenzolchlorid und Toluol: Bildung von Phenyltolyl und Chlorbenzol.

Wegen der heftigen Reaction trägt man zweckmässig das Diazobenzolchlorid, mit wenig Toluol gut angerührt, allmählich in mit Aluminiumchlorid versetztes, angewärmtes Toluol unter häufigem Umschütteln ein und erhitzt zuletzt bis zum Sieden.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 40, 97. [2]) Diese Berichte 23, 1226.

Aus dem Reactionsproduct konnte durch fractionirte Destillation neben unverändertem Toluol und gebildetem Chlorbenzol ein gelbfarbiges, oberhalb 200° siedendes Oel isolirt werden. Dasselbe war noch etwas chlorhaltig und wurde daher über Natrium destillirt.

Die rectificirte, nun farblose Flüssigkeit siedete zwischen 258 und 265°.

Sie besitzt einen an Diphenyl erinnernden Geruch und erstarrt nicht, wenn sie während zwölf Stunden einer Temperatur von — 20° ausgesetzt wird.

Ihre Zusammensetzung entspricht derjenigen des Phenyltolyls.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}$.

Procente: C 92.86, H 7.14.

Gef. » » 92.60, » 7.18.

Oxydation. Um über die Bestandtheile des offenbar aus einer Mischung isomerer Phenyltolyle bestehenden Productes Aufschluss zu erhalten, wurde zunächst eine Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 : 3) durchzuführen versucht. Da jedoch die Einwirkung auch nach dreitägigem Sieden damit eine nur sehr geringe war, wurde diese Methode verlassen, dafür das in verdünnter Natronlauge suspendirte Oel unter häufigem Schütteln mit einer fünfprocentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt und davon solange hinzugefügt, bis auch in der Wärme keine Entfärbung mehr eintrat. Die hierauf durch schweflige Säure entfärbte Oxydationsflüssigkeit wurde zur Entfernung unangegriffenen Kohlenwasserstoffs mit Aether ausgeschüttelt, nach Abtrennung davon die wässrige Schicht mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und diese wiederum mit Aether durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdunsten einen weissen, festen Rückstand, welcher an kohlensaures Ammon nur einen kleinen Theil abgab.

Das rückständige Product krystallisirte aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 217.5—218° und erwies sich mit *p*-Diphenylcarbonsäure identisch.

Für die Zusammensetzung unseres Phenyltolyls folgt hieraus, dass dasselbe zum Theil aus *p*-Phenyltolyl besteht. Letzteres wird von Carnelley, welcher es einerseits durch Pyrocondensation von Benzol und Toluol[1]), andererseits aus *p*-Bromtoluol und Brombenzol nach der Fittig'schen Methode erhielt[2]), als eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 263—267° beschrieben, welche bei — 2 bis — 3° krystallinisch erstarrt, während nach Barbier[3]) das durch Behandeln eines Gemenges von Brombenzol und flüssigem Bromtoluol mit Natrium dargestellte Phenyltolyl den Siedepunkt 258—260° besitzt. Unser

[1]) Jahresber. 1876, 419. [2]) Journal of the chemical Society 37, 706.
[3]) Diese Berichte 7, 1548.

Phenyltolyl zeigt den Siedepunkt 258—265°. Wir vermuthen daher, dass es aus einem Gemenge von *p*- und *o*-Phenyltolyl besteht. Leider ist uns nicht gelungen, in dem Oxydationsproduct neben der *p*-Diphenylcarbonsäure die isomere Orthosäure aufzufinden.

3. Diazo-*o*- und *p*-toluolchlorid und Benzol: Bildung von *o*- und *p*-Chlortoluol.

Die Erwartung, reines *o*- und *p*-Phenyltolyl durch Einwirkung von Diazo-*o*-toluolchlorid bezw. Diazo-*p*-toluolchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu gewinnen, hat sich nicht erfüllt. Wir erhielten neben unangegriffenem Benzol ausschliesslich *o*- bezw. *p*-Chlortoluol. Demnach hat sich bei der Zerlegung der Diazotoluolchloride lediglich die durch die Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_4 . N_2 . Cl = N_2 + CH_3 . C_6H_4 . Cl$$

wiedergegebene intramoleculare Umsetzung vollzogen.

Als wir statt des Benzols Toluol anwandten, bildeten sich gleichfalls nur die Chlortoluole.

4. Diazobenzolchlorid und Diphenyl: Bildung von *p*-Diphenylbenzol, Isodiphenylbenzol und Chlorbenzol.

In 85 g geschmolzenes Diphenyl wurde unter zeitweisem Zusatz von im Ganzen 20 g Aluminiumchlorid eine aus 110 g salzsaurem Anilin und 100 g Isoamylnitrit bereitete Menge Diazobenzolchlorid allmählich eingetragen. Sobald die lebhafte Stickstoff- und Salzsäureentwicklung zu Ende war, wurde das dunkelfarbige, noch flüssige Reactionsproduct mit Benzol versetzt, die Benzollösung mit Wasser durchgeschüttelt, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und der fractionirten Destillation unterworfen.

Es wurden vier Fractionen erhalten.

Die erste, bis 127° siedende, bestand aus chlorhaltigem Benzol; die zweite ging von 127—137° über und schied beim Erkalten Diphenyl aus, von dem abfiltrirt wurde. Das Filtrat ergab nach mehrfacher Rectification Chlorbenzol vom Siedepunkt 128° bei 752 mm Druck.

Die dritte Fraction siedete von 240—280° und bestand im Wesentlichen aus Diphenyl. Von den angewendeten 85 g wurden 42 g reines Diphenyl zurückerhalten.

Die vierte Fraction siedete oberhalb 320°. Die Gesammtmenge des destillirten Productes betrug 18 g. Es erstarrte in der Kälte zu einer mit etwas öliger Substanz durchsetzten krystallinischen Masse. Dieselbe wurde in einer reichlichen Menge kochenden Alkohols aufgenommen, worauf sich aus der klaren Lösung beim Erkalten 3.8 g schneeweisser Krystalle vom Schmelzpunkt 204° abschieden. Sie wurden aus Benzol nochmals umkrystallisirt und bildeten nun Blättchen vom Schmelzpunkt 205°.

Die Verbindung erwies sich als *p*-Diphenylbenzol.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}$.

Procente: C 93.91, H 6.09.

Gef. « » 93.97, » 6.11.

Die vom Diphenylbenzol abfiltrirte alkoholische Lösung wurde allmählich mit Wasser verdünnt. Dabei fiel zuerst ein öliger Körper aus. Sobald eine Probe auf weiteren Wasserzusatz eine mehr flockige Fällung zeigte, wurde die von der öligen Ausscheidung getrennte Flüssigkeit unter Zusatz von Thierkohle gekocht, filtrirt und das Filtrat nach dem Erkalten mit viel Wasser versetzt. Der nun ausfallende flockige Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Diese Verbindung bildete büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 85° und besass ebenfalls die Zusammensetzung des Diphenylbenzols.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}$.

Procente: C 93.91, H 6.09.

Gef. » » 93.68, » 6.24.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann in Eisessig.

Moleculargewicht: Ber. 230.

Gef. 225.

Seinen Eigenschaften gemäss war der Kohlenwasserstoff identisch mit dem nach G. Schultz[1]) bei der Pyrocondensation von Benzol neben Diphenyl und *p*-Diphenylbenzol auftretenden Isodiphenylbenzol.

Ein durch die Güte des Hrn. Schultz ermöglichter directer Vergleich ergab in der That die vollkommene Identität beider Verbindungen.

5. Diazobenzolchlorid und Naphtalin: Bildung von α- und β-Phenylnaphtalin und von Chlorbenzol.

Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Naphtalin ist in einer besonderen Notiz vor Kurzem berichtet worden[2]).

Zur Ergänzung der dort angeführten Literatur ist noch nachzutragen, dass Erlenmeyer[3]) das β-Phenylnaphtalin durch Erhitzen von Phenylmilchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° erhalten hat.

Sodann war uns ebenfalls entgangen, dass Smith[4]) in einer neueren Publication gegenüber Zincke[5]) seine Behauptung aufrecht

---

[1]) Ann. d. Chem. 174, 233; 203, 129.

[2]) Diese Berichte 26, 1196.

[3]) Diese Berichte 13, 304. Vergl. auch v. Miller und Rhode, diese Berichte 23, 1078. [4]) Diese Berichte 24, Ref. 722.

[5]) Ann. d. Chem. 240, 143.

erhält, dass beim Leiten der Dämpfe von Naphtalin und Brombenzol durch eine rothglühende Röhre β-Phenylnaphtalin vom Schmelzpunkt 101° entsteht, welches in das bei 110° schmelzende Chinon überführbar ist.

Ganz kürzlich ist es auch Bamberger und Chattaway[1]) gelungen, die Angabe von Graebe[2]) und Schmidt[3]), dass sich bei der Destillation von Chrysochinon über erhitzten Natronkalk Phenylnaphtalin bildet, zu bestätigen. Sie haben dasselbe in analoger Weise aus Chrysensäure gewonnen und mit β-Phenylnaphtalin identisch befunden. Den Schmelzpunkt desselben geben diese Forscher zu 102 bis 102.5° an.

Wir haben unser Product nochmals auf seinen Schmelzpunkt geprüft und finden 101.5°.

6. β-Diazonaphtalinchlorid und Benzol: Bildung von β-Chlornaphtalin.

Die Einwirkung der beiden Diazonaphtalinchloride auf Benzol wurde in der Erwartung in Aussicht genommen, auf diese Weise gleichfalls zu den beiden Phenylnaphtalinen zu gelangen.

Bezüglich der Ausgangsmaterialien sei vorbemerkt, dass uns die Darstellung von festem α-Diazonaphtalinchlorid nicht gelungen ist, dagegen erhielten wir die β-Verbindung in guter Ausbeute, als wir einer gut gekühlten, ätherischen Isoamylnitritlösung eine äquivalente Menge fein pulverisirtes, salzsaures β-Naphtylamin, welches mit Alkohol zu einem nicht zu dicken Brei angerührt war, allmählich hinzufügten. Die Diazotirung vollzieht sich in wenigen Minuten. Man filtrirt das gebildete Diazochlorid, wäscht es mit kaltem Aether und trocknet es im evacuirten Exsiccator.

Als wir nun das β-Diazonaphtalinchlorid mit Benzol unter Zugabe von Aluminiumchlorid erwärmten, die lebhafte Reaction vorübergehen liessen und die Benzollösung aufarbeiteten, restirte nach dem Abdestilliren des Benzols eine durch nebenbei gebildetes Benzolazonaphtalin geröthete, alsbald erstarrende, chlorhaltige Masse. Zur Entfernung des Azokörpers wurde das Product in Alkohol gelöst und mit etwas Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure bis zur Entfärbung erwärmt. Nach Abdunsten des Alkohols, Waschen mit Wasser und Trocknen ging die Substanz bei der Destillation von 245—260° und bei Wiederholung derselben in der Hauptsache bei 250—252° über.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirte der Körper in voluminösen, blättrigen, perlmutterglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 57—58°.

---

[1]) Diese Berichte 26, 1745. [2]) Diese Berichte 6, 66.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 9, 285.

Es war demnach β-Chlornaphtalin gebildet worden, welches aus dem β-Diazonaphtalinchlorid durch Abspaltung von Stickstoff entstanden war.

Chlorbestimmung: Ber. für $C_{10}H_7.Cl$.

Procente: Cl 21.79.

Gef. » » 21.42.

Die Ausbeute betrug 42 pCt. des angewendeten β-Naphtylamins.

7. Diazobenzolchlorid und Thiophen: Bildung von β-Phenylthiophen.

Ein Gemisch von Diazobenzolchlorid und Thiophen reagirt in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei Wasserbadtemperatur lebhaft auf einander ein, wobei Stickstoff und Salzsäure entweichen. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product mit Wasser behandelt und mit Wasserdampf destillirt. Erst ging unverändertes Thiophen über, hierauf folgte ein Körper, welcher im wässrigen Destillat, theilweise schon im Kühler, fest wurde. Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dann destillirt und schliesslich nochmals umkrystallisirt.

Die Verbindung bildet silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 56—57°. Der Siedepunkt liegt bei 254°. Ihre Zusammensetzung entspricht derjenigen eines Phenylthiophens.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8S$.

Procente: C 75.00, H 5.00, S 20.00.

Gef. » » 75.05, » 5.25, » 19.86.

Dieses Phenylthiophen ist, wie schon aus dem abweichenden Schmelzpunkt (56—57° gegenüber 40—41°) hervorgeht, von Paal's α-Phenylthiophen[1]) wesentlich verschieden. In ihm liegt liegt sehr wahrscheinlich das von der Theorie angedeutete isomere β-Phenylthiophen vor.

Es ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und besitzt einen angenehmen, aber von demjenigen des α-Phenylthiophens verschiedenen, aromatischen Geruch. In kaltem Wasser ist es unlöslich, spurenweise löslich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in ausserordentlich feinen, winzigen, silberglänzenden Blättchen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfliesslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sich der Körper fest und krystallinisch ab. (Unterschied vom α-Phenylthiophen, welches aus diesen Mitteln ölig herauskommt und erst nach einiger Zeit krystallisirt.)

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung rothorange gefärbt und in der Kälte mit gelber Farbe gelöst. Die gleiche Reaction liefert das α-Phenylthiophen, jedoch ist die Lösung weniger

[1]) Knes und Paal, diese Berichte 19, 3141.

intensiv gefärbt. Wasser scheidet das β-Phenylthiophen aus der schwefelsauren Lösung ebenfalls unverändert wieder ab.

Bei der Indopheninreaction sind die zeitlich aufeinanderfolgenden Färbungen: grünlich, olive, indigblau, dunkelblau zu beachten. Bei der gleichen Reaction mit α-Phenylthiophen tritt erst eine blauviolette, dann dunkelblaue Farbe auf.

Verschieden sind auch die Erscheinungen, welche sich bei Anwendung der Laubenheimer'schen Reaction zeigen.

Löst man in 5 ccm Phenanthrenchinonlösung (0.5 g Phenanthrenchinon in 100 ccm Eisessig) β-Phenylthiophen und setzt der Lösung unter Kühlung 5 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, so erfolgt alsbald in oliver Flüssigkeit eine Abscheidung bräunlicher Flocken. Giesst man dieselbe nach 5 Minuten in Wasser, so scheiden sich grüne Flocken ab, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Letztere Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser wieder grüne Flocken ab.

Führt man denselben Versuch mit α-Phenylthiophen aus, so bemerkt man bei vorsichtigem Zusatz der Schwefelsäure zunächst das Auftreten einer wieder verschwindenden violetten Färbung, dann die Abscheidung braunvioletter Flocken in dunkelvioletter Flüssigkeit. Giesst man nach 5 Minuten in Wasser, so scheiden sich graue Flocken ab, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe lösen. Die Gesammtlösung ist olivfarbig. Beim Verdünnen mit Wasser tritt erst eine rothviolette Färbung auf, dann erfolgt Abscheidung hellgrauer Flocken.

Von unserem Körper ist ferner eine von Renard[1]) als Phenylthiophen beschriebene Verbindung verschieden, welche derselbe durch Leiten der Dämpfe von Toluol und Schwefel durch ein rothglühendes Rohr erhalten hat. Er beschreibt dieselbe als in weissen, glänzenden Blättchen krystallisirend, bei 170° schmelzend, leicht sublimirend, gegend 330° siedend, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol, Ligroïn, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger löslich in Aether. Mit Isatin und Schwefelsäure liefere sie eine blaue, mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure eine grüne Färbung.

In Anbetracht des hohen Schmelzpunktes halten wir es nicht für unmöglich, dass diese Verbindung durch Condensation eines Phenylthiophens entstanden ist.

Hrn. Paal sprechen wir für die freundliche Ueberlassung einer Probe seines Phenylthiophens, die uns die vergleichenden Versuche ermöglichte, unseren verbindlichsten Dank aus.

---

[1]) Compt. rend. 109, 699.

8. Diazobenzolchlorid und Pyridin: Bildung von α- und γ-Phenylpyridin.

Pyridin und Diazobenzolchlorid wirken sehr heftig auf einander ein, so dass man zweckmässig das mit Pyridin gut angerührte Diazochlorid allmählich in das angewärmte Pyridin einträgt. Nachdem der Stickstoff entwichen war, wurde die Reactionsmasse mit Salzsäure übersättigt und zur Reinigung mit Aether ausgeschüttelt. Die abgetrennte, saure, wässrige Lösung wurde hierauf mit Natronlauge übersättigt und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Aethers wurde das restirende basische Oel fractionirt destillirt. Zuerst ging unverändertes Pyridin über, dann folgte ein schwach gelbliches Oel, welches bei ungefähr 0° theilweise erstarrte. Es wurde der flüssige vom festen Körper durch schnelles Absaugen getrennt und es wurden die Operationen des Kühlens und Filtrirens so oft wiederholt, als sich in der Flüssigkeit noch Krystalle zeigten.

Die feste Verbindung wurde aus heissem Wasser, worin sie sich löste, umkrystallisirt und schied sich daraus in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 50—53° ab. Mit Wasserdämpfen war sie vollkommen flüchtig. Bei näherer Untersuchung stellte sich die interessante Thatsache heraus, dass hier ein krystallisirtes Gemenge von α- und γ-Phenylpyridin vorlag. Wir erkannten dies zuerst an der verschiedenen Krystallisation (Nädelchen und Körner) des Platindoppelsalzes. Die Trennung wurde in Folge der verschiedenen Löslichkeit der Pikrate in Alkohol möglich. Das Pikrat des α-Phenylpyridins ist nämlich in heissem Alkohol bedeutend leichter löslich als dasjenige des γ-Phenylpyridins. Als daher die alkoholische Lösung der festen Verbindung vom Schmelzpunkt 50—53° mit einer kalt gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung vereinigt wurde, schied sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher in der zur Lösung nöthigen Alkoholmenge bei Siedetemperatur aufgenommen wurde. Beim Erkalten schieden sich zuerst feine, gelbe Nädelchen ab, welche den von Hantzsch[1]) für das γ-Phenylpyridinpikrat angegebenen Schmelzpunkt 195—196° zeigten; später folgten etwas besser ausgebildete gelbe Nadeln, welche den von Skraup und Cobenzl[2]) am Pikrat des α-Phenylpyridins beobachteten Schmelzpunkt 169—171° besassen.

Die flüssige Verbindung wurde nochmals fractionirt destillirt; die Hauptmenge siedete bei 265—267°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9N$.

Procente: C 85.16, H 5.81, N 9.03.

Gef. » » 85.39, » 5.98, » 9.25.

[1]) Diese Berichte 17, 1519. [2]) Monatshefte für Chemie 4, 472.

Sie lieferte ein völlig einheitlich, in hellorangegelben, feinen Nädelchen krystallisirendes Platindoppelsalz und war demnach und in Berücksichtigung ihrer sonstigen Eigenschaften reines *α*-Phenylpyridin.

Die Ausbeute betrug 18 pCt. *α*-Phenylpyridin und 8 pCt. *α*- und *γ*-Phenylpyridin vom Gewicht des angewendeten salzsauren Anilins.

9. Diazobenzolchlorid und Chinolin: Bildung von Bz. 1-(*o*)-Phenylchinolin.

Wegen der Heftigkeit der Reaction wurde bei der Vereinigung von Diazobenzolchlorid mit Chinolin wie bei der Darstellung von Phenylpyridin verfahren.

Das Reactionsproduct lieferte nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chinolins bei weiterem Destilliren ein gelbes Oel, welches bei einem Druck von 187 mm einen Siedepunkt von 283°, bei einem Druck von 80 mm einen Siedepunkt von 268—276° zeigte.

Das Oel erstarrte nicht, wenn es während 12 Stunden einer Temperatur von — 15 bis — 20° ausgesetzt wurde. Bei Berührung mit Luft färbte es sich dunkler und röthlich. Es besitzt eine schwache, grüne Fluorescenz. Mit verdünnten Säuren vereinigt es sich zu leicht löslichen Salzen, welche in verdünnter Lösung eine bläuliche Fluorescenz zeigen.

Alle diese Eigenschaften theilt es mit dem von La Coste und Sorger [1]) aus *o*-Amidodiphenyl gewonnenen *o*-Phenylchinolin.

Aus einer heissen, alkoholischen Lösung unserer Base schied eine alkoholische Pikrinsäurelösung beim Erkalten ein Pikrat von der Zusammensetzung $C_6H_5 . C_9H_6N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ in kleinen, gelben Nadeln ab, welche sich bei 150° bräunten und unscharf bei 210° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{14}N_4O_7$.

Procente: C 58.07, H 3.22, N 12.90.

Gef. » » 58.58, » 3.34, » 12.98.

Die Ausbeute an Phenylchinolin betrug 39 pCt. des angewendeten salzsauren Anilins.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung der Einwirkung fester Diazokörper auf cyclische Verbindungen fortzusetzen.

Dresden, Technische Hochschule.

---

[1]) Ann. d. Chem. 230, 40.

384. Ed. Lippmann und F. Fleissner: Ueber Allocinchonin.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 5. August.)

Aus dem Hydrojodcinchonindijodhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O$, 3 HJ, erhielten wir neulich durch Abspaltung eines Moleküls Jodwasserstoff ein mit dem Cinchonin isomeres Chinaalkaloïd, welches von uns Pseudocinchonin genannt wurde [1]). Während des Drucks der diesbezüglichen Abhandlung erschien eine Publication von O. Hesse über das Cinchonin [2]), welche die Darstellung neuer Isomeren dieser Base behandelt. Durch Zersetzung des Hydrocinchonindichlorhydrats mit Ammoniak erhielt Hesse Pseudocinchonin und α-Isocinchonin, welches letztere mit Aether getrennt werden konnte.

Nachdem das Pseudocinchonin sich durch seinen Schmelzpunkt 252° C., durch sein neutrales Chlorhydrat wie Sulfat von dem von uns beschriebenen Alkaloïd unterscheidet, sehen wir uns veranlasst, den Namen Allocinchonin für das von uns dargestellte Isomere vorzuschlagen.

Das Allocinchonin schmilzt bei 214—216° C.; sein neutrales Sulfat erwies sich im kalten Wasser schwerer löslich als das Cinchoninsulfat. 20 ccm Wasser lösten bei 20° C. 0.1633—0.1635 g des wiederholt aus Wasser umkrystallisirten Sulfats, während nach Dr. Pum [3]) 0.282 g Cinchoninsulfat bei 18—20° C. von der gleichen Menge Wasser aufgenommen wurden.

In oben erwähnter Abhandlung beschreibt Hesse das Apoisocinchonin, welches sich aus Alkohol in feinen Nadeln abscheidet, die bei 216° C. schmelzen. Es war also hier auch Identität mit unserem Allocinchonin denkbar! Indessen zeigte schon das Dijodhydrat des Allocinchonins Verschiedenheit, indem es mit 1 Mol. Wasser krystallisirt, während Hesse das analoge Salz der Apobase wasserfrei fand. Das saure Chloroplatinat des letzteren Körpers krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, während unser Platindoppelsalz kein Wasser enthielt. Endlich last not least beschreibt Hesse das neutrale Sulfat des Apoisocinchonins als eine in kaltem Wasser »ziemlich leicht« lösliche Verbindung, während unser Sulfat nach den oben erwähnten Löslichkeitsbestimmungen als in kaltem Wasser schwer löslich zu bezeichnen ist. Schliesslich wurde das neutrale lufttrockene Sulfat als krystallwasserfrei gefunden, während das isomere Sulfat nach Hesse 2 Mol. Wasser enthält.

[1]) Monatshefte, Mai 1893. [2]) Ann. d. Chem. 276.
[3]) Monatshefte 13, 82.

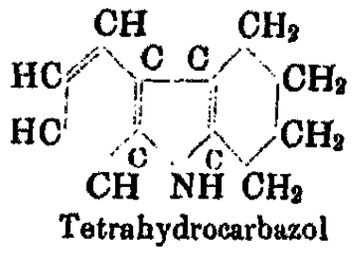
385. C. U. Zanetti: Ueber die Verwandlung des Carbazols in Indol.

[Mitgetheilt von G. Ciamician.]

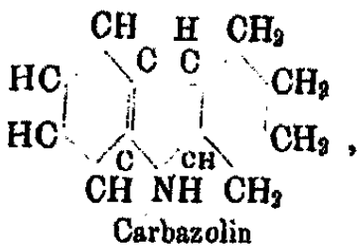
(Eingegangen am 9. August.)

Bekanntlich wird das Carbazol in der Pyrrolgruppe als das Analogon des Phenanthrens betrachtet, und konnte in der That S. Hooker[1]) viele der charakteristischen Pyrrol- und Indolreactionen auch mit dem Phenanthren ausführen. Die Verwandlung dieses letzteren in den einfacheren Typen der Pyrrolgruppe wie z. B. in Indol wurde indessen bis jetzt nicht durchgeführt. Ein solcher Uebergang war aber als leicht ausführbar vorauszusehen, wenn das Tetrahydrocarbazol von Graebe und Glaser[2]) als einseitig hydrirte Verbindung aufgefasst werden durfte.

Wenn man dem Hydrocarbazol und dem Carbazolin die folgenden Constitutionsformeln zuertheilt:



Tetrahydrocarbazol



Carbazolin

so ist es, namentlich nach den Untersuchungen Bamberger's, leicht ersichtlich, dass ersteres als ein in dem Pyrrolring bisubstituirtes Indolderivat, letzteres als die entsprechende Verbindung der Pyrrolinreihe aufgefasst werden kann.

Ist diese Ansicht richtig, so war die Verwandlung des Hydrocarbazols in Indol auf demselben Wege zu bewerkstelligen, nach welchem Ciamician und Zatti dieses letztere aus dem Methylketol gewinnen konnten. Die Durchführung der Reaction gelang in der That vollständig; man erhält nur beim Schmelzen von Hydrocarbazol mit Aetzkali statt der zu erwartenden Indoldicarbonsäure die *α*-Indolcarbonsäure, aus welcher eben die genannten Chemiker das Indol dargestellt haben.

Die Darstellung des Tetrahydrocarbazols nach der Methode von Graebe und Glaser ist etwas mühselig und eignet sich wenig zur Gewinnung grösserer Mengen der Verbindung. Ich habe gefunden, dass sich die Reduction vortheilhaft mit Natrium und Amylalkohol ausführen lässt; man verwendet zu diesem Zwecke auf 20 g Carbazol ein halbes Kilo Amylalkohol und 35 g Natrium. Die Reduction wird bei lebhafter Siedehitze vollendet. — Zur Gewinnung des Hydrocarbazols wird, nach Entfernung des Amylalkohols, der erstarrende

[1]) Diese Berichte 21, 3299. [2]) Ann. d. Chem. 163, 352—358.

Rückstand in wenig Alkohol gelöst und die concentrirte, heisse Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen. Auf diese Weise bleibt das als Nebenproduct entstehende Carbazolin in Lösung und scheidet sich die gesuchte Verbindung als röthlicher Niederschlag ab. Letzterer wird zur Entfernung unveränderten Carbazols mit wässrigem Alkohol, worin diese wenig löslich ist, wiederholt ausgezogen und das beim Abkühlen sich ausscheidende Hydrocarbazol zur weiteren Reinigung schliesslich mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper bildete kleine, weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 118—119°, während Graebe und Glaser für das Hydrocarbazol den Schmelzpunkt gegen 120° angeben. Die Ausbeute betrug ca. 60 pCt. vom angewandten Carbazol. Meine Analysen bestätigten die von diesen Forschern aufgestellte Formel: $C_{12}H_{13}N$.

Das Tetrahydrocarbazol hat ausgesprochene, indolartige Eigenschaften; in der Kälte fast geruchlos, entwickelt es schon beim Reiben zwischen den Fingern und namentlich beim Erwärmen deutlichen Fäcalgeruch. An der Luft ist es wenig beständig und färbt sich in kurzer Zeit gelbbraun.

Beim Erhitzen mit Oxalsäure giebt es nicht mehr die blaue Carbazolfärbung, es entsteht vielmehr eine fuchsinrothe Schmelze, und ebenso verhalten sich nach einer Beobachtung A. Angeli's[1]) auch die Indole.

Bei der Kalischmelze erhält man aus Hydrocarbazol, wie erwähnt, die *α*-Indolcarbonsäure. Die Operation wurde genau nach dem Vorbilde der von Ciamician und Zatti[2]) durchgeführten Oxydation des Methylketols geleitet und verläuft in damit so übereinstimmender Weise, dass ich hier von einer näheren Beschreibung derselben absehen kann. Die Indolcarbonsäure wurde in bekannter Weise nach Ciamician und Zatti gereinigt und zeigte alle von diesen Chemikern angegebenen Eigenschaften. Ihre Identität fand in der Analyse der freien Säure und ihres Silbersalzes die erforderliche Bestätigung. — Die *β*-Indolcarbonsäure konnte unter den Producten der Kalischmelze nicht aufgefunden werden.

Da bekanntlich die *α*-Indolcarbonsäure nach Ciamician und Zatti bei der Destillation ihres Kalksalzes über Aetzkalk fast quantitativ in Indol übergeht, so ist mit der Darstellung der *α*-Indolcarbonsäure aus Carbazol die Verwandlung dieses letzteren in Indol zum ersten Male durchgeführt und die innige Verwandschaft der beiden Körper, wie sie aus ihren Constitutionsformeln hervorgeht, nochmals experimentell bestätigt worden.

Ich werde die nähere Untersuchung der Hydrirungsproducte des Carbazols weiter fortsetzen und werde, zur weiteren Erforschung der

[1]) Notizie diverse, Gazz. chim. 1893. [2]) Gazz. chim. 18, 387.

Analogien der Pyrrol-, Indol- und Carbazolkörper, auch die schon vor längerer Frist von Ciamician und Silber dargestellte Carbazolcarbonsäure einem erneuten Studium unterziehen.

Bologna. Chemisches Universitätslaboratorium. Juli 1893.

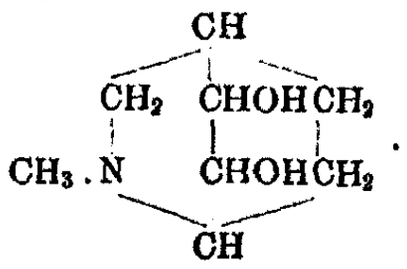
---

386. Alfred Einhorn und Louis Fischer: Ueber Dihydroxytropidin.

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

(Eingegangen am 5. August.)

Einhorn und Rassow haben vor einiger Zeit gezeigt, dass die Carbonsäure des Tropidins, das Anhydroecgonin, bei geeigneter Oxydation mit übermangansaurem Kali in das Dihydroxyanhydroecgonin übergeht. Genau in derselben Weise kann man aus dem Tropidin selbst ein Dihydroxytropidin erhalten,



Zur Darstellung desselben lässt man unter beständigem Umrühren zu einer auf 0° abgekühlten mit etwas Soda versetzten wässrigen Lösung von 5 g Tropidin tropfenweise 8.5 g Kaliumpermanganat in einprocentiger wässriger Lösung fliessen, filtrirt das Mangandioxyd, welches sich über Nacht stets vollständig ausscheidet, alsdann ab und befreit das Filtrat durch Destillation mit Wasserdämpfen von unangegriffenem Tropidin. Hierbei färbt sich der Destillationsrückstand rothbraun, man dunstet ein, sättigt die Flüssigkeit mit Stangenkali und extrahirt sehr häufig mit Aether. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt nun entweder ein farbloses Oel, welches im Vacuum bald krystallinisch erstarrt, oder man erhält, zumal wenn der Aether nur langsam verdunstet, direct compacte, 3—4 mm grosse Krystalle des Dihydroxytropidins vom Schmelzpunkt 105°. Die Ausbeuten an dem neuen Oxydationsproduct waren nur geringe. 5 g Tropidin lieferten etwa 1 g der Dihydroxyverbindung.

Durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist das Golddoppelsalz, welches sich aus wässriger Lösung in schwefelgelben Blättchen abscheidet, die bei 235° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NO_2 . HCl . AuCl_3$.

Procente:	C 19.33,	H 3.22,	Au 39.6.
Gef. »	» 19.28,	» 3.61,	» 39.67.

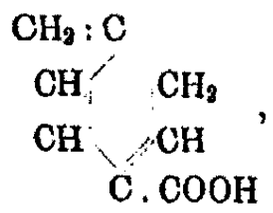
---

387. Alfred Einhorn und Richard Willstätter: Ueber hydrirte *p*-Toluylsäuren.

[I. Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. August.)

Das Anhydroecgonin hat bereits zu wiederholten Malen als Ausgangsmaterial für Untersuchungen hydroaromatischer Verbindungen gedient. In Gemeinschaft mit A. Eichengrün [1]) hat der eine von uns vor mehreren Jahren durch Einwirkung von Alkalicarbonat auf das Dibromid des Anhydroecgonins einen Dihydrobenzaldehyd dargestellt, welcher in die zugehörige Dihydrobenzoësäure übergeführt werden konnte, die beim Bromiren ein Dibromid und ein Tetrabromid und bei der Reduction mit Natriumamalgam die Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure lieferte [2]). Weiterhin wurde in einer gemeinschaftlich mit Y. Tahara ausgeführten Untersuchung [3]) gezeigt, dass das Anhydroecgoninäthylätherjodmethylat mit Natronlauge in *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure übergeht,



die mit Brom ein Dibromid liefert. Diese *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure, welche einen partiell hydrirten Kern und eine ungesättigte Seitenkette enthält, sollte — wie ein Blick auf die Constitutionsformel erkennen lässt — ein geeignetes Ausgangsmaterial abgeben, um die Reihe der hydrirten *p*-Toluylsäure darzustellen; in der That wurde bereits gelegentlich der Ueberführung der *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure in *p*-Toluylsäuren durch Addition von 2 Mol. Bromwasserstoff ein Dibromsubstitutionsproduct einer Tetrahydro-*p*-toluylsäure erhalten.

Neuere Versuche haben uns nun gezeigt, dass man durch Reduction der Methylenmonohydrobenzoësäure partiell hydrirte *p*-Toluylsäuren wirklich darstellen kann.

Reducirt man die Methylenmonohydrobenzoësäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam, so geht sie durch Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff in eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure I. von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$ über.

[1]) Diese Berichte 23, 2870. [2]) Diese Berichte 26, 451.
[3]) Diese Berichte 26, 324.

Dass diese Säure nicht etwa die *p*-Methylenhexahydrobenzoësäure, sondern eine Tetrahydro-*p*-toluylsäure ist, wird nicht nur durch die Ueberführung der Methylenmonohydrobenzoësäure in das *p*-Toluylsäuredihydrobromid wahrscheinlich gemacht, sondern ganz besonders auch dadurch, dass die Tetrahydro-*p*-toluylsäure I. beim Kochen mit Natronlauge eine bei gewöhnlicher Temperatur feste isomere Säure II. liefert.

Die Tetrahydrotoluylsäure I. siedet unzersetzt zwischen 250 bis 253°, sie besitzt einen eigenthümlichen scharfen Geruch und erstarrt in einer Kältemischung vollständig zu farblosen feinen Nadeln, die sich, sobald die starke Abkühlung aufhört, sofort wieder verflüssigen. Die Säure entfärbt Permanganatlösung momentan. Ihr Calciumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln und enthält 4 Mol. Krystallwasser; das tiefblaue Kupfersalz besteht aus einem Aggregat dünner Täfelchen und bindet 2 Mol. Krystallwasser.

Der Methylester stellt eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von intensivem, etwas an Benzoësäureäther erinnernden Geruch dar; er siedet zwischen 210—220°. Das Amid krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 157—158°, während das Amid der *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure bei 125.5° schmilzt.

Die Tetrahydrotoluylsäure II. siedet bei gewöhnlichem Druck zwischen 254—260° und ist leicht zum Krystallisiren zu bringen. Aus Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt bildet sie farblose, geruchlose Blättchen vom Schmelzpunkt 45—47°. Ihr Calciumsalz enthält ebenfalls 4 Mol. Krystallwasser, zeigt jedoch etwas andere Löslichkeitsverhältnisse wie das der isomeren Säure. Der Methylester gleicht dem der Tetrahydrotoluylsäure I. Das Amid schmilzt bei 134—135°.

Von der Tetrahydro-*p*-toluylsäure aus hoffen wir auch zur Hexahydro-*p*-toluylsäure zu gelangen, welche nach einer Mittheilung Markownikoff's[1]) Hr. Serebojakoff bei der Reduction der *p*-Toluylsäure erhalten haben will.

388. G. de Laire und Ferd. Tiemann: Ueber Iridin, das Glucosid der Veilchenwurzel.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli von Hrn. Tiemann.)

In den trocknen Wurzelknollen von Iris florentina haben wir ein neues Glucosid von eigenartiger Zusammensetzung und bemerkenswerthen Eigenschaften aufgefunden. Die Darstellung desselben geschieht wie folgt:

[1]) Diese Berichte 25, 3355.

Der mit Alkohol bereitete Auszug aus 10 kg gepulverter Veilchenwurzeln wird unter Umrühren mit 2 Liter lauwarmen Wassers und 1 Liter eines Gemenges aus Aceton und Chloroform von 0.950 Vol.-Gew. versetzt. Beim ruhigen Stehen trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine untere wässerige, in welcher Traubenzucker, organische Säuren, färbende Materien u. s. f. gelöst sind, und eine obere aceton- und chloroformhaltige, welche den grösseren Theil der in Wasser nicht oder schwer löslichen Bestandtheile des alkoholischen Extractes aufgenommen hat.

Das durch Alkohol der Wurzel entzogene Glucosid schwimmt als amorphe weisse Masse in dem dunkel gefärbten Syrup. Man trennt die beiden Schichten durch Decantiren, sammelt die weissen Flocken auf einem Filter, wäscht sie mit wenig heissem Wasser aus und trocknet bei 100°. Das erhaltene weisse Pulver wird behufs Entfernung anhaftender Verunreinigungen mit Aether und Ligroïn gewaschen und durch Umkrystallisiren aus siedendem verdünntem Alkohol (1 Vol. 90proc. Alkohols auf 2 Vol. Wasser) völlig gereinigt. Wir nennen die so gewonnene Substanz:

Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$.

Dasselbe bildet feine, weisse, sich an feuchter Luft leicht hellgelb färbende, bei 208° schmelzende Nadeln. Es löst sich kaum in Wasser und etwas leichter in Aceton. Bei Zimmertemperatur nimmt davon 1 Liter Wasser etwa 2 g, 1 Liter Aceton circa 30 g auf. Die Substanz löst sich nicht in Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform, leicht aber in heissem Alkohol. Chloroform fällt die Lösung des Körpers in Aceton, und das von uns bei der Darstellung benutzte Gemenge aus Aceton und Chloroform von 0.950 Vol.-Gew. löst davon nur 5 g per Liter auf. Von verdünnten Mineralsäuren wird Iridin bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; bei Einwirkung von wässeriger Alkalilauge werden tiefgelbe Lösungen erhalten, aus denen die Substanz sich durch Säuren nicht mehr unverändert abscheiden lässt.

Das Iridin ist nach der Formel $C_{24}H_{26}O_{13}$ zusammengesetzt.

Analyse: Ber. Proc.: C 55.17, H 4.98.
Gef. » » 55.06, 55.23, 55.19, » 5.25, 5.27, 5.47.

Spaltung des Iridins.

Durch verdünnte alkoholische Schwefelsäure wird das Iridin bei 80—100° nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{26}O_{13} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{16}O_8$$

in Traubenzucker und eine gut krystallisirende Verbindung zerlegt, welche wir als Irigenin bezeichnen.

Um diese Spaltung zu bewirken, beschickt man Druckflaschen mit 30 Th. Glucosid, 35 Th. Wasser, 3 Th. conc. Schwefelsäure

und 45 Th. Alkohol, und lässt das Gemenge nach dem Verschliessen der Flaschen unter zeitweiligem Umschütteln 5—6 Stunden im Wasserbade digeriren. Die Flüssigkeit wird durch Sieden mit Thierkohle möglichst entfärbt und sodann zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Der grössere Theil des gebildeten Irigenins scheidet sich alsbald in gelblichen Krystallen aus; der Rest krystallisirt, nachdem man den Alkohol im Dampfstrom verjagt hat.

Die durchschnittliche Ausbeute an Irigenin betrug ca. 65 pCt., während die Theorie 77.77 pCt. verlangt.

Glucose, $C_6H_{12}O_6$.

Der Traubenzucker befindet sich in der vom Irigenin abfiltrirten Flüssigkeit, welche ausserdem die gesammte Menge der zur Zersetzung angewandten Schwefelsäure enthält. Man entfernt dieselbe durch Kochen mit Baryumcarbonat, filtrirt und dampft ein. Der so gewonnene Syrup erstarrt bei mehrwöchentlichem Stehen zu Krystallen, welche durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt wurden. Den Schmelzpunkt des krystallwasserfreien Zuckers haben wir bei 145°, den seines Osazons bei 205° gefunden. Die wässerige Lösung des Zuckers ist rechtsdrehend und zeigt Birotation. Es wurde unter Anwendung gekochter Lösungen beobachtet:

$$\alpha_D = 8^0.11 \text{ bei } 20^0 \qquad c = 7.052 \qquad l = 220 \text{ mm}$$
$$\text{und Vol.-Gew.} = 1.0296, \text{ mithin}$$
$$[\alpha]_D = 52^0 54'',$$

während sich nach der Tollens'schen Formel $[\alpha]_D$ für eine 7proc. Traubenzuckerlösung zu 52°40" berechnet.

Der betreffende Zucker ist mithin *d*-Glucose. Daneben haben wir keinen anderen Zucker in dem aus Iridin erhaltenen Syrup aufgefunden.

Irigenin, $C_{18}H_{16}O_8$.

Das Irigenin lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol unschwer reinigen. Wasser scheidet es aus einer alkoholischen Lösung in deutlichen Rhomboëdern ab. Die Krystalle schmelzen bei 186°. Alkohol, Benzol und Chloroform lösen die Substanz leicht beim Erwärmen, Essigäther und Chloroform schon bei Zimmertemperatur. Sie ist dagegen schwer löslich in Wasser und nahezu unlöslich in Aether und Ligroïn. Sie hat die Eigenschaften eines Phenols. Selbst stark verdünnte alkoholische Irigeninlösungen werden durch Eisenchlorid tief violet gefärbt. Alkalilauge löst Irigenin auf, verändert es aber schnell, was sich durch Aufdunkeln der gelben Lösung zu erkennen giebt. Nach kurzer Zeit fällen Säuren aus den alkalischen Lösungen nicht mehr die unveränderte Verbindung, sondern einen amorphen Niederschlag.

Analysen des krystallisirten Irigenins: Ber. für $C_{18}H_{16}O_6$.

	Proc.: C 60.00,		H 4.44.
Gef.	» » 59.79, 59.78, 59.48, 59.77,		» 4.50, 4.48, 4.54, 4.46,
»	» » 60.27.		» 4.13.

Die bei dem Arbeiten mit alkoholischen Lösungen nach Beckmann beobachteten Siedepunktserhöhungen stehen mit dieser Formel im Einklang[1]).

Das Irigenin enthält zwei durch Acyle leicht vertretbare Wasserstoffatome, welche das Vorhandensein von zwei Hydroxylen anzeigen.

Dibenzoylirigenin, $C_{18}H_{14}O_8(COC_6H_5)_2$,

wird nach der Baumann-Schotten'schen Methode durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf frisch bereitete Lösungen von Irigenin in verdünnter Alkalilauge bereitet. Man muss bei niedriger Temperatur und möglichst rasch operiren, damit die Reaction eintritt, bevor das Irigenin durch die Alkalilauge in anderem Sinne umgewandelt wird. Gleichwohl lässt sich die Bildung von Nebenproducten nicht ganz vermeiden. Man trennt sie ab, indem man das Reactionsproduct wiederholt aus einer Benzollösung fractionirt mit Ligroïn fällt. Die schliesslich aus Alkohol umkrystallisirte Substanz bildet ein weisses, krystallinisches, bei 123 — 126° schmelzendes Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{24}O_{10}$.

Proc.:	C 67.61,	H 4.22.
Gef.	» » 67.08,	» 4.40.

Diacetylirigenin, $C_{18}H_{14}O_8(COCH_3)_2$,

bildet sich leicht, wenn man 5 Theile Irigenin mit 5 Theilen geschmolzenen Natriumacetats und 10 Theilen Essigsäureanhydrid in zugeschmolzener Röhre drei Stunden auf 150° erhitzt. Es scheidet sich in Krystallen ab, wenn man das dickflüssige Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und mit Soda neutralisirt. Die mit viel Aether verdünnte Auflösung des Körpers in Chloroform hinterlässt beim Verdunsten ein weisses, bei 122° schmelzendes Krystallpulver, welches leicht von heissem Alkohol aufgenommen wird, sich in Aether nur wenig löst und in Wasser und Benzol unlöslich ist. Es zerfliesst dagegen sofort, wenn man einige Tropfen Chloroform hinzufügt.

[1]) Die Beckmann'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung giebt, auf Verbindungen von so complexer Zusammensetzung wie das Irigenin angewendet, bei dem Experimentiren mit concentrirten Lösungen meist zu hohe Werthe. Wir haben unter diesen Bedingungen das Moleculargewicht des Irigenins um $^1/_4$ bis $^1/_3$ zu hoch gefunden. Man kann, um die Dissociation der Molekülaggregate zu fördern, die Lösungen verdünnen, erhält in diesen Fällen aber entsprechend geringere Siedepunktsunterschiede. Diese schwanken bei Benutzung des gewöhnlichen Laboratoriumapparates zu sehr, um zuverlässige Rückschlüsse auf die Moleculargrösse zu gestatten.

Ligroïn fällt aus der Chloroformlösung schöne, weisse Blättchen, welche bei 82° schmelzen und eine Doppelverbindung des Diacetylirigenins mit Chloroform sind. Der grössere Theil des Chloroforms verflüchtigt sich daraus, wenn die Krystalle einige Zeit an der Luft liegen bleiben, jedoch ohne dass sich alsbald der Schmelzpunkt ändert.

Die Analyse der aus viel Aether umkrystallisirten, genau bei 122° schmelzenden Verbindung hat zu folgenden Zahlen geführt:

Ber. für $C_{22}H_{20}O_{10}$.

Proc.: C 59.46, H 4.50.
Gef. » » 59.33, » 4.71.

Behufs besonderer Bestimmung der Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen haben wir das Acetylderivat mit verdünnter Alkalilauge verseift, die abgespaltene Essigsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure im Dampfstrome überdestillirt und titrirt.

Dazu bemerken wir im Voraus, dass Irigenin durch concentrirte Alkalilauge unter Bildung von Ameisensäure zerlegt wird. Wir haben daher nicht unterlassen, zu ermitteln, wieviel Ameisensäure aus einer dem zur Acetylbestimmung angewandten Diacetylirigenin äquivalenten Menge von Irigenin unter genau gleichen Versuchsbedingungen bereits durch verdünnte Alkalilauge abgespalten wird, und den erhaltenen Werth bei der Essigsäuretitrirung in Anrechnung gebracht. Für den Zweck, um welchen es sich im vorliegenden Falle handelt, wird dadurch die Acetylbestimmung ausreichend verlässlich gemacht; nur darf man unter so erschwerenden Umständen, wie sich von selbst versteht, nicht auf eine völlige Uebereinstimmung des theoretischen Werthes mit dem Versuchsergebnisse rechnen.

Acetylbestimmung: Ber. für $C_{18}H_{14}(C_2H_3O)_2O_8$.

Procente: C_2H_3O 19.37.
Gef. » » 21.41.

Die bei 122° schmelzende Verbindung ist mithin Diacetylirigenin.

Monacetylirigenin, $C_{18}H_{15}O_8(COCH_3)$.

Diacetylirigenin verliert leicht ein Acetyl, wenn man es in alkoholischer Lösung einige Minuten mit Sodalösung erhitzt. Das dadurch erhaltene Monacetylderivat giebt nicht mehr eine krystallisirte Doppelverbindung mit Chloroform, aber es löst sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf und unterscheidet sich dadurch von unverändertem Irigenin. Aus Chloroform scheidet sich das Monacetylirigenin in feinen, weissen, bei 169° schmelzenden Nadeln aus.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}O_9$.

Procente: C 59.70, H 4.48.
Gef. » » 59.75, » 4.74.

Spaltung des Irigenins.

Bei dem Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge spaltet sich das Irigenin nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{16}O_8 + 3\ H_2O = CH_2O_2 + C_{10}H_{12}O_5 + C_7H_8O_4,$$

in Ameisensäure CH_2O_2, eine aromatische Oxysäure $C_{10}H_{12}O_5$, welche wir Iridinsäure nennen, und ein Phenol $C_7H_8O_4$, welches wir als Iretol bezeichnen.

Eine alkalische Irigeninlösung wird bei Anwesenheit von Sauerstoff andersartig zersetzt; die Spaltung muss daher unter Ausschluss der Luft geschehen. Man operirt zweckmässig wie folgt:

Eine Druckflasche von 500 ccm Inhalt wird mit 15 g Irigenin und 30 g Wasser beschickt. Man verdrängt die Luft durch Wasserstoff, fügt 90 g Kalilauge von 1.33 Vol.-Gew., entsprechend ca. 30 g KOH, hinzu, verschliesst die Flasche so schnell wie möglich und erhitzt sie 5—6 Stunden im Wasserbade. Nach dem Oeffnen der erkalteten Flasche säuert man sofort mit 30 g Schwefelsäure, welche man mit dem doppelten Gewichte Wassers verdünnt hat, an. Bei gut geführten Operationen scheidet sich kein Niederschlag aus der hellgelb gefärbten sauren Lösung ab. Die gebildete Ameisensäure lässt sich daraus im Wasserdampfstrom quantitativ abdestilliren; etwa 3 Stunden sind erforderlich, bis das Destillat Lakmus nicht mehr röthet. Wenn es sich nicht um die quantitative Bestimmung der Ameisensäure handelt, wird die saure Lösung alsbald 10 bis 12 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Der mit etwas Wasser verdünnte Rückstand der Aetherauszüge wird durch Destillation im Dampfstrome von der Ameisensäure befreit.

Man verdrängt die Luft in der Retorte durch Wasserstoff und fügt eine siedende, gesättigte Lösung von Baryumhydrat hinzu, bis der Retorteninhalt alkalisch reagirt.

Der Wasserstoffstrom wird sodann gegen einen Strom von Kohlensäure vertauscht, welche das überschüssige Baryumhydrat fällt. Das Filtrat vom Baryumcarbonatniederschlage wird mit Aether erschöpft. Dabei scheidet sich der grösste Theil des gebildeten iridinsauren Baryums in Krystallen aus, während der Aether das Iretol aufnimmt. Dieses bleibt bei dem Abdestilliren des Aethers als Syrup zurück, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Iridinsäure wird durch Zersetzen des iridinsauren Baryums mit Schwefelsäure und Eindampfen der vom Baryumsulfat abfiltrirten Lösung gewonnen.

Die im Verlauf der Reaction gebildete Ameisensäure haben wir alkalimetrisch bestimmt. Dabei darf man jedoch nicht ausser Acht lassen, dass bei längerer Einwirkung heisser Alkalilauge auf Iridinsäure und Iretol kleine Mengen anderer flüchtiger organischer Säuren als Nebenproducte entstehen. Wir haben durch vergleichende, mit

reiner Iridinsäure und reinem Iretol ausgeführte Versuche ermittelt, inwieweit dadurch das Ergebniss der alkalimetrischen Bestimmung der Ameisensäure im vorliegenden Falle beeinflusst werden kann und die im Folgenden mitgetheilten Resultate dementsprechend corrigirt.

Nach der im Vorstehenden mitgetheilten Gleichung sollten 100 Theile Irigenin liefern:

13.06 pCt. Ameisensäure, 58.9 pCt. Iridinsäure und 43.3 pCt. Iretol.

Wir haben aus 100 Theilen Irigenin im Durchschnitt aus mehreren Bestimmungen thatsächlich erhalten:

10.23 pCt. Ameisensäure, 40—45 pCt. Iridinsäure und 33—35 pCt. Iretol.

Angesichts der leichten Zersetzlichkeit dieser Reactionsproducte und der Thatsache, dass secundäre Umsetzungen sich auch bei vorsichtigstem Operiren nicht völlig vermeiden lassen, darf man aus den vorstehenden Zahlen mit Sicherheit schliessen, dass die durch die obige Gleichung erläuterte Zersetzung des Iridins der Wirklichkeit entspricht.

1. Ameisensäure, CH_2O_2.

Die aus dem Irigenin abgespaltene Ameisensäure ist als solche an ihrer reducirenden Einwirkung auf Quecksilber- und Silbersalze erkannt worden. Wir haben sie ferner in Ameisensäureäthylester übergeführt, sowie auch ihr Natriumsalz dargestellt und analysirt.

Ber. für $CHNaO_2$.

Procente: Na 33.33.
Gef. » » 33.94.

2. Iridinsäure (Dimethanoxy-4 . 5-benzenol-3-äthylsäure 1), $C_{10}H_{12}O_5$.

Die Iridinsäure ist durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol leicht zu reinigen. Sie bildet farblose, bei 118° schmelzende Prismen, löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und siedendem Benzol, wird von kaltem Benzol weniger leicht aufgenommen und ist unlöslich in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$.

Procente: C 56.60, H 5.66.
Gef. » » 56.45, 56.56, » 5.87, 5.85.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, spaltet sie sich in Kohlensäure und ein Phenol, welches wir Iridol nennen.

Die Iridinsäure ist eine starke Säure; sie verdrängt die Kohlensäure aus den Carbonaten der Alkali- und Erdalkalimetalle und sättigt die Alkalihydrate Molekül für Molekül.

Eine Titrirung mit Natronlauge hat das folgende Ergebniss geliefert:
Zur Bildung von $C_9H_{11}O_3CO_2Na$ sind erforderlich:

Ber. Procente: Na 9.83.
Gef. » » 9.80.

Die Alkalisalze und das Calciumsalz der Iridinsäure sind leicht zerfliesslich. Das Baryumsalz dagegen krystallisirt gut. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $Ba(C_{10}H_{11}O_5)_2 + 5\,H_2O$.

Das Krystallwasser verflüchtigt sich daraus bei 105°.

Analyse: Ber. für $5\,H_2O$.

Procente: H_2O 13.87.

Gef. » » 13.90.

Baryumbestimmung im getrockneten Salze: Ber. für $Ba(C_{10}H_{11}O_5)_2$.

Procente: Ba 24.51.

Gef. » » 24.58.

Die Ester der Iridinsäure bilden sich leicht beim Durchleiten von Salzsäuregas durch Lösungen der Iridinsäure in den verschiedenen Alkoholen.

Iridinsäuremethylester, $C_9H_{11}O_3(CO_2CH_3)$, ist ein zähes, über 360° siedendes Oel.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}O$.

Procente: C 58.41, H 6.19.

Gef. » » 58.16, » 6.30.

Iridinsäureäthylester, $C_9H_{11}O_3(CO_2C_2H_5)$, bildet ein gelbes Oel, welches sich unter Atmosphärendruck nicht mehr unzersetzt destilliren lässt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}O_5$.

Procente: C 60.00, H 6.67.

Gef. » » 59.74, » 6.52.

Ausser dem Hydroxyl der Carboxylgruppe enthält die Iridinsäure noch ein zweites Hydroxyl, dessen Wasserstoff durch Acyle und Alkyle zu ersetzen ist.

Benzoyliridinsäure, $C_9H_{10}O_2(OCOC_6H_5)(CO_2H)$ wird durch Schütteln einer alkalischen Iridinsäurelösung mit Benzoylchlorid erhalten. Die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Substanz wird aus Alkohol umkrystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 131°.

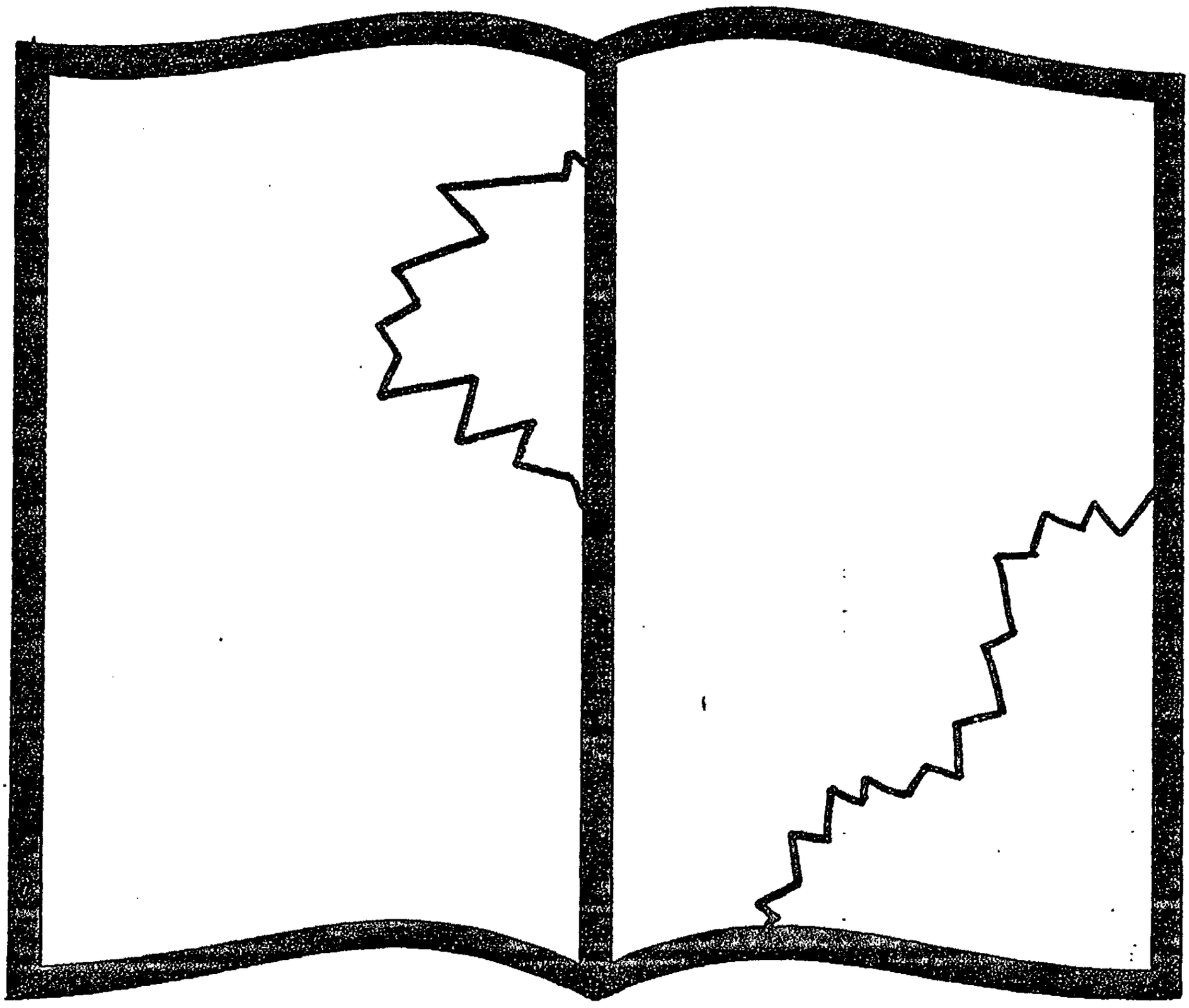
Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}O_6$.

Procente: C 64.56, H 5.07.

Gef. » » 64.58, » 5.24.

Acetyliridinsäure, $C_9H_{11}O_2(OCOCH_3)(CO_2H)$ entsteht bei dem Erhitzen von Iridinsäure mit Acetylchlorid. Man verjagt das überschüssige Acetylchlorid auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Benzol und fällt mit Ligroïn.

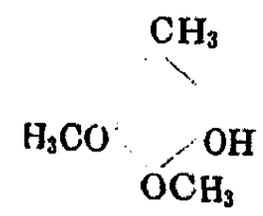
Die in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht und in Ligroïn unlösliche Verbindung schmilzt bei 125°, Alkalien spalten daraus mit grösster Leichtigkeit Essigsäure ab. Wir haben, um die Zusammensetzung der Acetyliridinsäure zu controliren, diese Verseifung ausgeführt und die aus der alkalischen Lösung mittels



hat sie durch Permethyliren der Gallussäure und des Pyrogallols dargestellt und G. Körner[1]) hat nachgewiesen, dass die von ihm aus dem Glucoside der Fliedern gewonnene Syringasäure (Dimethylgallussäure) beim Methyliren in Trimethylgallussäure vom Schmelzpunkt 168° übergeht. Wir haben die Eigenschaften der betreffenden Verbindungen genau ebenso gefunden, wie W. Will sie angegeben hat.

Constitution des Iridols.

Die Trimethylgallussäure entsteht aus dem Methyliridol durch Oxydation einer am Benzolkern haftenden Methylgruppe zu einer Carboxylgruppe. Das Methyliridol entspricht daher der Formel: $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3.4.5}{O}CH_3)_3$; es ist der Trimethyläther des Homopyrogallols: $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3.4.5.}{O}H)_3$. Das Iridol enthält ein Hydroxyl an Stelle von einer der drei Methoxylgruppen des Methyliridols. Wir haben bereits erwähnt, dass das Iridol durch Chloroform und Alkalilauge in zwei isomere Aldehyde umgewandelt wird. Es muss daher zwei Wasserstoffatome im Benzolkern enthalten, von denen das eine in der Ortho-, das andere in der Parabeziehung zu dem vorhandenen Phenolhydroxyl steht. Nur die Formel:



steht mit den soeben erwähnten Thatsachen im Einklang.

Es giebt noch andere Gründe, welche für diese Formel sprechen.

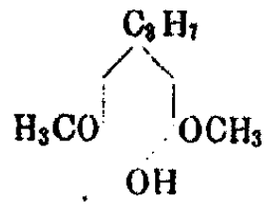
A. W. v. Hofmann hat aus den zwischen 250—290° siedenden sauren Bestandtheilen des Holztheers zwei Phenole isolirt, von denen das bei 265° siedende[2]) auch ein Dimethyläther des Homopyrogallols ist, während das bei 285° siedende Phenol[3]) in gleicher Beziehung zu einem Propylpyrogallol steht.

Wenn man in den Methoxylgruppen dieser beiden Phenole das Methyl gegen Wasserstoff austauscht, so gelangt man zu dreiatomigen Phenolen, welche die charakteristischen Reactionen des Pyrogallols zeigen. Aus diesem Grunde hat A. W. v. Hofmann die beiden Verbindungen als Abkömmlinge des Pyrogallols angesprochen.

Salpetersäure wandelt den Dimethyläther des Propylpyrogallols in das bei 249° schmelzende[4]) dimethoxylirte Chinon $C_6H_2O_2(OCH_3)_2$ um. In der zuerst genannten Verbindung müssen mithin die Propyl- und die Hydroxylgruppe in der Parabeziehung zu einander stehen.

[1]) Gazzetta chimica 18, 216. [2]) Diese Berichte 12, 1371.
[3]) Diese Berichte 8, 67 und 11, 327.
[4]) A. W. v. Hofmann, diese Berichte 11, 332.

W. Will [1]) hat dargethan, dass der Trimethyläther des Hofmann-schen Propylpyrogallols durch Chamäleonlösung in die bei 168° schmelzende Trimethylgallussäure übergeht. Dem obigen Dimethyläther des Propylpyrogallols muss demnach die Formel:



zukommen.

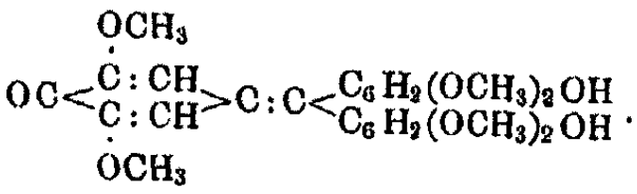
Es ist *a priori* wahrscheinlich, dass das im Holztheer sich gleichzeitig vorfindende niedere Homologe des soeben erwähnten Phenols, nämlich der Dimethyläther des Homopyrogallols eine analoge Constitution hat. Wir haben in der That constatirt, dass der neutrale Methyläther des bei 265° siedenden, von A. W. v. Hofmann bereiteten Phenols, von welchem eine grössere Probe zu unserer Verfügung gestanden hat, dieselben Eigenschaften und dieselbe Constitution wie der aus dem Iridol dargestellte Trimethyläther des Homopyrogallols besitzt. Beide Verbindungen gehen bei der Aboxydation der am Kern haftenden Methylgruppe in die bei 168° schmelzende Trimethylgallussäure über.

Der aus dem Holztheer stammende Dimethyläther des Homopyrogallols und das Iridol sind isomere Methylderivate ein und desselben Homopyrogallols. Die Eigenschaften der beiden Isomeren weichen weit von einander ab, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

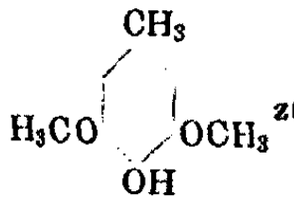
	Dimethyläther des Homopyrogallols aus Holztheer	Iridol
schmilzt	36°	57°
siedet	265°	239°
das Benzoylderivat schmilzt	118°	68°

Durch einen sehr bemerkenswerthen Process, welcher analog der Bildung von Rosanilin bei der Oxydation eines Gemenges von Toluidin und Anilin erfolgt, nämlich unter der oxydirenden Einwirkung der Luft und schmelzenden Natriumhydrats lässt sich, wie A. W. v. Hofmann [2]) gezeigt hat, ein Gemisch aus dem bei 265° siedenden Dimethyläther des Homopyrogallols und den Dimethyläthern des Pyrogallols in Eupittonsäure $C_{35}H_{26}O_9$ überführen, deren Constitution nach den in den letzten Jahren beim Studium der Triphenylmethanfarbstoffe gemachten Erfahrungen im Sinne des folgenden Schemas zu formuliren ist:

[1]) Diese Berichte 21, 2025. [2]) Diese Berichte 12, 1377.

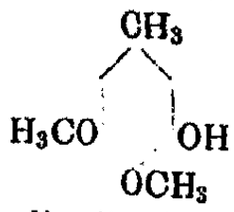


Zu einer solchen Condensation kann sich aber nur ein nach der



Formel zusammengesetzter Dimethyläther des Homo-

pyrogallols herleihen. Seinem Isomeren, dem Iridol, welches unter gleichen Bedingungen thatsächlich keine Spur von Eupittonsäure oder einer

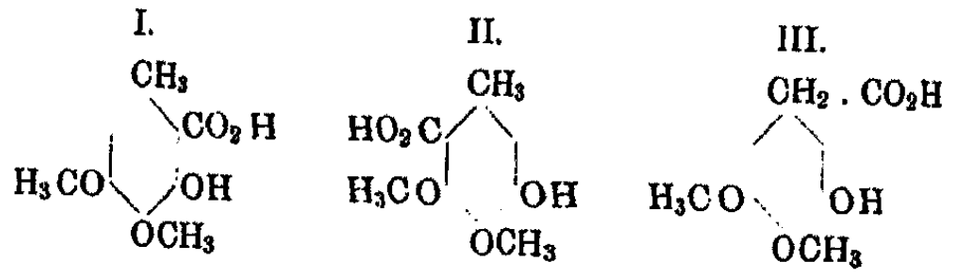


isomeren Eupittonsäure giebt, muss mithin die Formel:

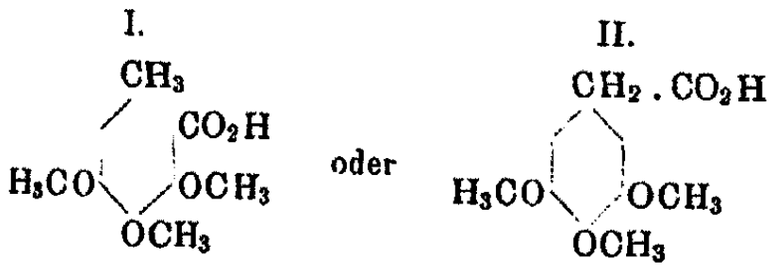
zukommen. Dieselbe bringt, wie man sofort erkennt, dieselbe Constitution des Iridols zum Ausdruck, welche sich auch aus unseren Versuchen ergiebt.

Constitution der Iridinsäure und der Methyliridinsäure.

Die Iridinsäure ist carboxylirtes Iridol, ihre Zusammensetzung muss einer der drei folgenden Formeln entsprechen:



während die Constitution der Methyliridinsäure durch eine der beiden nachstehenden Formeln:



wiederzugeben ist.

Die hierunter beschriebenen Versuche geben über die Constitution der Iridinsäure und Methyliridinsäure den erforderlichen weiteren Aufschluss.

a) Dibrommethyliridinsäure,
(Trimethanoxy . 3 . 4 . 5 . dibrom . 2 . 6 . benzenäthylsäure . 1),

$$C_6 Br_2 (O\overset{2.6}{C}H_3)_3 (\overset{1}{C}H_2 . CO_2 H).$$

Wenn man die Auflösung von Methyliridinsäure in verdünnter Essigsäure in überschüssiges Bromwasser giesst, so scheidet sich sofort eine in Alkohol und Aether leicht lösliche Säure in derben Krystallen aus. Sie schmilzt bei 152° und ist aus der Methyliridinsäure durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch zwei Bromatome entstanden.

Analyse: Ber. für $C_{11} H_{12} Br_2 O_5$.

Procente: Br 41.66.

Gef. » » 41.36.

Die Bildung schon dieser Säure weist darauf hin, dass von den beiden für die Methyliridinsäure in Betracht gezogenen Formeln die zweite zutrifft.

b) Dibromtrimethylgallussäure,
(Trimethanoxy . 3 . 4 . 5 . dibrom . 2 . 6 . benzenmethylsäure . 1).

Die Dibrommethyliridinsäure ist eine sehr beständige Verbindung, welche sich aus heisser verdünnter Salpetersäure umkrystallisiren lässt, ohne Veränderung zu erleiden. Wenn man sie mit Salpetersäure von 1.2 Vol.-Gew. erhitzt, so findet Einwirkung statt, welche sich durch die Entwickelung rother Dämpfe zu erkennen giebt und bald zu einer weitgehenden Zertrümmerung des Moleküls der angewandten Dibrommethyliridinsäure führt. Wird dagegen die Reaction durch Zusatz von Wasser rechtzeitig unterbrochen — was man daran erkennen kann, dass Wasser aus der gelben Lösung noch Krystalle und nicht ein Oel fällt — und die ausgeschiedene feste Verbindung durch Erhitzen in der stark verdünnten Salpetersäure gelöst, so krystallisirt beim Erkalten Dibromtrimethylgallussäure in langen glänzenden Nadeln aus, welche im reinen Zustande bei 143° schmelzen. Zum Vergleich haben wir Dibromtrimethylgallussäure dargestellt, indem wir in überschüssiges Bromwasser eine Lösung von Trimethylgallussäure in Essigsäure gossen, und die auf verschiedenem Wege gewonnenen Säuren identisch gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{10} H_{10} Br_2 O_5$,

Procente: Br 43.24.

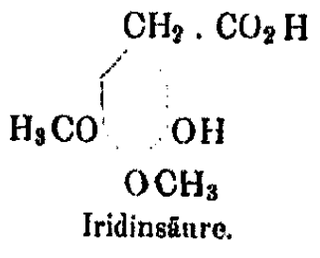
Gef. » » 43.54.

Dieser Versuch zeigt, dass die Methyliridinsäure noch zwei direct am Benzolkern haftende Wasserstoffatome enthält. Es ist uns nicht gelungen, die Dibrommethyliridinsäure durch Erhitzen mit Chamäleonlösung in Dibromtrimethylgallussäure überzuführen. Das Kaliumpermanganat wurde zwar bei stundenlangem Erhitzen reducirt und ein kleiner Theil der Dibrommethyliridinsäure zerstört, der bei weitem grösste Theil dieser Säure blieb aber völlig unangegriffen.

c) Trimethylgallussäure aus Methyliridinsäure.

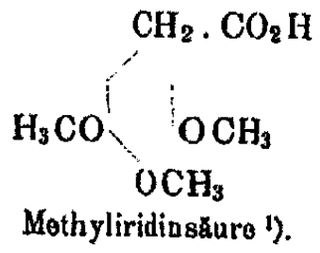
Ohne Schwierigkeit lässt sich dahingegen die Methyliridinsäure durch Kaliumpermanganatlösung zu der bei 168° schmelzenden Trimethylgallussäure oxydiren. Bei vorsichtig geleiteten Oxydationen tritt bei dieser Umwandlung ein äusserst leicht zersetzliches und darum schwer zu isolirendes Zwischenproduct auf, welches als die von der Methyliridinsäure sich ableitende α-Ketonsäure, $C_6H_2(OCH_3)_3CO \cdot CO_2H$, anzusprechen ist, und das wir nicht weiter verfolgt haben.

Durch die sub a), b) und c) im Vorstehenden erläuterten Versuche ist nachgewiesen, dass die Iridinsäure und die Methyliridinsäure Abkömmlinge der Phenylessigsäure sind und dass die Constitution dieser beiden Verbindungen durch die folgenden Formeln auszudrücken ist:



Iridinsäure.

und



Methyliridinsäure [1]).

3. Iretol
(Methanoxy . 2 . benzentriol . 1 . 3 . 5),
$C_7H_8O_4$.

Das Iretol ist das dritte Spaltungsproduct des Irigenins. Wir haben ausführlich beschrieben, wie die drei Spaltungsproducte von einander zu trennen sind. Wenn es sich in erster Linie darum handelt, das Iretol zu gewinnen, kann man auch wie folgt verfahren:

Die vor Berührung mit der Luft sorgfältig zu schützende alkalische Lösung der drei Spaltungsproducte wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) übersättigt und sofort mit Kaliumcarbonat neutralisirt. Man filtrirt von dem sich ausscheidenden Kaliumsulfat ab und schüttelt das Filtrat 10—12 Male mit Aether, welcher nur Iretol aufnimmt. Aus den Aetherauszügen darf man den Aether nicht vollständig abdestilliren, da, wenn dies geschieht, das rohe Iretol schnell

[1]) Die Iridinsäure und die Methyliridinsäure gehören zu den Kohlensäure leicht abspaltenden Derivaten der Phenylessigsäure. Wir sind Hrn. Marckwald, welcher uns auf die unter ähnlichen Bedingungen in gleichem Sinne eintretende Zersetzung anderer substituirter Phenylessigsäuren aufmerksam gemacht hat, zu Dank verpflichtet. Radziszewski (diese Berichte 2, 210) und später Gabriel und Meyer (diese Berichte 24, 823) haben z. B. schon vor einer Reihe von Jahren beobachtet, dass die asymmetrische Dinitro-α-toluylsäure bereits beim Kochen von Lösungen ihrer Alkalisalze in asymmetrisches Dinitrotoluol und Kohlensäure zerfällt.

zu Verbindungen condensirt wird, welche sich in Wasser und Aether nicht mehr lösen. Aus diesem Grunde lässt man aus der ätherischen Lösung die letzten Aetherantheile an der Luft verdunsten. Das Iretol bleibt dabei als krystallinische, in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther leicht lösliche Masse zurück. Durch fractionirtes Fällen mit Chloroform wird es aus der Lösung in Essigäther in weissen, bei 186° schmelzenden Nadeln gewonnen und lässt sich im reinen Zustande auch aus Wasser umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_7H_8O_4$.

	Procente:	C 53.85.	H 5.13.
Gef.	»	» 53.88, 53.77, 53.95,	» 5.32, 5.24. 5.41.
»	»	» 53.93, 53.90,	» 5.22, 5.16.

Das Moleculargewicht wurde, wie folgt, gefunden:

1) aus der Gefrierpunktserniedrigung einer Eisessiglösung	und 2) aus der Siedepunktserhöhung einer alkoholischen Lösung	Berechnet für $C_7H_8O_4$
181.2.	159.	156.

Das Iretol enthält eine Methoxylgruppe, wie das nachstehende Ergebniss der nach Zeisel vorgenommenen Methoxylbestimmung ausweist:

Ber. für $C_6H_5O_3(OCH_3)$.

Procente: (OCH_3) 19.87.

Gef. » » 17.26, 19.22.

Tribenzoyliretol, $C_7H_5O_4(CO.C_6H_5)_3$.

Um diese Verbindung zu gewinnen, versetzt man die Auflösung von 1 Mol. Iretol und 3 Mol. Natriumäthylat in absolutem Alkohol mit einem gelinden Ueberschuss von Benzoylchlorid und lässt die Bestandtheile der Lösung während mehrerer Tage bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken. Man verjagt sodann den Alkohol im Wasserdampfstrom und zieht den Rückstand mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, um alle Verbindungen von noch saurem Charakter zu entfernen. Sie hinterlässt beim Verdunsten des Aethers ein Oel, welches nach mehrwöchentlichem Stehen zu einem durchsichtigen, in Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform leicht löslichen, in Wasser und Ligroïn unlöslichen Harz erstarrt. Es ist dies das tribenzoylirte Iretol, welches wir bislang nicht zur Krystallisation haben bringen können.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{20}O_7$.

	Procente:	C 71.79,	H 4.27.
Gef.	»	» 71.03,	» 4.68.

Die beschriebenen Versuche lassen darauf schliessen, dass das Iretol ein Methoxyl und drei Hydroxyle enthält und dass seine Bruttoformel, wie folgt, aufgelöst werden kann:

$$C_6H_3(OCH_3)(OH)_3.$$

Nach dieser Formel erscheint das Iretol als der Monomethyläther eines Tetroxybenzols (Benzentetrols). Die Richtigkeit dieser Folgerung ergiebt sich aus den nachstehenden Versuchen.

Umwandlung des Iretols in Phloroglucin.

Wenn man Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur auf eine wässerige Lösung des Iretols (1 : 10) einwirken lässt, so bräunt die Flüssigkeit sich zuerst, wird alsdann violet und schliesslich hellgelb. Man zerstört das überschüssige Natriumamalgam durch Erhitzen auf dem Wasserbade, übersättigt gelinde mit Schwefelsäure und destillirt. Das Destillat besteht aus einer sehr verdünnten Lösung von Methylalkohol und enthält Spuren von Aceton, was sich durch die bekannte Jodoformreaction nachweisen lässt.

Die in der Retorte zurückbleibende, schwach saure Flüssigkeit wird mit Aether erschöpft, welcher beim Verdunsten reines bei 208° schmelzendes Phloroglucin zurücklässt. Dasselbe ist durch die nachstehenden Versuche identificirt worden:

Krystallwasserbestimmung: Ber. für $C_6H_6O_3 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 22.22.

Gef. » « 22.38, 22.92.

Analyse des krystallwasserfreien Phloroglucins: Ber. für $C_6H_6O_3$.

Procente: C 56.98. H 4.76.

Gef. » » 56.94, 56.71, » 4.64, 4.70.

Moleculargewichtsbestimmung nach Beckmann (Siedepunktserhöhung einer alkoholischen Lösung):

Berechnet 126. Gefunden 121.

Das Triacetylderivat, welches wir aus dem aus Iretol erhaltenen Phloroglucin dargestellt haben, schmilzt bei 106°, während Hlasiwetz[1]) und Herzig[2]) als Schmelzpunkt des Triacetylphloroglucins 104—106° angeben. Schliesslich haben wir auch noch das

Tribenzoylphloroglucin, $C_6H_3(OCOC_6H_5)_3$,

bereitet, welches aus Alkohol in feinen, weissen, bei 172° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{18}O_6$.

Procente: C 73.97, H 4.11.

Gef. » » 73.40, » 4.10.

---

[1]) Liebig's Annalen 119, 201.

[2]) Wiener Monatshefte für Chemie 6, 888.

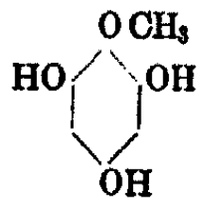
Constitution des Iretols.

Phloroglucin bildet sich aus Iretol nach der Gleichung:

$$C_7H_8O_4 + 2H = C_6H_6O_3 + CH_3 . OH.$$

Die bei diesem Process erhaltenen Ausbeuten an Phloroglucin betrugen im Durchschnitt 60.65 pCt. vom angewandten Iretol, während die Theorie 87.6 pCt. verlangt.

Durch die Umwandlung des Iretols in Phloroglucin wird die Constitution des ersteren vollständig aufgeklärt; Iretol ist ein methoxylirtes Phloroglucin, welchem nur die folgende Formel:



zukommen kann.

Eigenschaften und Zersetzungen des Iretols.

Das bei 186° schmelzende reine Iretol löst sich leicht in Wasser. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine violette Färbung hervor, welche schnell in Braunroth übergeht. Wenn man der wässerigen Lösung Anilinnitrat, etwas Natriumnitrit und einige Tropfen einer stärkeren Säure hinzufügt, so scheidet sich sofort ein rother Niederschlag (Benzenazoiretol) ab. Iretol fällt aus einer alkoholischen, mit dem sechsfachen Volum concentrirter Salzsäure versetzten Benzaldehydlösung nach wenigen Minuten ein weisses, krystallinisches Condensationsproduct. Wenn man Vanillin an Stelle von Benzaldehyd anwendet, färbt sich die Flüssigkeit rothviolet, bevor ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Die drei zuletzt erwähnten Reactionen sind sehr empfindlich, aber das Iretol giebt sie nicht allein, Resorcin und Phloroglucin verhalten sich »ceteris paribus« genau ebenso. Es ist bekannt, dass man sich des Phloroglucins als Reagens auf Holzpapier bedient, welches durch salzsaure Phloroglucinlösungen violet gefärbt wird. Auch diese Reaction giebt das Iretol, nur hat der auf dem Papier erzeugte Fleck einen etwas blaueren Farbenton, als bei Anwendung von Phloroglucin. Salzsaure Resorcinlösungen färben übrigens das Holzpapier ebenfalls; in diesem Falle ist die Färbung allerdings nicht so intensiv wie in den beiden zuerst erwähnten Fällen.

Wir haben bereits angeführt, dass das Iretol äusserst leicht zersetzlich ist und sich alsbald zu in Wasser und Aether unlöslichen Verbindungen condensirt, wenn man es in nicht völlig reinem Zustande mit Wasser erhitzt. Die stärkeren Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, Chromsäure, Salpetersäure oder Chlorkalklösung führen es schnell in Oxalsäure über. Alkalische Agentien spalten

daraus in wässeriger Lösung langsam Essigsäure und Aceton ab. Beträchtlichere Mengen von Essigsäure werden gebildet, wenn man Iretol in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Natriummethylat oder Natriumäthylat erhitzt.

Man kann zu krystallisirenden Bromsubstitutionsproducten des Iretols gelangen, wenn man darauf bei niederer Temperatur und in ätherischer Lösung Brom einwirken lässt. Bei Anwesenheit von Wasser bildet sich auf Zusatz von Brom sofort das bei 108—109° schmelzende Hexabromaceton[1]) (Hexabrompropanon) $Br_3C.CO.CBr_3$.

Analyse: Ber. für C_3Br_6O.

Procente: C 6.77, Br 90.04.
Gef. » » 6.87, » 90.93.

Wenn man an Stelle von freiem Brom eine Auflösung von Brom in Alkalilauge auf Iretol einwirken lässt, erhält man Bromoform vom Siedepunkt 150—151°.

Brombestimmung: Ber. für $CHBr_3$.

Procente: Br 94.86.
Gef. » » 94.87.

Das Bromoform ist ein Zersetzungsproduct des zuerst entstandenen Hexabromacetons, welches durch Alkalien leicht in Kohlensäure und Bromoform zerlegt wird.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiren heftig mit Iretol, krystallisirbare Producte dieser Reactionen haben wir indessen bislang nicht isoliren können.

Die salpetrige Säure wandelt die meisten Phenole in Farbstoffe um. Aus Iretol erzeugt sie eine Verbindung von bemerkenswerther Zusammensetzung.

Natriumsalz des Dinitrosoiretols, $C_7H_5NaN_2O_6 + H_2O$.

Wenn man zu der wässerigen Auflösung von 1 Mol. Iretol 2 Mol. Natriumnitrit und Essigsäure in gelindem Ueberschuss fügt, so scheiden sich nach wenigen Augenblicken kleine rothe Krystalle aus. Dieselben lösen sich in heissem Wasser, Alkalien und Säuren mit tiefrother Farbe auf.

Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $C_7H_7NaN_2O_7$:

Analyse: Ber. Procente: C 33.07, H 2.76, Na 9.06, N 11.02.
Gef. » » 32.64, » 2.86, » 8.74, » 11.08.

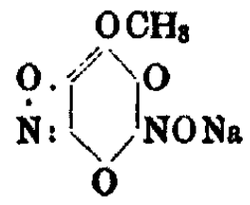
Auf 106° erhitzt, verliert das Natriumsalz 2 Moleküle Wasser.

Wasserbestimmung: Ber. für $C_7H_3NaN_2O_5 + 2H_2O$.

Procente: 14.17,
Gef. » 14.25.

[1]) Siehe Weidel und Gruber, diese Berichte 10, 1145.

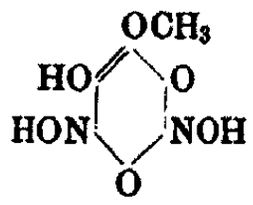
Dem wasserfreien Salze muss demnach die Formel:



zukommen.

Bei dem Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich das Salz plötzlich unter Verpuffen. Blausäuredämpfe, welche mit violetter Flamme verbrennen, entwickeln sich dabei in reichlicher Menge.

Das Dinitrosoiretol:



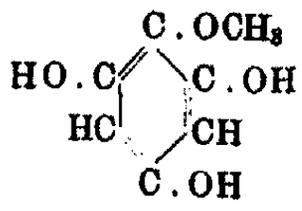
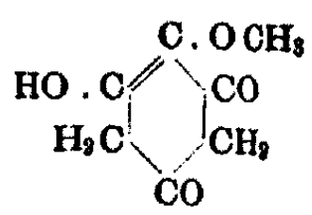
selbst haben wir bislang ebensowenig wie das dem getrockneten Salze entsprechende Anhydrid im krystallisirten Zustande erhalten.

Tetroxybenzol 1.2.3.5.
(Benzentetrol 1.2.3.5).

Das Methyl in der Methoxylgruppe des Iretols lässt sich gegen Wasserstoff austauschen, wenn man das Iretol mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 130—150° erhitzt. Ein starker Chlormethylstrom entweicht beim Oeffnen des Rohres, welches eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit enthält. Wir haben daraus die Salzsäure mit Hülfe von Blei- und Silbercarbonat abgeschieden und das Wasser im luftverdünnten Raume verdunstet. Man erhält auf diese Weise das Tetroxybenzol 1.2.3.5 als Syrup, welcher allmählich zu einer amorphen, glasartigen, in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther löslichen, in Benzol, Chloroform und Ligroïn unlöslichen Masse erstarrt. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung rothbraun. In Krystallen haben wir das Tetroxybenzol 1.2.3.5 bislang nicht erhalten können. Unerquickliche Condensationsproducte bilden sich ausschliesslich, wenn man zu der Entmethylirung des Iretols starke Salzsäure anwendet oder das Verdampfen des Wassers aus der wässerigen Lösung unter gewöhnlichem Luftdruck bewirkt.

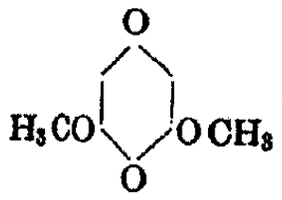
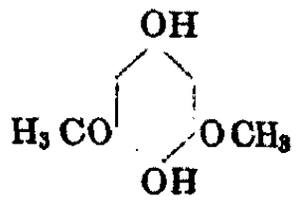
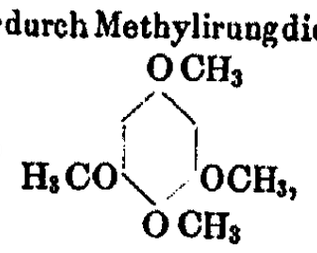
Tautomerie des Iretols.

Die Eigenschaften und Zersetzungen des Iretols und auch die Schwierigkeit, das entsprechende Tetroxybenzol rein zu erhalten, erklären sich aus dem Umstande, dass Iretol die Eigenschaft der Tautomerie zeigt und je nach den Umständen im Sinne der einen oder anderen der beiden hierunter angeführten Formeln reagirt:

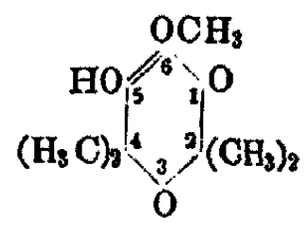
Man ersieht alsbald, dass eine nach der zweiten Formel zusammengesetzte Verbindung unter der hydrolysirenden Einwirkung der Alkalien Aceton und Essigsäure abspalten kann. Die Tautomerie des Iretols ergiebt sich aus den folgenden Beobachtungen:

Methylderivate des Iretols.

Von dem Tetroxybenzol 1.2.3.5 sind zwei Methyläther bereits bekannt, welche W. Will [1]) aus dem bei 249° schmelzenden dimethoxylirten Chinon [2]) von der Formel:  dargestellt hat, nämlich erstens der durch Reduction dieses Chinons erhaltene, bei 158° schmelzende und nach der Formel:  zusammengesetzte Dimethyläther und zweitens der durch Methylirung dieser Verbindung zu gewinnende Tetramethyläther,  welcher bei 47° schmilzt und bei 271° siedet.

Wir haben vergeblich versucht, zu dem zuletzt angeführten Aether vom Iretol aus zu gelangen.

Tetramethyliretol (Tetramethyl-2.4-methanoxy-6-cyclohexen-5-ol-5-dion-1.3.)



Um die Methylirung des Iretols zu bewirken, haben wir eine Druckflasche mit der methylalkoholischen Lösung von 5 g Iretol beschickt. Man verdrängt die Luft aus der Flasche durch Wasser-

[1]) Diese Berichte 21, 608.

[2]) A. W. v. Hofmann, diese Berichte 11, 332 u. W. Will, ibid. 21, 608.

stoff, lässt eine Lösung von 3 g Natrium in Methylalkohol und 20 g Jodmethyl hinzufliessen, verschliesst die Flasche und schüttelt durch, um die angeführten Substanzen zur Einwirkung auf einander zu bringen. Dabei steigt die Temperatur der in der Flasche enthaltenen Flüssigkeit auf 60—65°, und die Reaction geht zu Ende, ohne dass man nöthig hat, sie durch Erwärmen zu unterstützen. Man verdampft den Methylalkohol und das überschüssige Jodmethyl und fügt concentrirte Natronlauge hinzu, wodurch Tetramethyliretolnatrium gefällt wird. Dasselbe wird wiederholt durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt und bildet in reinem Zustande lange, weisse, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln. Das Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser, welche schnell bei 100° auszutreiben sind. Zu lange erhitzen darf man die Substanz nicht, da sie sonst eine anderweitige Zersetzung erleidet. Das Krystallwasser entweicht übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man das Salz lange Zeit im Vacuumexsiccator sich selbst überlässt.

Analyse des krystallwasserhaltigen Salzes: Ber. für $C_{11}H_{21}NaO_7$.

Procente: C 45.83, H 7.29, Na 7.98.

Gef. » » 45.57, 45.50, » 6.94, 6.99, » 7.76, 7.75.

Krystallwasserbestimmung: Ber. für $C_{11}H_{15}NaO_4 + 3H_2O$.

Procente: H_2O 18.75.

Gef. » » 18.82, 18.20.

Analyse des krystallwasserfreien Salzes: Ber. für $C_{11}H_{15}NaO_4$.

Procente: C 56.41, H 6.41, Na 9.83.

Gef. » » 56.55, 56.04. » 7.17, 7.18, » 9.70.

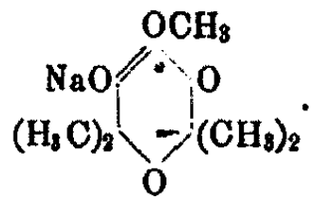
Methoxylbestimmung nach Zeisel, im krystallwasserhaltigen Salze: Ber. für $C_{10}H_{12}(OCH_3)NaO_3 + 3H_2O$.

Procente: (OCH_3) 10.76.

Gef. » » 10.74.

Man erhält von dem krystallisirten Salze etwa ein Drittel der theoretischen Ausbeute, der Rest des Iretols wird in ölige Methylderivate umgewandelt, welche wir nicht weiter untersucht haben.

Das beschriebene Salz entspricht der Formel:



Schwefelsäure setzt daraus Tetramethyliretol in Freiheit, welches durch Aufnehmen in Aether isolirt und aus Wasser umkrystallisirt wird. Es löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform. Aus der Lösung im letzteren wird es durch Ligroïn nicht gefällt. Die so gewonnene Verbindung bildet glänzende, weisse, bei 97° schmelzende Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse des krystallwasserhaltigen Körpers: Ber. für $C_{11}H_{18}O_5$.

Procente: C 57.39, H 7.83.

Gef. » » 56.98, » 7.86.

Das Krystallwasser entweicht im Vacuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, die krystallwasserfreie Substanz schmilzt bei 104°.

Krystallwasserbestimmung: Ber. für $C_{11}H_{16}O_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 7.83.

Gef. » » 8.06.

Analyse des krystallwasserfreien Körpers: Ber. für $C_{11}H_{16}O_4$.

Procente: C 62.27, H 7.55.

Gef. » » 62.41, » 7.51.

Benzoyltetramethyliretol, $C_{11}H_{15}(COC_6H_5)O_4$, wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkoholische Lösung des Tetramethyliretolnatriums dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 84° schmelzenden Blättchen.

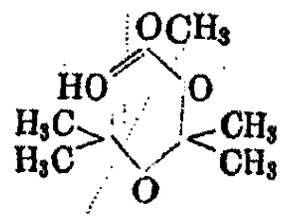
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}O_5$.

Procente: C 68.35, H 6.33.

Gef. » » 68.16, » 6.55.

Zersetzung des Tetramethyliretols durch schmelzendes Kaliumhydrat.

Wir haben bereits erläutert, dass die Constitution des Tetramethyliretols der Formel:



entspricht.

Eine solche Verbindung muss durch Oxydationsmittel in der durch die Punktirung angedeuteten Weise zunächst in Dimethylmalonsäure, Isobuttersäure und Ameisensäure zerlegt werden. Wir haben diese Zerlegung durch gelindes Schmelzen des Tetramethyliretolnatriums mit Kaliumhydrat bewirkt und als Zersetzungsproducte ein Gemenge aus zwei flüchtigen organischen Säuren und eine nicht flüchtige, krystallisirbare organische Säure erhalten.

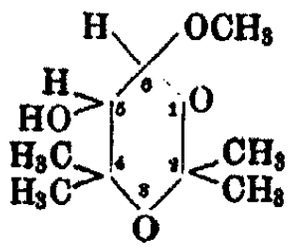
In dem ersteren wurde die Ameisensäure durch ihre reducirende Einwirkung auf Silber- und Quecksilbersalze nachgewiesen und die Anwesenheit der Isobuttersäure an ihrem charakteristischen Geruch sowie an den Eigenschaften ihrer Salze erkannt. Die krystallisirbare organische Säure wurde durch den um 186° liegenden Schmelzpunkt und die Analyse ihres Silbersalzes als Dimethylmalonsäure identificirt.

Ber. für $C_5H_6Ag_2O_4$.

Procente: C 17.34, H 1.73, Ag 62.40.

Gef. » » 17.81, » 1.70, » 62.46.

Dihydrotetramethyliretol
(Tetramethyl . 2 . 4 . methanoxy . 6 . cyclohexanol . 5 . dion . 1 . 3),



Das Tetramethyliretol ist ein Derivat des Cyclohexens und geht unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen augenscheinlich in einen Cyclohexanabkömmling über. Diese Reduction kann durch Natriumamalgam bewirkt werden, welches man bei Zimmertemperatur mehrere Tage auf die wässerige Lösung des Tetramethyliretolnatriums einwirken lässt. Dass unter diesen Umständen das im Tetramethyliretol noch vorhandene, doppelt gebundene Kohlenstoffatompaar 1 Mol. Wasserstoff addirt, folgern wir aus den bei der Umwandlung von Iretol in Phloroglucin gemachten Beobachtungen. Die Carbonylgruppen (CO), welche sich in den geschlossenen Atomketten der von uns untersuchten Verbindungen vorfinden, nehmen, soweit unsere Erfahrungen reichen, unter den angegebenen Versuchsbedingungen Wasserstoff unter Bildung von Carbinolgruppen (CH . OH) nicht auf.

Man zerstört das überschüssige Natriumamalgam durch Erhitzen auf dem Wasserbade und lässt die davon getrennte Lösung erkalten. Sie erstarrt dabei zu einem Krystallbrei von Dihydrotetramethyliretolnatrium. Dieses unterscheidet sich von dem Ausgangsmaterial nur wenig in den äusseren Eigenschaften und wird von den unverändert gebliebenen Antheilen desselben durch Umkrystallisiren aus Essigäther getrennt.

Die Analyse und die Eigenschaften des Reactionsproductes zeigen, dass bei seiner Bildung Wasserstoffaddition stattgefunden hat. Das freie Dihydrotetramethyliretol lässt sich aus der Natriumverbindung ohne Schwierigkeit durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausäthern und Umkrystallisiren aus Wasser gewinnen. Es bildet durchsichtige Rhomben, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 107° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Cloroform und wird aus der Chloroformlösung durch Ligroïn gefällt, wodurch sie sich scharf von unverändertem Tetramethyliretol unterscheidet.

Analyse der krystallwasserhaltigen Verbindung: Ber. für $C_{11}H_{18}O_4 + H_2O$.

Procente:	C 56.90,	H 8.62.
Gef. »	» 56.90,	» 8.67.

Das Krystallwasser geht bei längerem Verweilen der Substanz im luftverdünnten Raume fort; man kann indess aus dem dabei ein-

tretenden Gewichtsverlust den Krystallwassergehalt nicht erschliessen, da das krystallwasserfreie Dihydrotetramethyliretol in vacuo schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise sublimirt. Die krystallwasserfreie Verbindung schmilzt bei 139°.

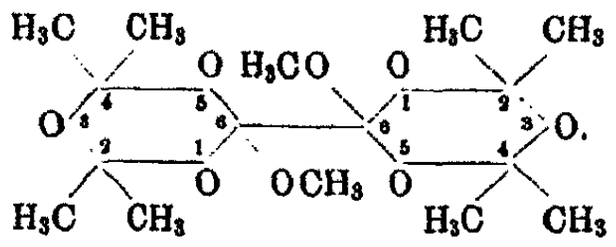
Analyse: Ber. für $C_{11}H_{18}O_4$.

Procente: C 61.68, H 8.41.

Gef. » » 61.71, » 8.72.

Das Dihydrotetramethyliretol wird von Bromwasser und Chamäleonlösung leicht angegriffen. Sehr erheblich weichen seine Eigenschaften, wie aus der vorstehenden Beschreibung zu ersehen ist, von denen des Tetramethyliretols nicht ab. Wir haben daher anfangs gezögert, das Dihydrotetramethyliretol als chemisches Individuum anzuerkennen und die Substanz daher mehrere Male dargestellt. Die dabei constant hervorgetretenen, immerhin sehr deutlichen Unterschiede zwischen den beiden einander ähnlichen Verbindungen zwingen uns, von solchen Zweifeln abzusehen. Wir haben nicht Zeit gefunden, die Untersuchung des Dihydrotetramethyliretols und seiner Derivate weiter zu verfolgen. Die Theorie lässt von diesen Verbindungen mehrere stereochemische Configurationen voraussehen.

Dehydrodi-tetramethyliretol (Dehydro-di.6.6.tetramethyl.2.4.methanoxy.6.cyclohexantrion.1.3.5),



Eine eigenartige Reaction tritt ein, wenn man die wässrige Lösung von Tetramethyliretolnatrium mit Eisenchlorid erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst tiefviolet, wird sodann olivenbraun und schliesslich hellgelb. Gleichzeitig scheidet sich eine weisse, krystallinische Substanz ab. Man nimmt dieselbe in Aether auf, wäscht die ätherische Lösung mit Soda und krystallisirt den Aetherrückstand aus verdünntem Alkohol um. Der Körper bildet feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 133°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und ist in Wasser unlöslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{22}H_{30}O_6$, er ist daher aus 2 Molekülen Tetramethyliretol durch Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen entstanden. Er ist sehr beständig, hat die Eigenschaften einer gesättigten Verbindung und wird dementsprechend in essigsaurer Lösung von Kaliumpermanganat und Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht sofort angegriffen. Seine Constitution wird durch die oben angeführte Formel zum Ausdruck gebracht.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{30}O_8$.

Procente: C 62.54, H 7.11.

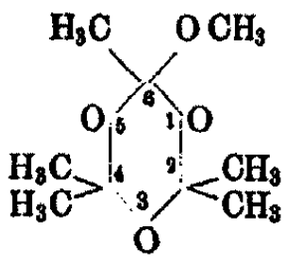
Gef. » » 62.49, » 7.14.

Moleculargewichtsbestimmung nach Beckmann aus der Siedepunktserhöhung einer alkoholischen Lösung:

Berechnet 422. Gefunden 367.

Pentamethyliretol,

(Pentamethyl . 2 . 4 . 6 . methanoxy . 6 . cyclohexantrion . 1 . 3 . 5),



erhält man, wenn man Tetramethyliretolnatrium in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden in einer Druckflasche bei 100° digerirt. Man verjagt bei 40—50° den Methylalkohol und das überschüssige Jodmethyl und unterwirft den Rückstand der Destillation im Dampfstrom. Dabei gehen lange, weisse Nadeln über, welche bei 62° schmelzen, bei 240° sieden und an der Luft schon bei Zimmertemperatur langsam sublimiren. Ihre procentische Zusammensetzung ist die erwartete:

Ber. für $C_{19}H_{18}O_4$.

Procente: C 63.72, H 7.97.

Gef. » » 63.62, » 7.98.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult unter Anwendung einer essigsauren Lösung:

Berechnet 226. Gefunden 190.

Seiner Entstehung nach sollte das Pentamethyliretol ein Abkömmling des Cyclohexens und nicht des Cyclohexans sein; es zeigt gleichwohl in ausgesprochenster Weise die Eigenschaften einer gesättigten Verbindung und entfärbt z. B. in essigsaurer Lösung nicht sofort Bromwasser oder Chamäleonlösung. Diese Eigenschaften sind leicht zu erklären, wenn bei der Methylirung ein Bindungswechsel stattgefunden hat. In der That zeigt das Ergebniss einer nach Zeisel ausgeführten Methoxylbestimmung die Anwesenheit nur von einer Methoxylgruppe in dem Körper an.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}(OCH_3)O_3$.

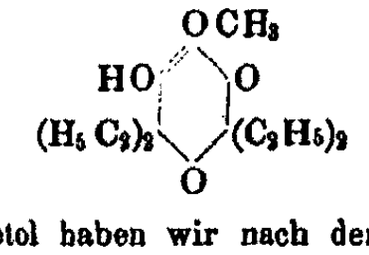
Procente: OCH_3 13.72.

Gef. » » 13.63.

Es kommt dem Pentamethyliretol mithin die oben mitgetheilte Formel zu.

Tetraethyliretol.

(Tetraethyl . 2 . 4 . methanoxy . 6 . cyclohexen . 5 . ol . 5 . dion . 1 . 3)



Das Tetraethyliretol haben wir nach demselben Verfahren dargestellt, welches uns das Tetramethyliretol geliefert hat. In diesem Falle bietet jedoch die Abscheidung eines krystallisirten Salzes Schwierigkeiten, da das Tetraethyliretolnatrium in überschüssiger Natronlauge ziemlich löslich ist. Man säuert daher alsbald an, nimmt die Reactionsproducte in Aether auf, löst den Rückstand der Aetherauszüge in einem Gemenge von Essigäther und Chloroform und fällt mit Ligroïn. Dabei scheidet sich das Tetraethyliretol in weissen, bei 168—169° schmelzenden Prismen aus, welche kein Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}O_4$.

Procente: C 67.,16 H 8.95.

Gef. » » 67.21, » 9.19.

Um zu controliren, ob das Tetraethyliretol ebenso wie das Tetramethyliretol constituirt ist, haben wir darauf die Zeisel'sche Methode angewendet und dabei das folgende Resultat erhalten:

Ber. für $C_{15}H_{21}(OCH_3)O_3$.

Procente: OCH_3 11.57.

Gef. » » 13.81.

Diese Werthe bestätigen die oben angeführte Formel.

Iretol, Tetramethyliretol und Tetraethyliretol haben ausgesprochen saure Eigenschaften. Selbst verdünnte wässerige Lösungen dieser Verbindungen färben z. B. Lakmuspapier noch deutlich roth.

Aus den beschriebenen Versuchen erhellt, dass bei der Methylirung des Iretols in alkalischer Lösung analoge Vorgänge eintreten, wie sie bei den unter gleichen Bedingungen versuchten Alkylirungen von Phloroglucin und Resorcin[1]) bereits beobachtet worden sind.

W. Will und K. Albrecht[2]) haben gleichwohl den normalen Trimethyläther des Phloroglucins $C_6H_3(\overset{1.3.5}{O}CH_3)_3$ erhalten, indem sie durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung

---

[1]) Siehe J. Herzig und S. Zeisel, Wiener Monatshefte 1888, 9, 217 und 882; 1889, 10, 144 und 735; 1890, 11, 291, 311, 413.

O. Margulies, Ibid. 1888, 9, 1045; 1889, 10, 459.

A. Spitzer, Ibid. 1890, 11, 104 und 287.

[2]) Will, diese Berichte 21, 603.

von Phloroglucin dieses Trioxybenzol zuerst in den zugehörigen Dimethyläther umwandelten und die Permethylirung unter Anwendung von Jodmethyl in alkalischer Lösung zu Ende führten. Auch auf diesem Wege haben wir versucht, den normalen Trimethyläther des Iretols, bezw. Tetramethyläther des asymmetrischen Tetroxybenzols zu gewinnen, bis jetzt ebenfalls, ohne zum Ziele zu gelangen.

Monomethyliretol.
(Dimethyläther des as. Tetroxybenzols.)
$C_6H_2(OCH_3)_2(OH)_2$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung verfährt man wie folgt:

Man überlässt eine bei 0° mit Salzsäuregas gesättigte methylalkoholische Lösung des Iretols an einem kühlen Orte mehrere Tage sich selbst, verdünnt sodann mit Eis oder Eiswasser, neutralisirt mit Calciumcarbonat und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherauszüge hinterlassen beim Abdestilliren des Aethers ein Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden durch Aufstreichen der Masse auf poröses Porzellan isolirt und aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Das so gewonnene Monomethyliretol bildet weisse, bei 87° schmelzende Blättchen und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Chloroform weniger löslich. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine tiefblaue Färbung hervor, welche schnell in ein schmutziges Grauschwarz übergeht.

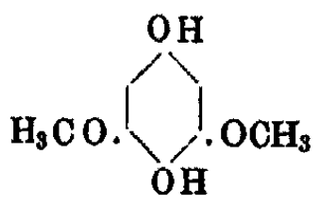
Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_4$.

Procente: C 56.47, H 5.88.

Gef. » » 56.65, » 5.92.

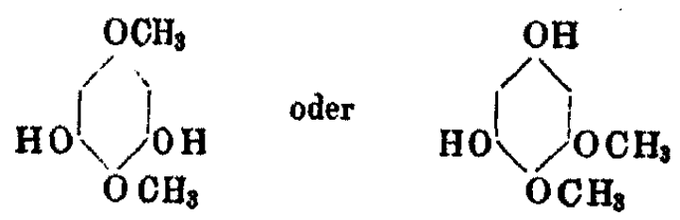
Wenn man in methylalkoholischer Lösung auf die Alkaliverbindungen des Monomethyliretols Jodmethyl wirken lässt, bildet sich nicht der normale Permethyläther des asymmetrischen Tetroxybenzols, sondern es entsteben, indem die Methylirung am Benzolkern erfolgt, Polymethylderivate des Methyliretols, welche den schon beschriebenen Polymethylderivaten des Iretols analog constituirt sind. Da die Constitution und chemische Natur des Iretols durch die mitgetheilten Versuche hinreichend aufgeklärt erscheinen, haben wir darauf verzichtet, die erwähnten Polymethylabkömmlinge des Methyliretols weiter zu untersuchen.

Wir haben bereits angeführt, dass von dem asymmetrischen Tetroxybenzol der nach der Formel:



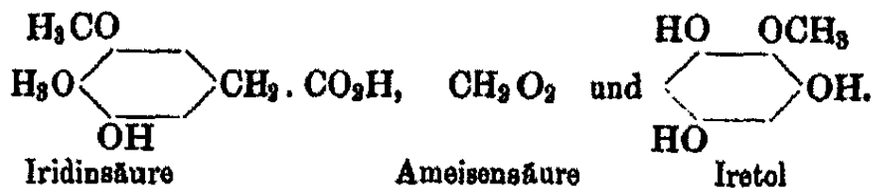
zusammengesetzte, bei 158° schmelzende Dimethyläther bekannt ist. Das Monomethyliretol zeigt völlig verschiedene Eigenschaften. Seine

Constitution muss also einer der beiden nachstehenden Formeln entsprechen:



Constitution des Irigenins und des Iridins.

Das Irigenin ist nach der Formel $C_{18}H_{16}O_8$ zusammengesetzt. Es spaltet sich unter Aufnahme von 3 Molekülen Wasser in:



Iridinsäure — Ameisensäure — Iretol

Wie können diese drei Verbindungen sich zum Irigenin unter Austritt von 3 Molekülen Wasser vereinigen?

Aus der Bildung des Dibenzoylirigenins und des Diacetylirigenins erhellt, dass das Irigenin zwei Phenolhydroxyle enthält. Die Unbeständigkeit des Diacetylderivats und die relative Beständigkeit des monacetylirten Irigenins lassen ersehen, dass die beiden Phenolhydroxyle sich verschieden verhalten und dementsprechend im Molekül des Irigenins verschiedenartige Stellungen einnehmen müssen.

Das Iridin enthält an Stelle von einem der beiden Hydroxyle des Irigenins den Glucoserest: $OC_6H_{11}O_5$.

Die Formel des Irigenins kann aufgelöst werden in:

$$C_{18}H_{14}O_6(OH)_2,$$

und diejenige des Iridins in:

$$C_{18}H_{14}O_6(OC_6H_{11}O_5)(OH).$$

Das Iridin und das Irigenin lösen sich in Alkalilauge ebenso wie das Iretol mit gelber Farbe, die immer mehr aufdunkelt. Nach kurzer Zeit sind das Iridin und das Irigenin aus diesen Lösungen durch Säuren nicht mehr im unveränderten Zustande zu fällen. Beide Substanzen sind unter Aufnahme von Wasser in Verbindungen übergegangen, welche sich in Wasser und verdünnten Säuren leichter als die Ausgangskörper lösen. Diese Hydrolyse erfolgt langsam schon bei dem Erhitzen von Iridin und Irigenin mit Wasser. Aus diesem Grunde lassen sich beide Verbindungen nicht durch Abdampfen ihrer verdünnten wässerigen Lösungen gewinnen.

Bislang haben wir weder das hydrolysirte Iridin noch das hydrolisirte Irigenin krystallisirt erhalten; aber es ist uns gelungen, mehrere Alkalisalze des Iridins zu isoliren. Aus den Ergebnissen der Analyse dieser Salze ist ersichtlich, wie die Hydrolyse sich vollzieht.

Kalium- und Natriumsalze des hydrolysirten Iridins.

Die den Formeln $C_{24}H_{25}Ka_3O_{14}$ und $C_{24}H_{25}Na_3O_{14}$ entsprechend zusammengesetzten dreibasischen Alkalimetallsalze des Iridins bilden sich, wenn man in absolut alkoholischer Lösung Iridin mit überschüssigem Kaliumäthylat bezw. Natriumäthylat zusammenbringt. Die sich nach einiger Zeit abscheidenden Salze sind kaum krystallinisch und sehr hygroskopisch. Man muss daher bei dem Abfiltriren und dem Auswaschen mit Alkohol-Aether möglichst schnell verfahren. Die Salze werden zuerst im Vacuumexsiccator und schliesslich bei 120° getrocknet.

Analyse des dreibasischen Kaliumsalzes:

Ber. Procente: Ka 17.96.
Gef. » » 18.32.

Analyse des dreibasischen Natriumsalzes:

Ber. Procente: Na 11.39.
Gef. » » 11.69.

Wenn man Kaliumäthylat oder Natriumäthylat nicht im grossen Ueberschusse, sondern nur in den zur Bildung der dreibasischen Salze erforderlichen oder in noch geringeren Mengen anwendet, erhält man unter sonst gleichen Bedingungen stets zweibasische Alkalisalze des Iridins.

Analysen: Ber. für $C_{24}H_{26}Ka_2O_{14}$.

Procente: Ka 12.69.
Gef. » » 13.46.

Ber. für $C_{24}H_{26}Na_2O_{14}$.

Procente: Na 7.88.
Gef. » » 8.01

Diese Versuche zeigen, dass das hydrolysirte Iridin drei Hydroxyle enthält, von denen das eine einen weniger sauren Charakter als die beiden anderen hat.

Es kommt also

a) dem ersten Product der Hydrolyse des Iridins die Formel:

$$C_{24}H_{25}O_{11}(OH)_3 = C_{18}H_{14}O_5(OH)_3(OC_6H_{11}O_5),$$

und dementsprechend

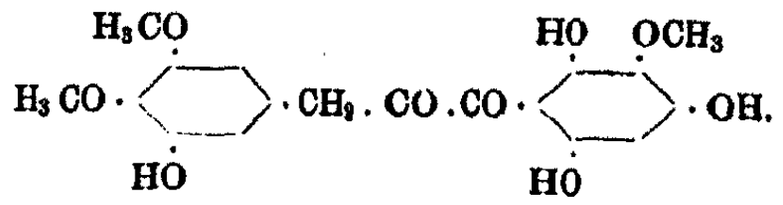
b) dem ersten Product der Hydrolyse des Irigenins die Formel:

$$C_{18}H_{18}O_9 = C_{18}H_{14}O_5(OH)_4$$

zu.

Das hydrolysirte Irigenin ist eine verhältnissmässig beständige Verbindung. Sie lässt sich entweder garnicht oder nur äusserst schwierig durch die Agentien weiter zerlegen, welche die Verseifung der Aether und Ester bewirken. Daraus folgt unseres Erachtens, dass der Iridinsäuretheil und der Iretoltheil des Irigeninmoleküls nicht ätherartig durch Sauerstoff mit einander verbunden sind, sondern dass die Kerne der Iridinsäure und des Iretols durch eine Kette von Koh-

lenstoffatomen zusammengehalten werden. Die folgende Formel trägt diesem Erforderniss und gleichzeitig den bei der Analyse der Alkalisalze des hydrolysirten Iridins erhaltenen Resultaten Rechnung:



Nach dieser Formel würde das hydrolysirte Irigenin ein α-Diketon wie das Benzil sein. Es ist bekannt, dass die α-Diketone durch alkalische Agentien gespalten werden. Jourdan[1]) hat beobachtet, dass Benzil bei Anwesenheit von Cyankalium durch Sodalösung in Benzaldehyd und Benzoësäure zerlegt wird. Das hydrolysirte Irigenin sollte unter analogen Bedingungen in Iridinsäure oder Iridinaldehyd und ein Carboxyl- oder Formylderivat des Iretols zerfallen. Da die durch Kaliumhydrat allein bewirkte Spaltung des Irigenins nahezu quantitative Ausbeuten an Iridinsäure liefert, muss man darauf gefasst sein, einem Aldehydabkömmling des Iretols zu begegnen, wenn man die Zersetzung des hydrolisirten Irigenins unter Bedingungen ausführt, welche die Isolirung von Aldehyden gestatten.

Das Experiment hat diese Auffassung bestätigt.

Darstellung identischer Aldehyde aus Irigenin und Iretol.

Die Hydrolyse des Irigenins vollzieht sich leicht, wenn man die Auflösung dieser Verbindung in Kalilauge (1: 10) etwa 30 Minuten lang auf 60—80° erwärmt. Schwefelsäure erzeugt in der Lösung einen amorphen Niederschlag, welchen man abfiltrirt, auswäscht und in Alkohol löst. Die unverändert gebliebenen Antheile des Irigenins krystallisiren nach einiger Zeit aus, während die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge das hydrolysirte Irigenin enthält. Wir haben dazu Sodalösung und etwas Cyankalium gesetzt und das Gemisch etwa acht Tage sich selbst überlassen. Bei dem Hinzufügen von Wasser entsteht eine klare Lösung, welche mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert wurde. Behufs Isolirung etwa gebildeten Aldehyds wurde die ätherische Lösung mit saurem schwefligsaurem Natrium behandelt, die Bisulfitlösung vorsichtig und bei möglichst niedriger Temperatur mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser zieht in der That einen Aldehyd aus. Wir haben denselben bislang nur als Syrup erhalten, welcher von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird. Wenn man den syrupösen Aldehyd in alkalischer Lösung 5—6 Stunden bei 100° digerirt, so werden reichliche Mengen von Ameisensäure gebildet.

---

[1]) Diese Berichte 24, 658.

Da der betreffende Aldehyd bislang durch die Analyse nicht definirt werden konnte, haben wir uns auf synthetischem Wege bemüht, ihn weiter zu charakterisiren, und versucht, dazu vom Iretol aus mittels der Chloroformreaction zu gelangen. Zu dem Ende wurde aus einer Verschlussflasche die Luft durch Wasserstoff verdrängt und die Flasche sodann mit Iretol, Alkalilauge und Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol beschickt, um das Chloroform wenigstens theilweise in Lösung zu bringen. Man verschliesst die Flasche und lässt die Bestandtheile des Gemenges unter zeitweiligem Umschütteln mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken. Der Alkohol und das unzersetzte Chloroform werden im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbade verjagt. Man säuert mit Schwefelsäure an, extrahirt mit Aether und bewirkt die Abscheidung des auch in diesem Falle gebildeten Aldehyds aus der ätherischen Lösung auf bekannte Weise mit Hülfe von saurem schwefligsaurem Natrium. Das synthetische syrupöse Aldehydderivat des Iretols wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen und zeigt auch im Uebrigen die Eigenschaften des aus Irigenin gewonnenen Aldehyds. Zumal wird es in gleicher Weise wie dieser bei mehrstündiger Einwirkung concentrirter, auf 100° erhitzter Alkalilauge in Ameisensäure und Iretol gespalten.

Unter denselben Bedingungen wird das Irigenin in Iridinsäure, Ameisensäure und Iretol zerlegt. Durch die soeben beschriebenen Versuche findet das Auftreten von Ameisensäure bei diesem Process eine einfache Erklärung.

Unter Aufnahme der Elemente des Wassers zerfällt das hydrolysirte Irigenin in einer ersten Phase der Reaction in Iridinsäure und Iretolaldehyd, und der Iretolaldehyd in einer zweiten Phase in Ameisensäure und Iretol. Ein solcher Verlauf der Zersetzung überrascht nicht mehr, wenn man sich daran erinnert, dass eine Verbindung von ähnlicher Constitution, die Phloroglucincarbonsäure, bereits beim Kochen ihrer wässerigen Lösung in Phloroglucin und Kohlensäure zerlegt wird [1]).

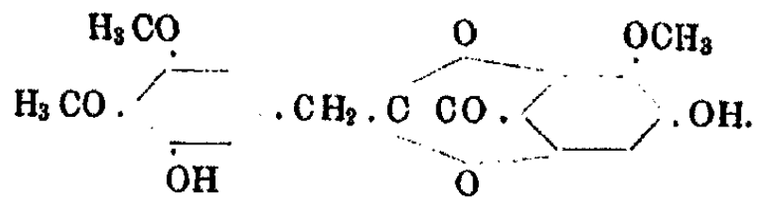
Alle von uns bis jetzt gemachten und in dieser Mittheilung erläuterten Beobachtungen stützen die für das hydrolysirte Irigenin abgeleitete Formel:

$$(H_3CO)_2(HO)C_6H_2 . CH_2 . CO . CO . C_6H_2(OCH_3)(OH)_3.$$

Das Irigenin selbst enthält ein Molekül Wasser weniger, und es erübrigt noch darzuthun, wie man sich die Anhydridbildung bei dem Uebergang des hydrolysirten Irigenins in Irigenin, bezw. die Anlagerung von Wasser bei dem umgekehrten Process zu denken hat.

[1]) Siehe Will und Albrecht, diese Berichte 17, 2103 und 18, 1323.

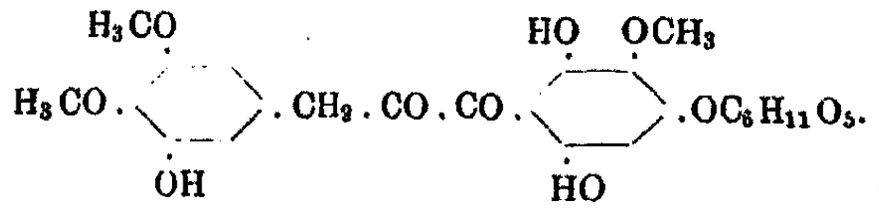
Unseres Erachtens trägt die Formel:



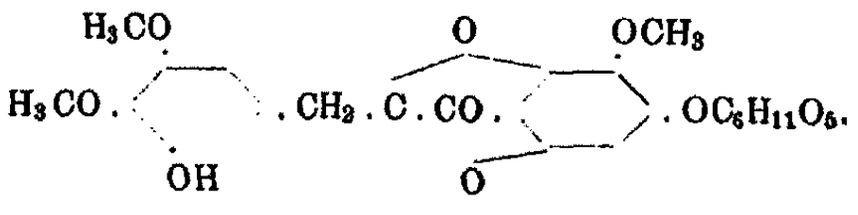
ebenso allen bekannten Reactionen und Umsetzungen des Irigenins, wie den über die Bildung cyclischer Anhydride vorliegenden Erfahrungen Rechnung.

Das Iridin enthält den Glucoserest, ($OC_6H_{11}O_5$), an Stelle von einem der beiden Hydroxyle des Irigenins. Kann man ermitteln oder wenigstens mit Wahrscheinlichkeit folgern, an welcher Stelle des Iridinmoleküls sich das freie Hydroxyl und der Glucoserest befinden werden?

Wir haben früher erwähnt, dass von den drei Hydroxylen des hydrolysirten Iridins eines einen entschieden weniger sauren Charakter als die beiden anderen hat, da der Wasserstoff darin nur schwierig, leicht aber in den beiden anderen durch Metalle ersetzt wird. Wir haben ferner beobachtet, dass das Iretol und ebenso seine Methylderivate, welche durch Metalle leicht vertretbaren Wasserstoff noch enthalten, in wässeriger Lösung Lackmus deutlich roth färben, während bei der Titrirung der Iridinsäure, $(H_3CO)_2 . C_6H_2(OH)(CO_2H)$, mit Alkalilauge, unter Anwendung von Lackmus als Indicator, der Farbenumschlag erfolgt, sobald der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Alkalimetall ersetzt ist. Wir folgern daraus, dass von den drei Hydroxylen des hydrolysirten Iridins das weniger saure sich an dem Iridinsäurekern befinden wird. In diesem Falle kommt dem hydrolysirten Iridin die Formel zu:



Ist aber die Schlussfolgerung, welche zur Ableitung derselben geführt hat, richtig, so hat man die Constitution des Iridins selbst durch die Formel:



zum Ausdruck zu bringen.

Zum Schluss noch einige Worte über wahrscheinliche physiologische Beziehungen des Iridins, Irigenins und seiner Spaltungsproducte zu den Zuckerarten.

Das Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, und das Irigenin, $C_{18}H_{16}O_8$, sind wie die Zucker Kohlenhydrate. Die Zucker sind ohne Zweifel frühere Producte des pflanzlichen Stoffwechsels. Auf den ersten Blick könnte es möglich erscheinen, dass Iridin und Irigenin in der Pflanze aus 4 bezw. 3 Mol. Zucker unter Abspaltung von 11 bezw. 10 Mol. Wasser entstehen. In Wirklichkeit können die im pflanzlichen Organismus erfolgenden Processe nicht so einfach sein, denn zum Aufbau des Moleküls z. B. der Iridinsäure aus Zucker sind andere Reactionen als blosse Abspaltungen von Wasser erforderlich.

Die Condensation nimmt im Iridinmolekül von dem Rest der Glucose über den des Iretols bezw. Iretolaldehyds nach dem der Iridinsäure stetig zu, denn es enthalten:

Glucose	40.00 C	6.66 H	und	53.34 O
Iretol	53.85 C	5.13 H	»	41.02 O
(Iretolaldehyd . .	52.17 C	4.35 H	»	43.48 O)
Iridinsäure . . .	56.60 C	5 66 H	»	37.74 O

Mit dem wachsenden Kohlenstoffgehalt und dem entsprechend sinkenden Sauerstoffgehalt wird auch die Beständigkeit der betreffenden Atomcomplexe grösser.

Das Iretol steht augenscheinlich noch in einfachen Beziehungen zu den Zuckerarten.

Will man sich über die mögliche Bildungsweise von Benzolderivaten aus den Zuckern Rechenschaft ablegen, so hat man auf die cyclischen Zucker zurückzugreifen, welche zumal von L. Maquenne weiter erforscht worden sind und welche man aus einem Hexanpentolal:

$$\overset{1}{HOC}.\overset{2}{CHOH}.\overset{3}{CHOH}.\overset{4}{CHOH}.\overset{5}{CHOH}.\overset{6}{CH_2OH},$$

durch eine aldolartige Condensation zwischen dem ersten und sechsten Gliede der Kette entstanden denken kann. Eine solche Condensation künstlich auszuführen ist zwar noch nicht gelungen; es erscheint indess wahrscheinlich, dass von den 16 durch die Theorie von van't Hoff-Le Bel angezeigten Configurationen des Hexanpentolals einige sich in der Pflanze unter Bildung von Inositen dazu herleihen werden.

Auf die Wahrscheinlichkeit, dass einfache Umbildungen der gedachten Art während des pflanzlichen Stoffwechsels stattfinden, ist in den letzten Jahrzehenden wiederholt und von verschiedenen Seiten hingewiesen worden. Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt lässt sich auch die physiologische Bildung des Iretols ohne Schwierigkeit deuten.

Der im Cambialsaft der Coniferen neben Coniferin u. s. f. auftretende und wahrscheinlich auch in anderen Pflanzen vorkommende Zucker, Pinit, ist, wie L. Maquenne[1]) dargethan hat, der Monomethyläther eines Inosits. Inosit sollte durch die symmetrische Abspaltung von 3 Molekülen Wasser Phloroglucin, und Pinit unter Austritt von nur 2 Molekülen Wasser Dihydroiretol liefern, welches letztere wie die meisten dihydrirten Benzolderivate voraussichtlich 2 Atome Wasserstoff leicht verlieren und in Iretol übergehen wird.

Ganz abgesehen von diesen möglichen Beziehungen verdienen nach unserer Meinung Iretol und Phloroglucin die Aufmerksamkeit der Pflanzenphysiologen auch deshalb, weil die Fähigkeit beider Phenole, an den Reactionen der verschiedensten Art theilzunehmen, und die Leichtigkeit, mit welcher sie und ebenso ihre Substitutionsproducte in Ketone und organische Säuren zerfallen, sie besonders geeignet erscheinen lassen, bei den in dem Pflanzenorganismus erfolgenden Synthesen eine Rolle zu spielen.

Es sind die im Verlauf dieser Untersuchung nothwendig gewordenen grösseren Operationen in Paris in den Werkstätten von de Laire & Co., und die übrigen Versuche in dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt worden. Wir haben uns dabei der thatkräftigen Unterstützung zuerst des Herrn Dr. Paul Krüger und später des Herrn Dr. Richard Schmidt zu erfreuen gehabt. Beiden Herren sagen wir für Alles, was sie zur Förderung unserer Untersuchung gethan haben, auch an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank.

389. W. Koenigs und Julius Hoerlin: Ueber die Sulfocamphylsäure II.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wiss. zu München].

(Eingegangen am 5. August.)

Kachler theilt in seiner Abhandlung[2]) über Sulfocamphylsäure kurz mit, das er durch Oxydation dieses Camphersäurederivats mit Salpetersäure ausser Oxalsäure eine schön krystallisirte Säure erhalten habe, welche die Zusammensetzung und Constitution einer dreibasischen Sulfopimelinsäure resp. Sulfoisopropylbernsteinsäure, $C_7H_{12}SO_7$, zu haben scheine.

Er drückt die Entstehung dieser Säure durch folgende Gleichung aus:

$$C_9H_{16}SO_6 + O_6 = C_7H_{12}SO_7 + C_2H_2O_4 + H_2O.$$

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] 22, 264. [2]) Ann. d. Chem. 169, 181.

Wie schon früher[1]) angekündigt, haben wir diese Versuche von Kachler wiederholt und können nun seine Angaben im Wesentlichen bestätigen und durch einige weitere Beobachtungen ergänzen.

Als Hauptproduct der Oxydation der Sulfocamphylsäure mittels Salpetersäure erhielten wir die dreibasische Sulfosäure $C_7H_{12}SO_7$. Als wir diese Säure im Vacuum vorsichtig auf 160—170° erhitzten, beobachteten wir, dass dieselbe Wasser und schweflige Säure abspaltet und reichliche Mengen von Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, bildet.

Da letztere Säure nun nach den eingehenden Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern als die γ-Lactonsäure einer Oxyisopropylbernsteinsäure betrachtet werden muss, so darf man die Säure $C_7H_{12}SO_7$ in Uebereinstimmung mit Kachler's Vermuthung als eine Sulfoisopropylbernsteinsäure ansprechen. Die Spaltung derselben in Terebinsäure, schweflige Säure und Wasser lässt sich wohl am einfachsten durch folgende Formelgleichung ausdrücken:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\CH\\SO_3H\end{matrix}\!.\,CH_2.CO_2H = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\CH\\\multicolumn{1}{c}{\underline{\qquad}}\\O\end{matrix}\!\!>\!CO + SO_2 + H_2O.$$

In völlig analoger Weise zerfällt nach Henry[2]) die γ-Chlorbuttersäure bei der Destillation in Salzsäure und Butyrolacton.

Bekanntlich ist die Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure) schon von Hlasiwetz und Grabowsky[3]) durch Schmelzen von Camphersäure mit Kali gewonnen worden, und hat daher die Entstehung einer Sulfoisopropylbernsteinsäure aus Sulfocamphylsäure nichts Ueberraschendes.

Ausser der erstgenannten Säure und ausser einer kleinen Menge Oxalsäure und Schwefelsäure konnten wir auffallender Weise auch noch die Bildung von Dimethylmalonsäure constatiren, deren Menge etwa 5 pCt. der angewandten Sulfocamphylsäure ausmachte, während die Ausbeute an reiner Sulfoisopropylbernsteinsäure etwa 40 pCt. betrug.

Zur Oxydation wurde die Sulfocamphylsäure in Portionen von 25 g in langhalsigen Kolben mit 200 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1.25 auf dem Wasserbad erwärmt. Als nach mehrstündigem Erhitzen die anfangs sehr lebhafte Reaction erlahmt war und kaum mehr rothe Dämpfe auftraten, wurde die Flüssigkeit in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und noch 2 Mal mit Wasser zersetzt und nochmals eingedampft. Darauf wurde die Masse in wenig Wasser gelöst und 12—14 Mal mit Aether ausgeschüttelt, welcher die

[1]) Diese Berichte 26, 816.
[2]) Compt. rend. 101, 1158 und Bull. 45, 341.
[3]) Ann. d. Chem. 145, 207; vergl. auch Kachler, ib. 169, 168.

gebildete Oxalsäure und Dimethylmalonsäure aufnahm. Dieses Säuregemisch wurde nach dem Abdestilliren des Aethers in Wasser aufgenommen und durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk getrennt. Aus dem in kaltem Wasser leicht löslichen Kalksalz wurde die Dimethylmalonsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, mit Aether extrahirt und durch Umkrystallisiren aus einem heissen Gemisch von Essigäther und Ligroïn gereinigt.

Die durch erschöpfendes Ausäthern von Oxalsäure und Dimethylmalonsäure befreite Lösung der Oxydationsproducte der Sulfocamphylsäure wurde mit Bleiacetat versetzt, bis die bei der Oxydation gebildete Schwefelsäure ausgefällt war. Die vom Bleisulfat filtrirte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat vom Schwefelblei auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft und aus wenig Wasser umkrystallisirt. Die bei 100° getrockneten und gepulverten Krystalle wurden mit heissem Essigäther ausgezogen, welcher die etwa noch unveränderte Sulfocamphylsäure leicht löst, während er die Sulfoisopropylbernsteinsäure sehr viel schwerer aufnimmt.

Sulfoisopropylbernsteinsäure.

Dieselbe scheidet sich beim Verdunsten der kalten concentrirten wässrigen Lösung in grossen, farblosen, glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen aus. Dieselben enthalten 3 Mol. Wasser, von welchen zwei beim Erhitzen auf 100° leicht entweichen, während das dritte Molekül erst bei höherer Temperatur und, wie es scheint, nicht ohne tiefergehende Zersetzung abgespalten wird.

Die lufttrockene Säure verlor bei 100° 12.72 resp 12.88 pCt. an Gewicht, für 2 Mol. Wasser berechnen sich 12.24 pCt. Die bei 100° getrocknete Säure wurde mit Bleichromat verbrannt; die Schwefelbestimmung wurde nach Carius bei 230° ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}SO_7 + H_2O$.

Procente:	C 32.56	H 5.43,	S 12.40.
Gef.	» » 32.15, 32.57,	» 5.72, 5.42,	» 12.55, 12.88.

Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser sowie in absolutem Alkohol, schwerer in Eisessig und sehr schwer in Essigäther, Chloroform und Benzol. Sie schmilzt gegen 167° unter Zersetzung. Sie bildet leicht lösliche, nicht besonders charakteristische, neutrale und saure Salze. Wenn man die Lösung des leicht löslichen neutralen Barytsalzes durch Eindampfen soweit concentrirt, bis sich eine Haut auf der Oberfläche bildet, so erstarrt nach kurzem Stehen in der Kälte das Ganze zu einer amorphen milchweissen Masse, die sich einmal ausgeschieden nur allmählich wieder löst. Das Barytsalz enthält Krystallwasser und wurde daher zur Analyse auf 190—200° erhitzt. Das so getrocknete Salz löste sich in Wasser ebenfalls noch klar, wenn auch langsam, auf; es enthält 45.52 pCt. Ba (ber. für $C_7H_9Ca_3SO_7$ 46.44 pCt. Ba).

Zur Neutralisation der bei 100° getrockneten Sulfosäure wurde nahezu die für 3 Mol. Kali berechnete Menge $^1/_{10}$ Normalkalilauge gebraucht unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Die Säure ist demnach dreibasisch.

Erhitzt man 4 g der bei 100° getrockneten Sulfoisopropylbernsteinsäure in einem kleinen Retörtchen, welches luftdicht mit einem vorgelegten Fractionirkolben verbunden ist und durch eine gutziehende Saugpumpe evacuirt wird, im Metallbad auf 160—170°, so entweicht unter lebhaftem Aufschäumen viel Wasser und schweflige Säure. In den oberen Theile der Retorte sublimiren allmählich einige schöne Krystalle, gleichzeitig geht mit dem Wasser eine geringe Menge Oel über, welches nach kurzem Stehen zum Theil krystallinisch erstarrt. Die Hauptmenge bleibt geschmolzen in der Retorte zurück und erstarrt beim Erkalten zu einer braun gefärbten krystallinischen Masse; Verkohlung findet beim Erhitzen bis 170° gar nicht statt. Man löst den erkalteten Retortenrückstand in Soda, extrahirt die alkalische Lösung mit Aether und säuert darauf mit verdünnter Schwefelsäure an. Die ausgefallene Säure wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bis sie den constant bleibenden Schmelzpunkt 174° zeigt; sie ist schwefelfrei. Zwei Präparate von verschiedener Darstellung ergaben, im Vacuumexsiccator getrocknet, bei der Verbrennung Zahlen, welche mit der Formel der Terebinsäure annähernd übereinstimmten.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4$.

Procente: C 53.16, H 6.33.

Gef. » » 53.13, 52.97, » 6.80, 6.88.

Unsere Säure zeigt denselben Schmelzpunkt 174° und dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel, z. B. Wasser und Aether, wie die Terebinsäure. Ferner giebt sie ebenso wie diese nach dem Kochen mit Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure auf Zusatz von Silbernitrat ein schwer lösliches Silbersalz. Dasselbe wird von sehr viel kochendem Wasser gelöst und krystallisirt nach ein- bis zweistündigem Stehen in hellgrauen Nadeln aus. Das bei 100° getrocknete Salz besass annähernd den Silbergehalt des diaterebinsauren Silbers 55.96 pCt. resp. 56.00 pCt. Ag (ber. für $C_7H_{10}Ag_2O_5$ 55.38 pCt.).

Als wir die bei 174° schmelzende Säure langsam im Metallbad über 200° erhitzten, entwich reichlich Kohlensäure, welche durch Barytwasser nachgewiesen wurde, und es destillirte ein farbloses Oel über; in der Retorte blieb kaum ein nennenswerther Rückstand. Das übergegangene Oel wurde in Aether gelöst und mit Soda geschüttelt, welche geringe Mengen einer mit Wasserdampf flüchtigen, öligen (Brenzterebinsäure?) und einer nicht flüchtigen, krystallisirten Säure (Teraconsäure?) aufnahm. Die mit geglühter Potasche getrocknete

ätherische Lösung hinterliess nach dem Verjagen des Aethers ein Oel, welches annähernd den Siedepunkt des Isocaprolactons zeigte. Da die Menge desselben zu einer fractionirten Destillation nicht ausreichte, so wurde dasselbe mit Wasserdampf übergetrieben und das klare Destillat mit Barytwasser gekocht, durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und die eingeengte Lösung des Barytsalzes mit Silbernitrat versetzt. Es fiel ein weisses Silbersalz aus, welches ähnlich wie oxyisocapronsaures Silber aus heissem Wasser in breiten Blättern krystallisirte. Leider war die Menge desselben nicht genügend zur Analyse.

Die qualitativen Erscheinungen bei der Destillation unserer Säure sind also dieselben, wie bei der Terebinsäure. Diese Säure giebt bei langsamer Destillation [1]) als Hauptzersetzungsproducte Kohlensäure und γ-Isocaprolacton neben wenig Brenzterebinsäure und Teraconsäure.

Bei vorsichtigem Erhitzen auf 160—170° scheint sich also die Sulfoisopropylbernsteinsäure der Hauptmenge nach zu spalten in Wasser, schweflige Säure und Terebinsäure. Aus der geringen Menge des bei dieser Reaction überdestillirten Oels krystallisirte eine in Wasser und Aether leicht lösliche schwefelfreie Säure aus, welche bei 137—138° schmolz. Die Ausbeute an reiner Terebinsäure betrug etwa 30 pCt. der angewandten Sulfoisopropylbernsteinsäure.

Dimethylmalonsäure aus Sulfocamphylsäure.

Dieselbe bildet sich, wie Eingangs erwähnt, als Nebenproduct bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure mit Salpetersäure und wurde in folgender Weise identificirt.

Zur Verbrennung wurde die bei 100° getrocknete Säure mit einer langen Schicht Kupferoxyd gemischt. Verbrennt man im Platinschiffchen, so erhält man leicht in Folge der plötzlichen Zersetzung der Säure zu niedrige Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_4$.

Procente: C 45.45, H 6.06.
Gef. » » 45.43. » 6.62.

Das Silbersalz, durch Fällen des neutralen Kalksalzes mit Silbernitrat hergestellt, ist schwer löslich; zur Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5H_8Ag_2O_4$.

Procente: C 17.34, H 1.73, Ag 62.43.
Gef. » » 17.19, » 1.95, » 62.29, 62.22.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, absolutem Alkohol, Aether und Essigäther, von Chloroform, Benzol und Ligroïn wird sie nur schwer aufgenommen. Das neutrale Kalk- und Barytsalz sind in

[1]) Fittig & Bredt, Ann. d. Chem. 200, 58 u. 259; Bredt ib. 208, 55.

kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, und scheiden sich beim Erwärmen nicht gar zu verdünnter Lösung in weissen Blättchen aus, die sich beim Erkalten wieder lösen. In der verdünnten Lösung des neutralen Kalksalzes ruft Bleiacetat einen in Wasser unlöslichen, im Ueberschuss jedes der beiden Salze aber löslichen, amorphen weissen Niederschlag hervor, der sich beim Kochen mit Wasser, ohne sich merklich zu lösen, in glänzende Schüppchen verwandelt.

Erhitzt man die Säure, so schmilzt sie gegen 192—193° und spaltet sich in Kohlensäure und Isobuttersäure, welch' letztere überdestillirt. Wir haben die so gewonnene Isobuttersäure zur Reinigung mit Wasserdampf überdestillirt und konnten sie durch den Geruch, die Eigenschaft ihres Kalksalzes, in heissem Wasser leichter löslich zu sein, als in kaltem, sowie durch die Analyse des aus heissem Wasser umkrystallisirten Silbersalzes identificiren. Dasselbe enthielt 55.50 pCt. Silber (ber. 55.38 pCt. für $C_4H_7AgO_2$).

Konnte nach alledem an der Identität unserer Säure mit Dimethylmalonsäure kaum mehr ein Zweifel bestehen, so haben wir diese Säure doch noch zum Vergleich auf synthetischem Wege dargestellt, da wir den Schmelzpunkt unserer Säure höher (bei 192—193°) fanden, als er in der Literatur angegeben ist. Wir gewannen diese Säure leicht durch Erwärmen von Malonsäureäther, 2 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Natrium in Alkohol und spätere Verseifung mit alkoholischem Kali in ähnlicher Weise, wie Conrad[1]) die Diäthylmalonsäure dargestellt hat. Das Silbersalz der so gewonnenen Dimethylmalonsäure enthielt 62.39 pCt. Silber (ber. 62.43 pCt.).

Die synthetische Dimethylmalonsäure zeigte völlige Uebereinstimmung mit der von uns aus Sulfocamphylsäure erhaltenen Säure. Beide schmolzen gleichzeitig bei 192—193° unter Zersetzung. Uebrigens mag auch in diesem Fall, wie in andern, in welchen das Schmelzen unter Zersetzung stattfindet, der Schmelzpunkt durch das Tempo des Erhitzens beeinflusst werden.

Beide Säuren zeigten in ganz gleicher Weise das oben angeführte charakteristische Verhalten der neutralen Kalk- und Bleisalze. Die aus Sulfocamphylsäure gewonnene Säure ist also unzweifelhaft als Dimethylmalonsäure zu betrachten.

Die Bildung der Dimethylmalonsäure aus einem Derivat der Camphersäure erscheint nun höchst auffallend, da sie sich aus keiner der bisher aufgestellten Formeln dieser Säure erklären lässt und übrigens auch schwer in Einklang zu bringen ist mit der gleichzeitigen Bildung einer Sulfoisopropylbernsteinsäure von der von uns vorläufig aufgestellten obigen Constitutionsformel. Da es unwahrscheinlich ist, dass die Camphersäure 4 Methyle enthält, so müssen die beiden Methyle

[1]) Ann. d. Chem. 204, 138.

in der Dimethylmalonsäure von der Isopropylgruppe des Camphers herrühren und das mittlere Kohlenstoffatom dieses Propyls müsste mit noch zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sein. Der Campher müsste also die Gruppe $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$ enthalten. Ein derartige Atomgruppirung hat Wallach[1]) gerade auf Grund reichlicher Bildung von Dimethylmalonsäure bei der Oxydation mit Permanganat im Fenchon angenommen, welches ja in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Campher zeigen soll.

Nun ist aber die Menge der Dimethylmalonsäure, die bei der Oxydation der Sulfocampbylsäure entsteht, eine so geringe, dass die Berechtigung zu so weittragenden Schlussfolgerungen doch sehr zweifelhaft erscheint. Ist doch eine Umlagerung keineswegs ausgeschlossen bei dem Uebergang der Camphersäure in Sulfocamphylsäure, welcher sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade vollzieht.

Bisher ist meines Wissens weder aus dem Campher noch aus der Camphersäure, noch aus einem sonstigen dem Campher nahestehenden Derivat Dimethylmalonsäure erhalten worden. Immerhin schien es mir möglich, dass man unter den zahlreichen Oxydationsproducten des Camphers oder ihm näherstehender Derivate eines antrifft, in welchem sich die Gruppe $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$ oder doch ein quaternär gebundenes Kohlenstoffatom nachweisen lässt, und habe ich deshalb dahin zielende Versuche in Gemeinschaft mit Hrn. Bernhart in Angriff genommen.

390. Robert Otto: Zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Gegenwart des Wassers.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. August.)

Nach einer kürzlich in der Chemiker-Zeitung erschienenen Mittheilung[2]) über die Verhandlungen der Chemischen Gesellschaft zu London wurde in der Sitzung vom 4. Mai d. J. von H. Brereton Baker über Versuche Bericht erstattet, die den »Einfluss der Feuchtigkeit auf das Zustandekommen chemischer Reactionen« darthun sollten. Nachdem Baker bereits früher gezeigt hatte, dass sowohl Kohle als auch Schwefel und Phosphor bei möglichstem Abschluss von Feuchtig-

[1]) Ann. d. Chem. 263, 134. [2]) Chemiker-Zeitung 17, 745.

keit in Sauerstoff ohne sichtbare Veränderung zu erfahren erhitzt werden können, fand er neuerdings, dass sich Ammoniak und Chlorwasserstoff in völlig trocknem Zustande nicht vereinigen, wie auch unter gleichen Umständen keine Verbindung von Schwefelsäureanhydrid mit Kalk, Baryt oder Kupferoxyd eintreten und beim Mischen von Stickoxyd mit Sauerstoff ein brauner Dampf sich nicht bilden solle. Diese Auslassungen geben mir Veranlassung, meinerseits einige Wahrnehmungen kurz mitzutheilen, die dasselbe Gebiet berühren.

In Weingeist oder unter Wasser wird Benzolsulfonchlorid durch Zinkstaub leicht und glatt gemäss der Gleichung:

$$2\,C_6H_5SO_2Cl + Zn_2 = ZnCl_2 + (C_6H_5SO_2)_2Zn$$

in benzolsulfinsaures Salz verwandelt. Diese Reaction, auf der bekanntlich die einfachste Methode der Darstellung von Sulfinsäuren beruht, bleibt aus, wenn man bei Ausschluss von Wasser, in wasserfreiem Petroleumäther oder Benzol, das reine, auch von Salzsäure freie Sulfonsäurechlorid mit dem Zinkstaube in Berührung bringt. Erst nach Hinzufügen einer kleinen Menge Wasser zu dem Gemische aus Benzol, Chlorid und Zink tritt Reaction ein. Ebenso greift Natriumamalgam das Benzolsulfonchlorid in einer benzolischen Lösung nicht an. Fügt man der Mischung aber einige Tropfen Wasser hinzu, dann bildet sich sulfinsaures Salz neben Chlornatrium[1]).

Was soeben für Benzolsulfonchlorid gesagt worden ist, das gilt auch — *mutatis mutandis* — für Benzoldisulfoxyd und Benzoldisulfid, sowie für analog zusammengesetzte Verbindungen. Zinkstaub verwandelt leicht und glatt den Phenyläther der Benzolthiosulfonsäure (Benzoldisulfoxyd) in Weingeist wie auch unter Wasser, gemäss der Gleichung:

$$2\,\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S + Zn_2 = (C_6H_5SO_2)_2Zn + (C_6H_5S)_2Zn,$$

in sulfinsaures Zink und Phenylzinkmercaptid und führt Phenyldisulfid in Phenylmercaptid über:

$$(C_6H_5)_2S_2 + Zn = (C_6H_5S)_2Zn,$$

ist aber auffallender Weise nicht in der Lage, diese Reactionen zu bewirken bei Ausschluss von Wasser, wenn man dem Zinkstaube die Verbindungen z. B. in benzolischer Lösung darbietet. Dann findet Reaction erst statt, wenn man einige Tropfen Wasser hinzufügt.

Aehnlich verhalten sich Benzoldisulfoxyd und Phenyldisulfid gegen Natriumamalgam. Auch hier ist das Natrium nicht ohne Weiteres im Stande, die Verbindungen im Sinne obiger Gleichungen zu zerlegen, dazu benöthigt es einer gewissen Menge von Wasser.

Was nun die Rolle des hiernach zum Zustandekommen der beregten Reactionen unbedingt erforderlichen Wassers anlangt, so liegt

[1]) Aehnlich verhalten sich Toluolsulfonchlorid, Naphtalinsulfonchlorid u. a. m.

es nahe anzunehmen, dass zunächst die Metalle auf das Wasser zersetzend einwirken, unter Bildung von Metallhydroxyden Wasserstoff entwickelt werde, und dass dieser dann die Sulfonchloride zu Sulfinsäuren (und Salzsäure), die Disulfoxyde zu Sulfinsäuren und Mercaptanen, die Disulfide zu Mercaptanen reducire, Verbindungen, die schliesslich durch die Metallhydroxyde in die entsprechenden Salze übergeführt werden würden. Für Zinkstaub und Benzolsulfonchlorid z. B. würde dieser Vorgang in den 3 Gleichungen:

I. $Zn + 2H_2O = ZnH_2O_2 + H_2$
II. $C_6H_5SO_2Cl + H_2 = C_6H_6SO_2 + HCl$
III. $2C_6H_6SO_2 + ZnH_2O_2 = (C_6H_5SO_2)Zn + 2H_2O$

seinen Ausdruck finden. Da, wie sich aus dieser Darstellung ergiebt, das intervenirende Wasser immer regenerirt wird, so würde es begreiflich sein, weshalb schon eine verhältnissmässig geringe Menge desselben in der Lage sein könnte, die Reactionen zu Stande zu bringen.

Mit dieser Annahme, für die sich mehrfache Analogien erbringen liessen, harmonirt nun aber keineswegs die Thatsache, dass nascirender Wasserstoff für sich auf Benzolsulfonchlorid, Benzoldisulfoxyd und Benzoldisulfid durchaus nicht reducirend, unter Bildung von Sulfinsäure etc., also so einwirkt, wie es jene Annahme verlangt.

In Alkohol oder unter Wasser werden die genannten Verbindungen durch nascenten Wasserstoff (Zink und Salzsäure wie Natriumamalgam) leicht reducirt, geeignete Bedingungen vorausgesetzt, sämmtlich in Mercaptane oder Mercaptide verwandelt, aber bei Ausschluss von Wasser ist der nascente Wasserstoff auf eine benzolische Lösung derselben ohne Wirkung, wie eine ganze Reihe von Versuchen ausser alle Frage gestellt hat.

Bei diesen Versuchen wurde in die mit Zink- und Magnesiumspähnen versetzte benzolische Lösung der Verbindungen, die sich in einem mit Chlorcalciumrohre verschlossenen Kölbchen befand, sorgfältig getrockneter Chlorwasserstoff längere Zeit eingeleitet, bis eine reichliche Menge der Metalle in Chlorverbindungen verwandelt war. In keinem einzigen Falle liess sich auch nur die leiseste Spur eines Reductionsproductes, von Thiophenol etc., in der benzolischen Flüssigkeit nachweisen.

Ebenso verhielt sich *p*-Toluolsulfonchlorid und Benzolsulfinsäure. Dass diese Säure unter den beregten Bedingungen durch nascenten Wasserstoff keine Reduction erfährt, muss um so auffallender erscheinen, als ihr Aethyläther durch nascenten Wasserstoff allein schon reducirt wird, wie bereits vor einiger Zeit von mir nachgewiesen wurde.[1]) Es sei hier nochmals daran erinnert, dass die Chloride von

[1]) R. Otto und A. Rössing: Zur Kenntniss der Sulfinsäureester, Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 47, 152.

Sulfonsäuren, wie die Disulfoxyde und Sulfinsäuren in Weingeist oder Wasser, durch nascenten Wasserstoff, namentlich in saurer Flüssigkeit, sofort Reduction erleiden, welche sich schon durch den gar nicht zu verkennenden, weil charakteristischen und penetranten Geruch des Thiophenols kennzeichnet.

Ich schliesse die Darlegung dieser, wie ich meine, nicht uninteressanten Wahrnehmungen mit der Bemerkung, dass ähnliche Verhältnisse gelegentlich von Versuchen beobachtet wurden, die ich in Verfolg meiner früheren Arbeit: »Ueber Benzoltetrasulfid und *p*-Toluoltetrasulfid«[1]) neuerdings angestellt habe. Es zeigte sich dabei, dass z. B. Benzolsulfonchlorid, welches durch Schwefelwasserstoff in Weingeist, wie auch unter Wasser oder in wasserhaltigem Aether leicht reducirt wird (unter Bildung von Phenylpolysulfureten), in benzolischer Lösung — bei Ausschluss von Wasser — keine Reduction erfährt. Ich hoffe über diese Versuche in Bälde nähere Mittheilungen machen zu können.

---

391. R. v. Rothenburg: Ueber Pyrazolonabkömmlinge.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

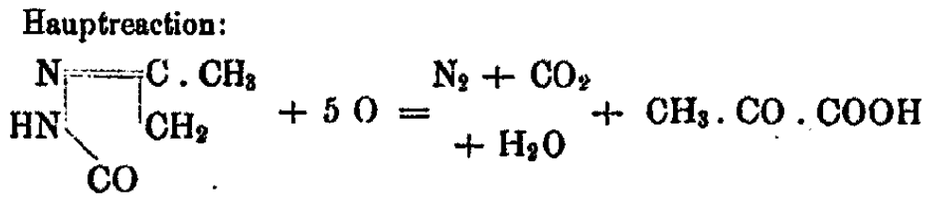
(Eingegangen am 5. August.)

Pyrazolon-(3)-carbonsäure zersetzt sich, wie ich bereits diese Berichte **25**, 3441 mittheilte, völlig bei der trockenen Destillation. Dagegen destillirt Pyrazolon-(3)carbonsäureäthylester zum grossen Theile unzersetzt beim schnellen Erhitzen über, während sich gleichzeitig ein intensiver Geruch nach Pyridinbasen bemerklich macht. Analyse des destillirten und durch Umkrystallisiren gereinigten Carbonsäureesters. Schmp. 179°.

Analyse: Ber. Procente: N 17.9.
Gef. » » 18.1.

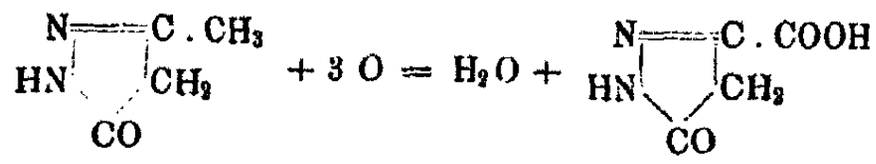
Pyrazolon-(3)-carbonsäure entsteht ausser bei der Verseifung ihres Esters auch durch Oxydation von (3)-Methylpyrazolon mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in sehr geringer Ausbeute, neben sehr viel Brenztraubensäure[2]).

Hauptreaction:



[1]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) **37**, 207.
[2]) Dissertation, Kiel 1892.

Nebenreaction:



Pyrazolon-(3)-carbonsaures Natrium, $C_3H_3N_2O \cdot COONa$, beim Verseifen des Esters mit genau 1 Mol. Natronhydrat. Körnige Krystalle aus Wasser.

Analyse: Ber. Procente: Na 15.3.
Gef. » » 15.1.

Pyrazolon-(3)-carbonsaures Ammonium, $C_3H_3N_2O \cdot COONH_4$. Aus der ammoniakalischen Lösung der Carbonsäure im Exsiccator. Prismen.

Analyse: Ber. Procente: N 29.0.
Gef. » » 29.3.

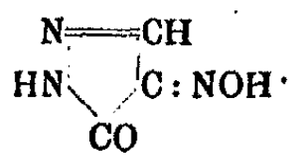
Pyrazolon-(3)-carbonsaures Kupfer, $(C_3H_3N_2O \cdot COO)_2Cu + 2H_2O$, aus vorigen mit Kupfersulfat winzige blaue Kryställchen.

Analyse: Ber. Procente: Cu 18.5.
Gef. » » 18.3.

Pyrazolon zeigt im Gegensatze zu seinen Dorivaten eine recht geringe Beständigkeit. Concentrirte Salzsäure zerstört es bei 100° im Rohr völlig unter Bildung humusartiger Substanzen. Hydrazin war dabei nicht mehr nachweisbar.

Ein salzsaures Salz entsteht vorübergehend mit concentrirter Salzsäure in weissen krystallinischen Flocken, wird aber sehr schnell in humusartige Substanzen verwandelt.

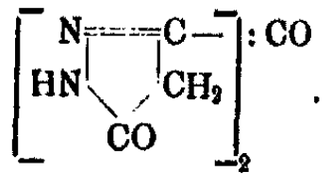
Pyrazolon bildet mit salpetriger Säure behandelt, ein aus sehr verdünntem Alkohol in rothgelben Nadeln vom Schmp. 87° krystallisirendes

(4)-Isonitrosopyrazolon, 

Sehr viel überschüssige salpetrige Säure zerstört dasselbe unter Bildung schwarzer Schmieren.

Analyse: Ber. Procente: N 37,2.
Gef. » » 37 6.

Beim Rectificiren des aus pyrazoloncarbonsaurem Kalk erhaltenen Pyrazolons geht bei 203—204° ein dickes, gelbes Oel über, das die charakteristischeren Reactionen der Pyrazolone giebt und im hohen Maasse lichtempfindlich ist. Dasselbe ist der Analyse zufolge

(3)-Dipyrazolonketon, 

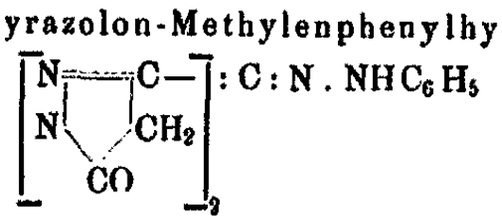
Analyse: Ber. für $(C_3H_3N_2O)_2CO$.

Procente: C 43.3. H 3.1, N 28.9, O 24.7.

Gef. » » 43.1, » 3.6, » 29.2, » 24.1.

Das Keton giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin

(3)-Dipyrazolon-Methylenphenylhydrazon,

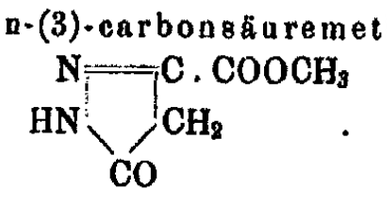


in gelben Flocken vom Schmp. 113°.

Analyse: Ber. Procente: 29.9.

Gef. » 30.5.

Pyrazolon-(3)-carbonsäuremethylester,



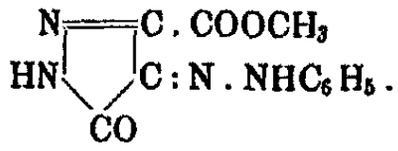
Entsteht aus Oxalessigsäuremethylester oder Acetylendicarbonsäuremethylester, oder durch Esterificiren der Pyrazolon-(3)-carbonsäure mit Methylalkohol und Salzsäuregas. Gelbliche Krystalle vom Schmp. 226.5—227.5°.

Analyse: Ber. für $C_5H_6N_2O_3$.

Procente: C 42.3, H 4.2, N 19.7, O 33.8.

Gef. » » 42.1. » 4.4, » 20.0, » 33.5.

(4)-Azobenzolpyrazolon-(3)-carbonsäuremethylester,

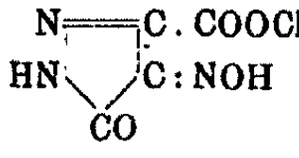


Aus dem Ester in alkalischer Lösung mit Diazobenzolsulfat; saure Eigenschaften, schwer löslich; feuerrothe Krystalle vom Schmp. 209—211° aus Alkohol, worin leichter löslich, als der Aethylester.

Analyse: Ber. Procente: N 22.8.

Gef. « « 23.1.

(4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-carbonsäuremethylester,



Durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung des Esters. Gelbrothe körnige Krystallwarzen

vom Schmp. 199—201° (aus Eisessig oder Alkohol); Lösung in Alkalien tiefroth, violetroth in Ammoniak, starke Säure.

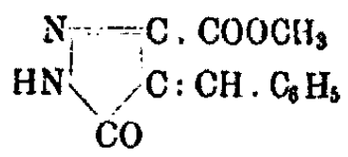
Analyse: Ber. Procente: N 24.6.
Gef. » » 24.9.

Silbersalz der Isonitrosoverbindung.

Aus der Lösung der Isonitrosoverbindung in Ammoniak mit Silbernitrat und nachfolgendem vorsichtigen Neutralisiren mit Essigsäure. Rothes körniges Pulver, verpufft beim raschen Erhitzen.

Analyse: Ber. für $C_5H_4N_3O_4Ag$.
Procente: Ag 38.8.
Gef. » » 39.1.

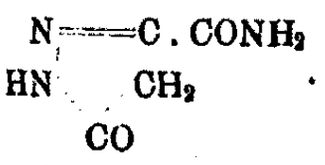
(4)-Benzalpyrazolon-(3)-carbonsäuremethylester,



Aus dem Ester mit Benzaldehyd bei 120—130° oder mit concentrirter Salzsäure. In allen Lösungsmitteln schwer lösliches gelbbraunes Pulver. Schmelzpunkt über 250°.

Analyse: Ber. Procente: N 12.2.
Gef. » » 12.7.

Pyrazolon-(3)-carbonamid,

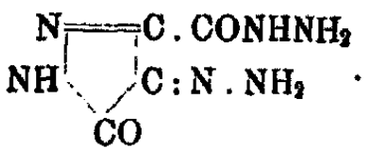


Aus dem Ester und concentrirtem alkoholischen Ammoniak. Schmp. 219° unter Zersetzung; undeutlich krystalline Masse. Leicht zur Säure verseift.

Analyse: Ber. Procente: N 33.1.
Gef. » » 33.6.

Lässt man überschüssiges Hydrazinhydrat auf die alkoholische Lösung von (4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-carbonsäureester wirken, so fällt als sehr schwer löslicher rother Niederschlag aus

(4)-Hydrazipyrazolon-(3)-carbonylhydrazin,

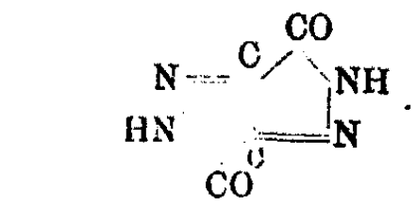


Dasselbe ist in Alkalien mit rother Farbe löslich, und spaltet mit Säuren und Alkalien gekocht Hydrazin ab, das als Benzalazin vom Schmp. 93° isolirt wurde. In Säuren in der Kälte mit gelbrother Farbe löslich. Schmelzpunkt über 250°.

Analyse: Ber. Procente: N 49.4.
Gef. » » 49.9.

(4)-Hydrazipyrazolon-(3)-carbonylhydrazin giebt mit Benzaldehyd am besten in kalter saurer Lösung

(4)-Benzalazipyrazolon-(3)-carbonylbenzalhydrazin,



Gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 217.5°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}N_6O_2$.

Procente: N 24.3.
Gef. » » 24.8.

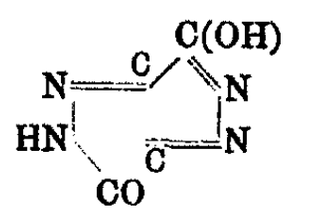
Lässt man überschüssiges Hydrazinhydrat auf (4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-carbonsäure einwirken, so erhält man einen grünen, aus verdünnter Salzsäure in weissen, körnigen Krystallen fallenden Körper, der sich bei 125—126° zersetzt; er giebt beim Schütteln mit Benzaldehyd kein Condensationsproduct und spaltet auch beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, welche ihn mit grün resp. rothgelber Farbe lösen, kein Hydrazin ab; es ist der Analyse zufolge das

Lactam der (4)-Hydrazipyrazolon-(3)-carbonsäure,

Analyse: Ber. für $C_4H_2N_4O_2$.

Procente: C 34.8, H 1.4, N 40.6, O 23.2.
Gef. » » 34.5, » 1.7, » 40.8, » 23.0.

In der alkalischen rothgelben Lösung liegt wegen der intensiven Farbe vielleicht die Pseudoform, das Lactim



vor.

Der Körper repräsentirt also eine Substanz, die zum freien Pyrazolon in demselben Verhältniss steht, wie das Naphtalin zum Benzol; es ist das Naphtalin der Pyrazolonreihe.

In der Hoffnung, möglicherweise zu einem hydrirten Abkömmling dieses Pyrazolonnaphtalins zu gelangen, durch Wasserabspaltung aus dem Tartarylhydrazin, wurde dasselbe aus Weinsäureester und Hydrazinhydrat dargestellt.

Tartarylhydrazin, $\begin{matrix}CH(OH).CO.NHNH_2\\ CH(OH).CO.NHNH_2\end{matrix}$

Bei halbstündigem Kochen der Componenten in alkoholischer Lösung. In Alkohol schwer löslich, leicht in Wasser, fast gar nicht in Aether. Zarte verfilzte Nadeln. Schmp. 182.5—183°.

Analyse: Ber. für $C_4H_{10}N_4O_4$.

Procente: C 27.0, H 5.6, N 31.5, O 35.9.

Gef. » » 26.7, » 5.8, » 31.6, » 35.9.

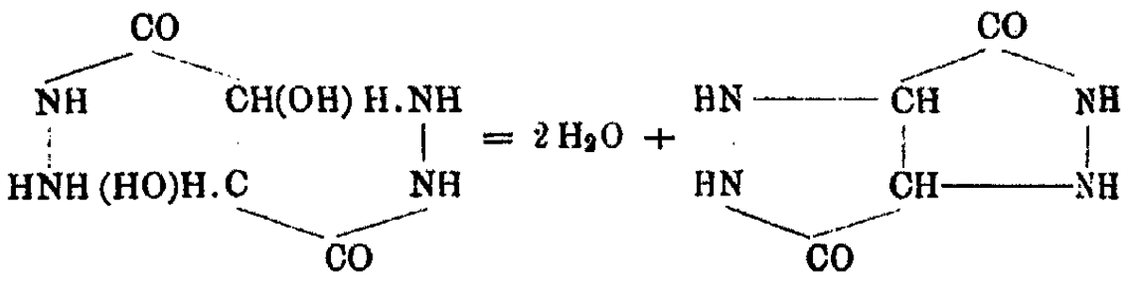
Tartarylbenzalhydrazin, $\begin{matrix}CH(OH).CO.NHN:CH.C_6H_5\\ CH(OH).CO.NHN:CH.C_6H_5\end{matrix}$

Aus vorigem beim Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Lösung. Gelbliche Blättchen aus Alkohol, worin schwer löslich; unlöslich in Wasser. Schmp. 225°.

Analyse: Ber. Procente: N 15.8.

Gef. » » 16.1.

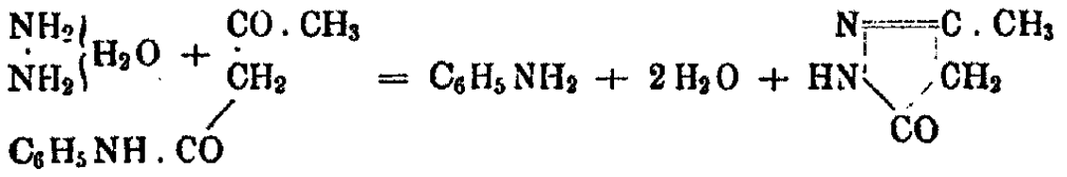
Tartarylhydrazin wurde im Oelbade vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, um Wasser abzuspalten im Sinne folgender Gleichung:



Beim Versuche tritt jedoch schon bei 185—190° völlige Zerstörung der Substanz unter starkem Aufschäumen ein, und aus dem braunen Rest liess sich nichts gut Charakterisirtes mehr isoliren.

Schliesslich stellte ich noch weitere Versuche an, um zum Pyrazolon selbst resp. Derivaten desselben zu gelangen, die ich hier beifüge, da ich sie voraussichtlich nicht fortführen kann.

Knorr[1]) führte Acetessiganilid durch Hydrazinhydrat in (3)Methylpyrazolon über:

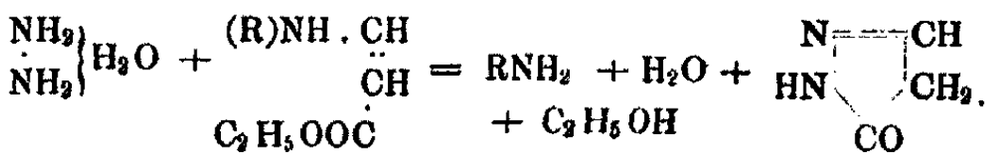


Ich versuchte daher, ob es nicht möglich sein würde den β-Anilido- resp. β-*p*-Toluidoacrylsäureester v. Pechmann's[2]) (R)NH.CH:CH.$COOC_2H_5$ im Sinne folgender Gleichungen mittels Hydrazinhydrat in freies Pyrazolon überzuführen:

---

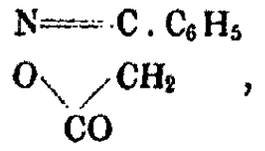
[1]) L. Knorr, diese Berichte 25, 775—778.

[2]) H. v. Pechmann, diese Berichte 25, 1040—1054.

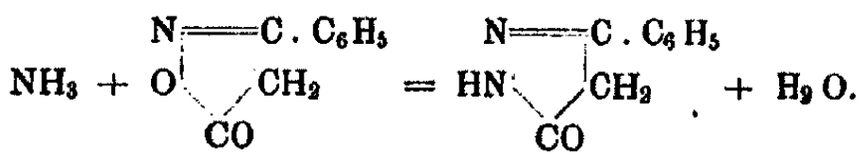


Diese Versuche ergaben aber bisher ein negatives Resultat; aus dem entstandenen öligen Reactionsproduct konnte kein Pyrazolon erhalten werden auch trat dessen Geruch nicht auf.

Ich versuchte sodann, ob es nicht möglich wäre, im Phenyloxazolon [1]),

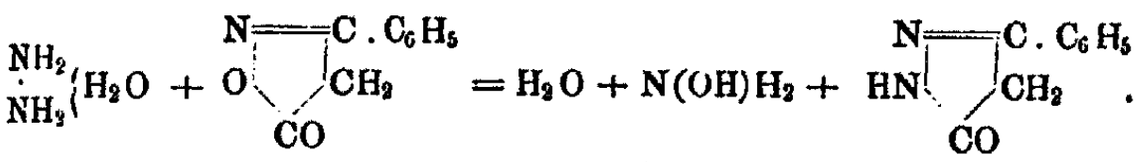


durch energische Einwirkung von absolut-alkoholischem Ammoniak (3)-Phenylpyrazolon:



zu erhalten, doch resultirte bei sehr variirten Versuchsbedingungen nur unverändertes Phenyloxazolon vom Schmp. 174° und dessen schon von Hantzsch beobachtetes Ammoniakadditionsproduct vom Schmelzpunkt 167°.

Hydrazinhydrat führte jedoch das Oxazolon in (3)-Phenylpyrazolon (Schmp. 236°) über.



Knorr [2]) erhielt aus Zimmtester und Phenylhydrazin (1,5) Diphenyl-(3)-pyrazolon. Beim Hydrazinhydrat restirt ein dickes, nicht krystallisirendes Oel, das im Vacuum bei 190—200° destillirte, geringe Neigung zum Krystallisiren bei schlechter Ausbeute zeigte und mit salpetriger Säure sich vorübergehend blaugrün färbte. Dasselbe enthielt kein (3)-Phenylpyrazolon, das aus Benzoylessigester und Hydrazinhydrat entsteht.

---

[1]) L. Claisen u. W. Zedel, diese Berichte 24, 140—145. A. Hantzsch ebenda 24, 495—506.

[2]) Diese Berichte 20, 1107.

392. R. v. Rothenburg: Verhalten des Hydrazinhydrates gegen die Nitro-, Nitroso- und Isonitrosogruppe.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. August.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Curtius habe ich die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Oxime: Acetoxim und Benzaldoxim, sowie auf Nitrobenzol, Nitrosodiphenylamin und Nitrosodimethylanilin studirt.

Bei den Oximen waren die Resultate gleich denen bei den Isonitrosopyrazolonen.

Acetoxim $(CH_3)_2C{:}NOH$ und Hydrazinhydrat mischen sich unter merklicher Abkühlung. Dimethylketazin[1]) war im Reactionsproduct nicht nachweisbar; dessen intensiver Coniingeruch fehlte. Das Product sott nach dem Trocknen mit Baryumoxyd von 120—128° und enthielt hauptsächlich Dimethylmethylenhydrazin[2]) $(CH_3)_2C{:}N.NH_2$; beim Schütteln mit Benzaldehyd konnte nur Benzalazin vom Schmelzpunkt 93° isolirt werden.

Benzaldoxim, $C_6H_5.CH{:}NOH$, und Hydrazinhydrat verhalten sich ganz analog. Das Product ist völlig frei von Benzalazin und zeigt den seifenartigen Geruch des Benzalhydrazins[2]), $C_6H_5.CH{:}N.NH_2$.

Nitrobenzol wurde von Hydrazinhydrat beim Stehen langsam, rascher beim Erhitzen in alkoholischer Lösung zu Anilin reducirt, indem Stickstoff entweicht.

$$2C_6H_5NO_2 + 3N_2H_4, H_2O = 2C_6H_5NH_2 + 7H_2O + 3N_2.$$

Das Anilin wurde als solches isolirt und siedete bei 182—183°.

p-Nitrosodimethylamin verhält sich ebenso; es entfärbt sich rasch beim Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung:

$$C_6H_4{<}^{NO}_{N(CH_3)_2} + N_2H_4, H_2O = C_6H_4{<}^{NH_2}_{N(CH_3)_2} + 2H_2O + N_2.$$

p-Amidodimethylanilin hellgelbe flockige Kryställchen Schmelzpunkt 40°.

Diphenylnitrosamin wird von Hydrazinhydrat zum grössten Theile zu asym. Diphenylhydrazin reducirt; in geringer Menge wird nebenbei Diphenylamin regenerirt:

$$(C_6H_5)_2N.NO + N_2H_4, H_2O = (C_6H_5)_2N.NH_2 + 2H_2O + N_2.$$

$$2(C_6H_5)_2N.NO + 2N_2H_4, H_2O = 2(C_6H_5)_2NH + 2NH_3 + 5H_2O.$$

[1]) Th. Curtius und K. Thun, Journ. f. prakt. Chem. 44, 161—186. Ber. 25, Ref. 79—81.

[2]) Th. Curtius und L. Pflug, Journ. f. prakt. Chem. 44, 535—544. Ber. 25, Ref. 155.

Diphenylamin wurde in Substanz durch den Schmelzpunkt 59° charakterisirt. Asym. Diphenylhydrazin wurde identificirt durch sein Benzalderivat, $C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5)_2$, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 122° und sein Acetophenonderivat, $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>C:N.N(C_6H_5)_2$, Schmelzpunkt 97°.

Diese Untersuchungen ergaben, dass die Isonitrosogruppe durch überschüssiges Hydrazinhydrat verdrängt und durch die Hydrazogruppe $(NH_2.N)''$ ersetzt wird, während die Nitroso- und Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt werden, wobei sich event. interessante Zwischenproducte fassen lassen werden.

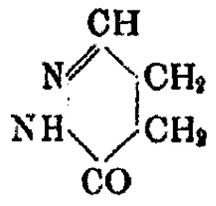
Diese Versuche sind daher nur als vorläufige zu betrachten und werden im hiesigen Institut fortgesetzt werden.

393. R. v. Rothenburg: Ueber das Pyridazolon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. August).

Diese Berichte 25, 3441 habe ich gezeigt, wie man durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxalessigester zum Pyrazolon-(3)-Carbonsäureester gelangt, und von diesem durch Verseifen zur Carbonsäure und durch die Kalksalzdestillation derselben zum Pyrazolon selbst. Ganz analog musste man zum freien

Pyridazolon, 

gelangen, wenn man den Oxalessigester durch den Succinyloameisenester [1]):

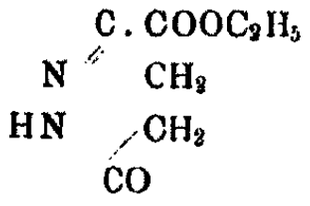
$$C_2H_5OOC.CO.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$$

ersetzte.

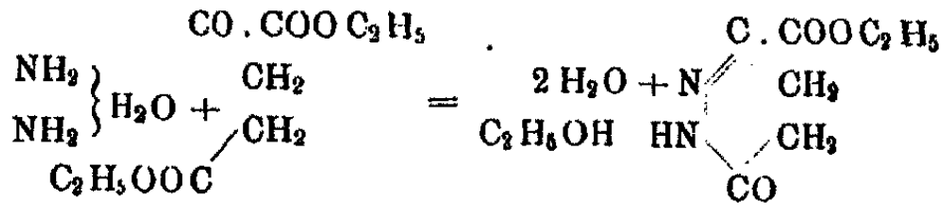
Den Succinyloameisenester stellte ich nach den Angaben von F. Anderlini und E. Bovisi[1]) dar, von deren Methode ich nur insofern abwich, als ich zur Condensation des Ameisenesters und Bernsteinesters statt Natriumäthylat metallisches Natrium verwendete. Zu dem mir allein zugänglichen Referat in den Berichten füge ich noch hinzu, dass die Ausbeute etwa 80 pCt. des Bernsteinesters beträgt und der im Vacuum rectificirte Ester einen eigenthümlichen Geruch und hellblaue Fluorescenz, ähnlich dem Petroleum, zeigte.

[1]) F. Anderlini und E. Bovisi. Gazz. chim. 22, 2, 439—442; Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1892, II. Sem. 253—255; diese Berichte 26, Ref. 91.

Pyridazolon-(3)-Carbonsäureäthylester,



Hydrazinhydrat und Succinyloameisenester zu gleichen Molekülen reagiren in alkoholischer Lösung unter gelinder Erwärmung. Der Pyridazolon-(3)-Carbonsäureester ist sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln und nur im Exsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation zu bringen. Er bildet aus 30 pCt. Alkohol kleine körnige Krystalle vom Schmp. 171.5—172°.



Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_2O_3$.

Procente: C 49.4, H 5.9, N 16.7, O 28.2.

Gef. » » 49.4, » 6.3, » 16.7, » 27.6.

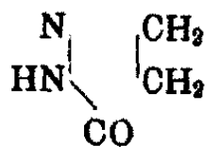
Dem Pyridazolon-(3)-Carbonsäureester mangelt die ganze Krystallisationsfähigkeit des Pyrazolon-(3)-Carbonsäureesters, von dem er sich auch sonst scharf charakteristisch unterscheidet.

Mit Silbernitrat giebt der Ester eine weisse, lichtempfindliche, mit Kupfersulfat eine blaugrüne Fällung.

Mit salpetriger Säure und Diazobenzolsalzen entstehen keine Nitrosoverbindung resp. Azokörper. Das (1)-Methyl- und (1)-Aethylderivat, erhalten durch mehrstündiges Erhitzen mit den entsprechenden Alkyljodiden im Bombenrohr auf 100°, sind garnicht bisher zur Krystallisation gebracht worden.

Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat, einige Stunden auf dem Wasserbade, bildet der Ester

Pyridazolon-(3)-Carbonylhydrazin,



Dasselbe bildet gleich dem Ester körnige Krystalle, die über 250° schmelzen und sehr leicht löslich sind.

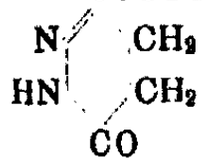
Analyse: Ber. für $C_5H_8N_4O_2$.

Procente: N 35,9.

Gef. » » 36.2.

Das Carbonylhydrazin bildet beim Schütteln mit Benzaldehyd:

Pyridazolon-(3)-Carbonylbenzalhydrazin,



Weisse Flocken, aus Alkohol, worin schwer löslich, vom Schmp jenseits 250°.

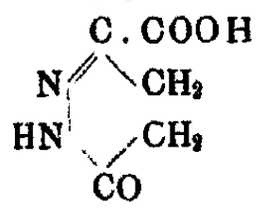
Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_4O_2$.

Procente: N 23.0.

Gef. » » 23.6.

Der Pyridazolon-(3)-Carbonsäureester wird beim Versuche, ihn zu verseifen, durch Säuren sehr schnell unter Abspaltung von Hydrazinsalzen zersetzt, die als Hydrazinsulfat (Schmp. 254°) und Benzalazin (Schmp. 93°) isolirt wurden; gleichzeitig erleidet die frei werdende Succinyloameisensäure tiefgreifende Zersetzung. Günstiger verläuft die Verseifung durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge im Wasserbade; auch hierbei wird zwar ein grosser Theil des Pyridazolon-(3)-Carbonsäureesters unter Hydrazinabspaltung zersetzt, daneben entsteht aber die in Wasser ziemlich schwer lösliche, daraus in undeutlichen krystallinischen Massen sich abscheidende

Pyridazolon-(3)-Carbonsäure,



Dieselbe schmilzt jenseit 250° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_5H_6N_2O_3$.

Procente: N 19.7.

Gef. » » 20.2.

Silbersalz, weisse, lichtempfindliche Fällung mit Ammoniak und Silbernitrat.

Analyse: Ber. für $C_4H_5N_2O \cdot COOAg$.

Procente: Ag 43.4.

Gef. » » 42.8.

Kalksalz, weisses, körniges Pulver, mittels Calciumchlorid erhalten; Krystallprismen aus Wasser.

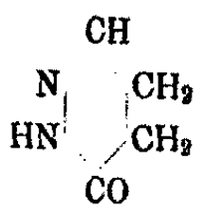
Analyse: Ber. für $[C_4H_5N_2O \cdot COO]_2Ca$.

Procente: Ca 12.4.

Gef. » » 12.9.

Kupfersulfat erzeugt eine blaugrüne, Bleiacetat eine weisse Fällung.

Beim Destilliren des mit überschüssigem Natronkalk verriebenen pyridazolon-(3)-carbonsauren Kalkes tritt ein intensiver Geruch auf, der zugleich an den des Pyridins und Pyrazolons erinnert, und ein braunes Oel, leichter als Wasser, geht über. Dasselbe ist das

Pyridazolon, 

Es wurde bisher noch nicht in ganz reinem Zustande wegen zu geringer Ausbeute erhalten und gab nur ein annäherndes Analysenresultat. Sdp. zwischen 165—172°.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_2O$.

Procente: N 28.6.

Gef. » » 29.7.

(Bei 0.0539 g Substanz)

Säuren und Alkalien spalten daraus schon bei gelindem Erwärmen Hydrazin ab, als Hydrazinsulfat und Benzalazin isolirt.

Da bei der Verseifung des Pyridazolon-(3)-Carbonsäureesters der grösste Theil desselben unter Abspaltung von Hydrazinhydrat resp. dessen Salzen zerstört wird, so sollen Versuche angestellt werden, den Succinyloameisenester selbst zur Succinyloameisensäure zu verseifen, um diese dann mit Hydrazinhydrat zur Pyridazolon-(3)-Carbonsäure zu condensiren, die allem Anscheine nach das Pyridazolon bei der Kalksalzdestillation in besserer Ausbeute liefert, als die Pyrazolon-(3)-Carbonsäure das Pyrazolon.

Das Studium des Pyridazolons und seiner einfachsten Derivate wird fortgesetzt.

394. Georg Cohn: Condensationsproducte einbasischer Säuren mit Resorcin.

(Eingegangen am 7. August.)

Die Farbstoffe, welche durch Condensation einbasischer Säuren mit Phenolen entstehen, sind bisher noch nicht eingehend untersucht worden, obschon von verschiedenen Seiten [1]) die Entstehung derartiger Reactionsproducte angedeutet, — nicht exact bewiesen — wurde. Im Folgenden sollen auszugsweise die durch Einwirkung des Resorcins

[1]) O. Fischer, Ann. d. Chem. 14, 206, 137; Carl Zulkowsky, Monatshefte für Chemie 5, 221—227. Nencki und Sieber, Journal f. prakt. Chem. [2] 23, 54.

auf Benzoësäure, Phenylessigsäure und Zimmtsäure gebildeten Körper sowie einige ihrer Derivate beschrieben werden. Eine ausführlichere Darlegung der erhaltenen Resultate erfolgt an anderer Stelle.

Die Darstellung der Farbstoffe geschieht durch Zusammenschmelzen der Componenten unter Zusatz von Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid. Nachdem man das Gemenge 6—8 Stunden auf 170—190° erhitzt hat, kocht man es mehrere Male mit Wasser aus und krystallisirt das Rohproduct aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig um. So erhält man das Resorcinbenzeïn in dünnen zweispitzigen Blättern von brauner Farbe und lebhaftem blauen Oberflächenschimmer. Sie sind, wie ein eingehender Vergleich zeigte, mit dem von Döbner[1]) aus Resorcin und Benzotrichlorid erhaltenen Resorcinbenzeïn identisch.

Analyse: Ber. für $C_{38}H_{30}O_9$.

Procente:	C 72.38	H 4.76.
Gef.	»	» 72.92	» 4.79.

Die Substanz bildet mit Salzsäure ein loses Condensationsproduct und ist der Einwirkung der Halogene leicht zugänglich. Mit Brom erhielt ich eine ganze Reihe von Substitutionsproducten, die in ihren Eigenschaften und zumal in ihren Löslichkeitsverhältnissen eine derartige Uebereinstimmung zeigen, dass an eine Trennung eines Gemenges der Derivate nicht zu denken ist. Doch gelingt es bei Anwendung gewisser Kunstgriffe leicht, einheitliche Körper darzustellen. Man fügt zu dem in Eisessig fein vertheilten Resorcinbenzeïn eine geringe Menge conc. Bromwasserstoffsäure hinzu. Die momentan entstehende Lösung des Farbstoffes wird sofort mit der berechneten Menge Brom versetzt. Meist krystallisirt dann das erwartete Derivat sehr schnell aus. Will man höher bromirte Substanzen erhalten, so wendet man einen beträchtlichen Ueberschuss des Halogens an, event. gesteigerte Temperatur. Es wurde ein Di-, ein Tetra- und ein Pentabromresorcinbenzeïn dargestellt. Diese Körper sind sämmtlich in den meisten organischen Solventien schwer löslich, zeigen in alkoholischer Lösung, zumal wenn sie mit Ammoniak alkalisch gemacht wurde, starke gelbe bis gelbgrüne Fluorescenz und färben Seide in gelbrothen bis rein rothen Nüancen an. Bemerkenswerth ist, dass das Pentabromresorcinbenzeïn im Unterschiede von dem Tetrabromderivat auf Seide keine Fluorescenz erzeugt.

Ein Dinitroresorcinbenzeïn, $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup C_6H_2NO_2(OH)_2\\ \diagdown C_6H_2NO_2<\begin{matrix}OH\\ O\end{matrix}\end{matrix}$, wurde durch Behandlung des Ausgangsmaterials mit rauchender Salpetersäure in der Kälte erhalten.

---

[1]) Diese Berichte 13, 610. Unerwarteter Weise erwies sich der aus Benzaldehyd und Resorcin unter Anwendung von Chlorzink erhaltene Körper selbst nach der Oxydation als verschieden von dem Resorcinbenzeïn. Seine Lösung zeigt eine schönere Farbe als dieses und fluorescirt nicht.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{12}N_2O_8$.

Procente: C 57.57, H 3.03.

Gef. » » 57.48, » 3.46.

Die Substanz krystallisirt in rothgelb gefärbten, büschelförmig gruppirten spröden Nadeln, die bei 250° noch nicht geschmolzen sind und bei höherer Temperatur unter Erglühen verpuffen. Sie färben Seide und Wolle schön orange gelb und zeigen ein eigenthümliches Absorptionsspectrum. Ihre braune alkalische Lösung wird durch überschüssige heisse Kalilauge schön roth gefärbt. Mit Zink und Salzsäure erhält man aus dem Dinitroresorcinbenzeïn ein farbloses Reductionsproduct, das durch bestimmte Farbenreactionen charakterisirt ist.

Das Resorcinphenylaceteïn aus Phenylessigsäure und Resorcin bildet braune mikroskopische rhombische Platten, die bei 266 bis 268° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}O_4$.

Procente: C 75.00, H 5.00.

Gef. » » 75.05, » 5.28.

Die aufgelöste Formel ist $C_6H_5CH_2C<\begin{matrix}C_6H_3(OH)_2\\ C_6H_3<\begin{matrix}OH\\ O\end{matrix}\end{matrix}$. Der Körper ist, was seine Eigenschaften anbetrifft, ein völliges Analogon des Resorcinphtaleïns und -Benzeïns. In den meisten Lösungsmitteln nicht oder schwer löslich, wird er in unreinem oder frisch gefälltem Zustande leichter aufgenommen, besonders von Alkohol, der mit Essig- oder besser Salzsäure versetzt worden ist. Von Pyridin und ähnlichen Basen wird die Substanz leicht gelöst. Aus Anilin krystallisirt sie in grösseren Blättchen mit prachtvollem gelbgrünen Reflex. Die Alkalisalze werden aus den Lösungen durch Kochsalz oder überschüssige Natronlauge in gelbrothen Flocken ausgefällt, die sich in der Wärme wieder lösen, um beim Abkühlen als gelbe gelatinöse Masse auszufallen. Die Salze der Farbsäure mit Schwermetallen bilden gelbe bis gelbrothe, wenig charakteristische Niederschläge.

Wie das Fluoresceïn, so zeigt auch das Resorcinphenylaceteïn in alkalischer Lösung eine äusserst intensive, leuchtend grüne Fluorescenz. Säuren — selbst Kohlensäure — fällen es in gelbrothen Flocken aus. Es färbt Seide und Wolle gelb. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nimmt es 2 Acetylgruppen auf und bildet den farblosen Körper $C_6H_5CH_2C<\begin{matrix}C_6H_3.OH.OC_2H_3O\\ C_6H_3<\begin{matrix}OC_2H_3O\\ O\end{matrix}\end{matrix}$, aus dem das Ausgangsmaterial leicht regenerirt werden kann.

Wird das Resorcinphenylaceteïn mit Brom behandelt, so treten 4 Bromatome ein. Es entsteht ein Eosin $C_6H_5CH_2C<\begin{matrix}C_6HBr_2(OH)_2\\ C_6HBr_2<\begin{matrix}OH\\ O\end{matrix}\end{matrix}$.

Analyse: Ber. Procente: Br 50.30.
Gef. » » 49.88.

Dieses Tetrabromresorcinphenylaceteïn, dessen Schmelzpunkt bei 236° liegt, zeigt mit dem Phtalsäureëosin eine augenfällige Aehnlichkeit. Doch ist die Nüance der Seidenfärbung etwas gelbstichiger und die Alkalisalze sind in Wasser schwer löslich. Das Silbersalz bildet einen tiefrothen Niederschlag.

Auch das Tetrabromresorcinhydrocinnamyleïn,

$$C_6H_5CH_2CH_2C\begin{matrix}C_6HBr_2(OH)_2\\ C_6HBr_2<\begin{matrix}OH\\ O\end{matrix}\end{matrix}$$

wurde hergestellt. Die Eigenschaften aller dieser Eosine, denen man noch eine ganze Reihe analoger Körper hinzufügen kann, sind so übereinstimmend, dass man zu der Ansicht kommt, die Natur der Eosine ist von der Beschaffenheit der aromatischen Säure, die den einen Bestandtheil des Körpers bildet, unabhängig und ausschliesslich eine Function der beiden durch das Carboxylkohlenstoffatom der Säure verbundenen, mit je zwei Bromatomen beladenen Resorcinreste. Aber dadurch, dass man complicirtere Säuren mit Resorcin condensirt, erhält man die Möglichkeit, höher bromirte, röthere Körper zu gewinnen, die Brom in der Seitenkette haben. So färbt das Pentabromresorcinphenylaceteïn, welches in langen rothen, fächerförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, Seide prachtvoll rothviolet.

Analyse: Ber. Procente: Br 55.95.
Gef. » » 55.88.

Die Substanz ist in neutralen und alkalischen Solventien leichter als die Eosine löslich. Die alkalische Lösung zeigt keine Spur von Fluorescenz.

Das Tetranitroresorcinphenylaceteïn,

$$C_6H_5CH_2C\begin{matrix}C_6H(NO_2.OH)_2\\ C_6H<\begin{matrix}NO_2OH\\ NO_2O\end{matrix}\end{matrix},$$

in bekannter Weise erhalten, bildet ein gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist; es färbt Wolle und Seide braun.

Analyse: Ber. Procente: C 48.00, H 2.40, N 11.20.
Gef. » » 48.28, » 2.76, » 11.88.

Die Substanz giebt beim Kochen mit überschüssigem Alkali einen ähnlichen Farbenumschlag wie das Dinitroresorcinbenzeïn, indem sie wahrscheinlich Wasser addirt und den Körper

$$C_6H_5CH_2C(OH)<\begin{matrix}C_6H(NO_2OH)_2\\ C_6H(NO_2OH)_2\end{matrix}$$

bildet. Bekanntlich zeigt auch das Dinitrofluoresceïn ein ähnliches Verhalten.

Schliesslich sei noch das aus Resorcin und Zimmtsäure dargestellte Resorcincinnamyleïn kurz beschrieben, obgleich es nicht den »Fluoresceïnen« zuzurechnen ist. Der in guter Ausbeute entstehende Körper ist von fluorescirenden Verunreinigungen und namentlich von geringen Mengen Zink, die ihm stets anhaften, schwierig zu trennen. Die Reinigung gelang schliesslich mit Hülfe des gut krystallisirenden Chlorhydrates. Brauner amorpher Niederschlag, der bei 100° metallisch grün wird.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}O_5$

Procente: C 72.00, H 5.14.
Gef. » » 71.95, » 5.24.

Das Resorcincinnamyleïn wird von heissem Eisessig in beträchtlicher Menge aufgenommen und löst sich in Alkohol mit schön rother Farbe ohne Fluorescenz. Die alkalisch-alkoholische Lösung sieht tief violetroth aus. Die Lösung des Körpers in conc. Schwefelsäure zeigt eine äusserst intensive grüne Fluorescenz und ein charakteristisches Absorptionspectrum. Durch überschüssiges Alkali wird die Substanz zerstört, sie färbt Seide mit unschöner braunvioletter Nüance an. Durch Zinkstaub und Alkali wird das Resorcincinnamyleïn reducirt, ohne durch Oxydationsmittel regenerirt zu werden. Es giebt mit Salzsäure ein Additionsproduct, das unter besonders günstigen Umständen in längeren, blaurothen, verfilzten Nadeln erhalten wurde, die sich durch eine bemerkenswerthe Stabilität auszeichnen, da sie durch Wasser nicht dissociirt werden. Alkali stellt das Ausgangsmaterial wieder her. Bei höherer Temperatur bräunt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen. Aehnliche Salze bildet das Cinnamyleïn mit anderen Mineralsäuren. Das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure ist ebenso wie das des ursprünglichen Körpers. Dieser nimmt bei der Bromirung 6 Bromatome auf. Das in schräg abgestumpften Nadeln krystallisirende Hexabromresorcincinnamyleïn löst sich in Eisessig spurenweise mit gelber Farbe, leichter in Alkohol, sehr leicht in Alkalien mit blaurother Farbe. Säuren fällen den Körper als violettes Pulver aus. Beim Erhitzen der Verbindung entweicht Bromwasserstoffsäure. Die Substanz färbt Seide violetblau und zeigt in keinem Lösungsmittel Fluorescenzerscheinungen. Ueber die Constitution des Resorcincinnamyleïns werden weitere Untersuchungen, die ich mir vorbehalte, Aufschluss geben. Analoge Körper wurden durch Einwirkung des Resorcins auf *o*-, *m*-, *p*-Nitro-, *o*-Oxyzimmtsäure und Furfuracrylsäure erhalten.

Den Höchster Farbwerken, welche die technische Brauchbarkeit einiger hier beschriebener Farbstoffe prüften, bin ich zu grossem Danke verpflichtet.

395. A. Hantzsch und A. Werner: Entgegnung.

(Eingegangen am 9. Mai.)

Im letzten Hefte dieser »Berichte« veröffentlicht Lossen[1]) Bruchstücke aus einem vor $3^1/_2$ Jahren mit A. Hantzsch gepflogenen Briefwechsel, wodurch der Eindruck hervorgerufen wird, als habe sich A. Werner durch seine Untersuchungen über die Aethylbenzhydroximsäuren[2]) unberechtigter Weise in das Arbeitsgebiet Lossen's eingedrängt.

Hierbei muss zunächst ein Missverständniss des letzteren berichtigt werden. Die ihm von A. Hantzsch vor mehreren Jahren gegebenen und zum Theil von ihm citirten Erklärungen, z. B. »dass ich mich selbstverständlich von eigenen Versuchen in seinem (Lossen's) Gebiete fernzuhalten habe«, dass ich »überhaupt nicht daran denke, auf dem Gebiete — mich einzudrängen« bezogen sich erstens auf gewisse, brieflich erörterte Fragen, z. B. nach der Natur der drei Tribenzhydroxylamine, und einer nach Lossen vielleicht existirenden dritten Aethylbenzhydroximsäure, — Fragen, welche in der That bis jetzt unerledigt geblieben sind. Zweitens wurden diese Erklärungen unmittelbar nach der Aufstellung unserer Theorie, also zu einer Zeit abgegeben, als deren experimentelle Grundlagen noch sehr lückenhaft waren; sie bedeuteten also einen völlig freiwilligen Verzicht von Seiten Hantzsch's, die Hydroxamsäuregruppe zu einem Ausgangspunkt für Versuche zur Stütze und Weiterentwicklung unserer Theorie zu machen.

Sieben bis acht Monate nach diesem Briefwechsel waren die Methoden zur Configurationsbestimmung stereoisomerer Oxime durch Untersuchung der Aldoxime und Ketoxime entwickelt. Erst hierauf hat A. Werner diese Methoden auch auf die beiden Aethylbenzhydroximsäuren übertragen. Die Berechtigung, neue Methoden und neue Theorien an bereits vorhandenem Material ohne Weiteres prüfen zu dürfen, ist allgemein anerkannt; sie wäre auch im speciell vorliegenden Falle für Werner selbst dann unbestritten, wenn derselbe vom Wortlaute der Privatcorrespondenz A. Hantzsch's in Kenntniss gesetzt worden wäre, was aber nicht geschehen ist. — Immerhin erklärt dieser letztere (Hantzsch) hiermit bereitwilligst, dass es nach dem ihm vorgeführten Schlusspassus seines Briefes angezeigt gewesen wäre, Lossen auch dann zu benachrichtigen, als zwar nicht er selbst, wohl aber doch Werner die betreffende Untersuchung beginnen wollte. Diese Versäumniss ist indess, wie auch Lossen billiger Weise hätte annehmen können, einzig dadurch entstanden, dass sich Hantzsch des Wortlautes seiner Briefe nach Verlauf

[1]) Diese Berichte 26, 1818. [2]) Diese Berichte 25, 27 und 26, 1561.

von etwa acht Monaten nicht in allen Einzelheiten zu erinnern vermochte; das Versehen selbst wird aber vor allem dadurch auf ein sehr geringes Maass reducirt, dass wir den Wortlaut der Lossen'schen Briefe vor uns haben, in deren letztem sich folgender Passus befindet:

»Ihre theoretische Betrachtungsweise haben Sie vollständig unabhängig von mir aufgestellt; warum sollte etwas im Wege stehen, wenn Sie zur Prüfung derselben Versuche mit den nämlichen Verbindungen machen wollten?«

Aus diesem Satze dürfte wohl Niemand etwas anderes herauslesen, als das, was Lossen jetzt Werner zum Vorwurf zu machen scheint; dass uns nämlich die Prüfung unserer Theorie an den von ihm entdeckten Verbindungen freistehe. Nur innerhalb dieses Rahmens haben sich die Untersuchungen von Werner gehalten, durch welche die »physikalisch-isomeren« Aethylbenzhydroximsäuren — unter Widerlegung der Einwände Lossen's — als stereoisomere Oxime erkannt worden sind.

Würzburg und Zürich im August 1893.

396. Lothar Meyer: Ueber die Köhnlein'sche Darstellung der Paraffine.

(Eingegangen am 9. August.)

Bekanntlich hat vor zehn Jahren im hiesigen Laboratorium B. Köhnlein[1]) bei dem Versuche, Aluminiumchlorid mit Propyljodid zu Aluminiumjodid und Propylchlorid umzusetzen, einen ganz anderen Umsatz erhalten. Das Aluminiumchlorid schied aus einem Theile des Jodides Jodwasserstoff ab, welcher den anderen Theil zu Propan reducirte. Ganz analog verhielten sich Isobutyl- und Aethyljodid. Diese Reaction ist später hier von C. Kerez[2]) weiter untersucht und dabei ermittelt worden, dass nur das Aluminiumchlorid, und auch dieses nur bei höherer Temperatur, die Jodide in Paraffine zu verwandeln im Stande ist, während das Bromid und Jodid desselben Metalles nur die Abspaltung des Jodwasserstoffes bewirken. Es wurde zugleich gezeigt, dass die Bildung der Paraffine aus keiner sehr glatten Reaction hervorgeht, indem nur etwas mehr als die Hälfte des Jods in Freiheit gesetzt, dagegen unter Umständen bis zu drei Vierteln des Propyljodids zu Propan reducirt wurde. Die

[1]) Inaug.-Diss. Tübingen, 1883; diese Berichte 16a, 560; an letzterem Orte S. 562, Z. 11 v. o. ist statt 0.88 g zu lesen: 9.88 g.

[2]) Inaug.-Diss. Tübingen, 1885; Ann. d. Chem. 231, 285.

Natur der dickflüssigen Verbindung, welche das nicht reducirte Viertel mit dem Aluminiumchlorid bildet, hat bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden können

Der in Rede stehende Umsatz ist seither im hiesigen Laboratorium wiederholt zur Darstellung von Paraffinen benutzt worden, mit deren Untersuchung gegenwärtig Hr. stud. Ad. Hainlen aus Geisslingen beschäftigt ist.

Vor einiger Zeit hat derselbe auf meine Veranlassung versucht, aus dem aus Mannit dargestellten Hexyljodide Hexan darzustellen. Wir erhielten jedoch statt desselben beim Oeffnen des Rohres ein mit grosser Gewalt ausströmendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas und eine in Folge der starken Abkühlung zunächst zurückbleibende, dann aber ebenfalls lebhaft siedende Flüssigkeit. Von letzterer wurde eine Probe im Gaszustande gesammelt und durch die Analyse als Butan erkannt. Demnach wird das zuerst entwichene Gas Aethan gewesen und das secundäre Hexyljodid nach der Gleichung:

$$CH_3 . CHJ . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3 + 3\,HJ = CH_3 . CH_3 + CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_3 + 2\,J_2$$

gespalten sein. Diese Spaltung wäre analog derjenigen, welche ungesättigte Verbindungen an der Stelle der Doppelbindung erleiden.

Ich lasse gegenwärtig untersuchen, ob allgemein alle secundären Jodide unter denselben Umständen neben dem das Jodatom bindenden Kohlenstoffatome gespalten werden. Wäre dies der Fall, so hätten wir damit ein bequemes Mittel, den Ort des Jods und folglich auch die Atomverkettung secundärer Alkohole zu bestimmen.

Die Eigenschaften des Propans sind von Hrn. Hainlen eingehend untersucht worden, worüber er später berichten wird.

Hier will ich nur anführen, dass dieses Gas sich durch feste Kohlensäure leicht schon bei dem Drucke einer Atmosphäre verdichten lässt. Es siedet unter dem Drucke von 760 mm bei — 38 bis 39° C. Um diesen Siedepunkt zu bestimmen, wurden etliche Cubikcentimeter Propan in einem engen, langen, mit fester Kohlensäure umgebenen Destillirgefässe verdichtet und dann die Kohlensäureumhüllung von dem unteren, mit Flüssigkeit gefüllten Theile des Gefässes entfernt, am oberen aber beibehalten. Durch die Wärme der umgebenden Luft oder auch der Hand kam jetzt die Flüssigkeit zum Sieden; ihr Dampf aber verdichtete sich im oberen Theile des Gefässes und floss zurück, sodass die Beobachtung beliebig lange fortgesetzt werden konnte. Der Siedepunkt wurde an einem in die Flüssigkeit tauchenden Quecksilberthermometer beobachtet und dieses nachher mit dem Luftthermometer verglichen.

Das Propan lässt sich leicht in Glasröhren im flüssigen Zustande einschmelzen. Es erscheint hier etwas weniger beweglich als Kohlensäure.

Beim Erhitzen verschwindet der Meniscus der Flüssigkeit bei + 101°. Bei 109° ist noch ein Unterschied der Dichte des Gases und der Flüssigkeit an der unregelmässigen Lichtbrechung in der Gegend der Grenze wahrzunehmen, der bei 110° verschwindet. Beim Abkühlen tritt die bekannte Nebelbildung bei 102° C. ein.

Die Dampfspannung des Propans wurde bei niedrigen Temperaturen mittelst eines U-förmigen Rohres bestimmt, in dessen einem, mit Theilung versehenem und calibrirtem Schenkel eine gemessene Menge trockener Luft durch Quecksilber abgesperrt war, während der andere ebenfalls geschlossene Schenkel flüssiges und gasförmiges Propan enthielt. Der Druck wurde aus dem Volumen der Luft und dem Unterschiede des Quecksilberstandes in beiden Schenkeln berechnet und so gefunden:

Temp.	Druck m	Temp.	Druck m
— 33° C.	1.43	— 2° C.	3.71
— 19	2.08	+ 1	3.89
— 15	2.41	+ 5.5	4.53
— 11	2.78	+ 12.5	5.41
— 5	3.16		

Da bei höheren Temperaturen die Messungen dieser Art wegen der Kleinheit des Luftvolumens zu ungenau ausfielen, so wurden hier die Ablesungen an dem Manometer einer Cailletet'schen Pumpe gemacht, während das Gas durch diese bei verschiedenen Temperaturen theilweise verdichtet wurde.

Temp.	Druck m	Temp.	Druck m
+ 22° C.	7.6	+ 85° C.	35.0
+ 34	10.5	+ 103	45.6
+ 53	18.9		

Demnach ist der kritische Druck etwa 45 m oder 59 Atm. bei 102° C.

Die Dichte des flüssigen Propans wurde in engen, mit einer Millimetertheilung versehenen und calibrirten zugeschmolzenen Glasröhren von etwa 4 mm lichter Weite gemessen. Zwei solche Röhren wurden vor und nach der Füllung mit verschiedenen Mengen Propan gewogen und dadurch das Gewicht des Inhalts gefunden. Dieser wurde so bemessen, dass in dem einen Rohre die Flüssigkeit, im anderen aber der gasförmig bleibende Theil die weitaus grössere Hälfte des Raumes erfüllte. Aus dem bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Volumen der Flüssigkeit und des Gases in beiden Röhren

lässt sich nun die Dichtigkeit der ersteren auf zwei verschiedene Arten berechnen.

Zunächst kann man annehmen, das Gas habe die normale, aus dem Moleculargewichte nach der Formel

$$\delta = \frac{m}{28.87}$$

zu berechnende, auf Luft bezogene Dichte, und kann weiter mittels dieser das Gewicht g des gasförmigen Theiles nach der Formel

$$g = \frac{v\,\delta\,p}{0.76\,m\,(1+\alpha t)} \cdot 0.001293$$

berechnen. Der Druck p wird dazu aus den Spannungsmessungen interpolirt. Die Temperatur t und das Volum des Gases v sind unmittelbar beobachtet. Zieht man dieses Gewicht des Gases vom Gesammtgewicht ab, so bleibt das der Flüssigkeit, das man nur durch deren gemessenes Volumen zu dividiren braucht, um die Dichte zu erhalten.

Man kann aber zweitens auch von der Ueberlegung Gebrauch machen, dass in beiden Röhren das gesammte Gewicht gleich der Summe der Gewichte des Gases und der Flüssigkeit ist, die Dichtigkeiten aber in beiden Röhren bei gleicher Temperatur gleiche sind. Bezeichnen wir die für die Flüssigkeit geltenden Grössen durch grosse, die für die Gase durch kleine Buchstaben, und geben wir den an der zweiten Röhre gemessenen Grössen einen Index, so haben wir die Gleichungen:

$$D.V + d.v = G$$
$$D.V_1 + d.v_1 = G_1$$

aus denen nach Elimination von d (d. i. der auf Wasser bezogenen Dichte des Gases) sich D berechnen lässt.

Von den in nachstehender Tafel verzeichneten Zahlen ist je die mittlere auf diesem, die erste und letzte auf dem zuerst besprochenen Wege aus den an den beiden einzelnen Röhren gemachten Messungen berechnet.

Temperatur .	0°	6.2°	11.5°	15.9°
Röhre I . . .	0.535	0.526	0.519	0.513
» I u. II .	0.537	0.528	0.520	0.514
» II . . .	0.531	0.524	0.517	0.509
Mittel . . .	0.535	0.526	0.519	0.512

Wie man sieht, ist der auf dem zweiten Wege berechnete, in der Mitte stehende Werth überall der grösste, der mit dem zweiten Rohre bestimmte der kleinste. Letzteres Ergebniss rührt unzweifelhaft von einem kleinen constanten Fehler in Rechnung oder Beobachtung her. Die Mittelwerthe werden aber der Wahrheit sehr nahe kommen.

Tübingen, 7. August 1893.

397. E. Baumann: Ueber die Oxydation der beiden Trithioacetaldehyde.

[Ueber Thioaldehyde. X. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. August.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt[1]), dass aus dem Trithioformaldehyd bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zwei Sulfone, das Trimethylentrisulfon, $C_3H_6S_3O_6$ und das Trimethylendisulfonsulfid, $C_3H_6S_3O_4$ erhalten werden. Beide Körper sind von Camps[2]) eingehend untersucht worden, wobei insbesondere auch der Nachweis geführt wurde, dass ausser diesen beiden Substanzen keine anderen Producte der Oxydation, bei Anwendung von Kaliumpermanganat, gebildet werden. Dass die beiden Trithioacetaldehyde durch Permanganat leicht zu Trisulfonen oxydirt werden können, darüber haben schon früher Baumann und Fromm[3]) berichtet.

Die Frage, ob bei der Oxydation der beiden Trithioacetaldehyde ein und dasselbe Trisulfon oder zwei stereoisomere Körper gebildet werden, ist durch die früheren Versuche nicht zur Entscheidung gebracht worden. Von besonderem Interesse war es auch zu ermitteln, ob und welche Zwischenproducte bei dieser Oxydation erhalten werden können.

Der erste, welcher Oxydationsversuche mit einem Trithioaldehyd ausgeführt hat, ist Guareschi[4]), welcher als Ausgangsmaterial einen nach Weidenbusch's Angaben gewonnenen Trithioacetaldehyd vom Schmelzpunkt 45—46° und als Oxydationsmittel das Kalium- und das Zinkpermanganat verwendet hat.

Als Oxydationsproducte beschrieb Guareschi eine Reihe von Oxysulfüren: $C_6H_{12}S_3O_2$, $C_6H_{12}S_3O_3$, $C_6H_{12}S_3O_4$ und $C_6H_{12}S_3O_5$, welche zum Theil nur schwierig von einander getrennt werden konnten. Neben diesen Körpern wurde die Bildung von Schwefelsäure, Essigsäure und Aethylidendisulfosäure nachgewiesen. Guareschi bemühte sich vergeblich, das erste und das letzte Glied in der von ihm aufgestellten Reihe von Oxysulfüren, Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{12}S_3O$ und $C_6H_{12}S_3O_6$, unter den Oxydationsproducten des Trithioacetaldehyds aufzufinden. Durch die von Guareschi mitgetheilten Analysen der von ihm beschriebenen Körper war übrigens auch die Möglichkeit gar nicht ausgeschlossen, dass dieselben Gemenge darstellten, in welchen Guareschi, nicht mit Unrecht, das Vorhandensein des von ihm gesuchten letzten Oxydationsproductes, $C_6H_{12}S_3O_6$ vermuthete.

---

[1]) Baumann u. Camps, diese Berichte 23, 70.
[2]) Inauguraldissert. Rostock 1891, u. diese Berichte 25, 233 u. 248.
[3]) Diese Berichte 22, 2606. [4]) Ann. d. Chem. 222, 301.

Guareschi erhielt ungleiche Resultate, wenn er mit Kaliumpermanganat und wenn er mit Zinkpermanganat oxydirte. Der Grund dieser Verschiedenheit liegt in dem Umstande, dass bei Anwendung von Kaliumpermanganat die Flüssigkeit alkalisch, bei der Oxydation mit dem Zinkpermanganat aber sauer reagirte.

Eine weitere Unsicherheit, welche den Resultaten von Guareschi anhaftet, beruht in dem Umstande, dass der von ihm oxydirte Trithioaldehyd vom Schmelzpunkt 45—46°, wie Klinger[1]) gezeigt hat, ein Gemenge mehrerer Körper darstellt. Nach meinen Beobachtungen besteht dieses Product vorwiegend aus α-Trithioaldehyd, mit welchem β-Trithioacetaldehyd und Oxyäthylidenmercaptane vermischt sind. Die letzteren lassen sich leicht erkennen durch die anfangs gelbe Fällung, welche eine Lösung des Präparates von Weidenbusch mit Bleiacetat liefert, die bald unter Bildung von Schwefelblei geschwärzt wird, und durch die partielle Löslichkeit des Productes in Kalilauge[2]).

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche ergaben, dass die Oxydation der beiden Trithioaldehyde genau so verläuft, wie die des Trithioformaldehyds, dass bei der Anwendung von saurer Permanganatlösung immer nur zwei Sulfone erhalten werden, ein Disulfonsulfid, $C_6H_{12}S_3O_4$ und ein Trisulfon $C_6H_{12}S_3O_6$. Die beiden isomeren Trithioaldehyde liefern hierbei ein und dasselbe Disulfonsulfid. Schwieriger als dieser Nachweis war die Entscheidung der Frage, ob auch nur ein Trisulfon aus den beiden stereoisomeren Körpern gebildet wird, weil das Trisulfon keinen Schmelzpunkt besitzt und in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Indessen ist diese Aufgabe durch eine sorgfältig durchgeführte Vergleichung der Salze und anderer Derivate, welche aus den Oxydationsproducten von α- und β-Trithioacetaldehyd dargestellt worden sind, durch Hrn. E. Lomnitz auch mit völliger Sicherheit dahin entschieden worden, dass die stereoisomeren Trithioacetaldehyde immer ein und dasselbe Trisulfon liefern. Hr. Lomnitz wird über seine Versuche demnächst berichten.

Die Isomerie der Trithioaldehyde verschwindet also in ihren Oxydationsproducten. Die Trithioaldehyde verhalten sich in dieser Beziehung ganz anders als z. B. die Fumarsäure und die Maleïnsäure, welche wie Kekulé und Anschütz[3]) gezeigt haben, bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat zu stereoisomeren Verbindungen, der Traubensäure und der Mesoweinsäure oxydirt werden. Andere Erfahrungen, über welche demnächst berichtet werden wird, haben

[1]) Diese Berichte 11, 1024.
[2]) Vergl. Baumann, diese Berichte 23, 60.
[3]) Diese Berichte 14, 713.

indessen, in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der stereoisomeren Trithioaldehyde bei der Oxydation, gelehrt, dass die Isomerie dieser Körper in hohem Grade davon abhängig ist, ob saure Gruppen in dem Molekül der geschwefelten Verbindung zugegen sind oder nicht. Wo dieses der Fall ist, wird auch schon bei den Trithioaldehyden selbst nur noch eine und, wie vorauszusehen ist, immer die stabilere »cis-trans« Form, erhalten. Wird die saure Gruppe z. B. in den Phenol-Aldehyden, durch Alkylsubstitution in der Hydroxylgruppe, eliminirt, so erhält man wieder beide Modificationen der Trithioaldehyde.

Die Oxydation der Trithioacetaldehyde wurde mit völlig reinen Präparaten der α- (Schmp. 102°) und der β-Modification (Schmp. 125°) ausgeführt. Zu den mit verdünnter Schwefelsäure fein zerriebenen Substanzen wird kalte Kaliumpermanganatlösung von 5 pCt. allmälig in kleinen Portionen und unter häufigem Umschütteln zugesetzt, so lange noch Entfärbung eintritt. Auf die Ausbeute ist von Einfluss jede Temperaturerhöhung, welche wie bei der Oxydation des Trithioformaldehyds zu vermeiden ist.[1]) Die Entfärbung der Permanganatlösung findet Anfangs fast augenblicklich statt, allmälig wird sie mehr und mehr verzögert, weil das ausgeschiedene Mangansuperoxyd und die gebildeten Oxydationsproducte unoxydirten Trithioaldehyd mechanisch einschliessen. Es gelingt deshalb nie, die Oxydation, auch wenn Tage lang mit Permanganat geschüttelt wird, so zu Ende zu bringen, dass gar kein unoxydirter Trithioaldehyd mehr übrig bliebe.

Wenn die Entfärbung der Permanganatlösung nicht mehr oder nur noch sehr langsam erfolgt, wird die Flüssigkeit mit schwefeliger Säure versetzt, bis aller Braunstein gelöst ist. Dabei bleiben in dichten weissen Flocken die Oxydationsproducte neben wechselnden Mengen der unveränderten Trithioaldehyde ungelöst. Der abfiltrirte Niederschlag wird in kalte verdünnte Natronlauge von 5 pCt. eingetragen, von welcher in der Regel mehr als die Hälfte der Substanz gelöst wird. Die abfiltrirte Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, wobei das Trisulfon, $C_6H_{12}S_3O_6$, schon nahezu rein, abgeschieden wird. Der in kalter Natronlauge unlösliche Theil besteht aus einem Gemenge des Disulfonsulfides und des unveränderten Trithioaldehydes. Der letztere wird durch Schütteln des Rückstandes mit kaltem Alkohol nahezu völlig gelöst.

Das zurückbleibende Disulfonsulfid wird aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet lange durchsichtige Prismen und Nadeln. Zur vollständigen Reinigung der Substanz ist es indessen immer erforderlich, dieselbe wiederholt aus Alkohol, zuletzt aus Eisessig, umzukrystallisiren. Sie schmilzt bei 283—284°.

[1]) Vergl. Camps, diese Berichte 25, 233 ff.

Geringe Beimengungen erniedrigen die Schmelztemperatur bedeutend. Das Disulfonsulfid, welchem nach früheren Ausführungen die Constitution $\begin{matrix}CH(CH_3).S.CH(CH_3)\\ SO_2.CH(CH_3).SO_2\end{matrix}$ zukommt, ist das symmetrische Trimethylsubstitutionsproduct des von Camps[1]) beschriebenen Trimethylendisulfonsulfids.

Beide Trithioacetaldehyde liefern bei der geschilderten Oxydation ein und dasselbe Disulfonsulfid. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser ist es schwer löslich. Löslichkeitsbestimmungen des Disulfonsulfides aus dem *α*- und dem *β*-Trithioaldehyd ergaben die völlige Identität der aus den beiden Trithioaldehyden gebildeten Substanzen:

Das Disulfonsulfid aus dem *α*-Trithioaldehyd löste sich in 100.2 Theilen Wasser von 100° und in 860 Theilen Wasser von 20°. Das aus dem *β*-Trithioaldehyd gewonnene Disulfonsulfid erforderte 100.7 Theile siedenden Wassers und 870 Theile Wasser von 20° zur Lösung.

Der Schmelzpunkt beider Präparate lag nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 283—284°.

Die Analyse ergab für beide Präparate übereinstimmende Werthe:

	Disulfonsulfid		Berechnet für
	aus *α*-Trithioaldehyd	aus *β*-Trithioaldehyd	$C_6H_{10}S_3O_4$.
C	29.55,	29.75,	29.51.
H	4.90,	5.12,	4.92.
S	39.21,	39.19,	39.34.

Das Disulfonsulfid ist in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leichter, noch besser in heissem Eisessig löslich. In Chloroform, Benzol und in Aether ist es fast unlöslich. In den beim Umkrystallisiren des Körpers erhaltenen Mutterlaugen, welche beim Erhitzen einen lauchartigen Geruch entwickeln, sind immer geringe Mengen des unveränderten Trithioaldehydes enthalten. Das Disulfonsulfid ist völlig geruchlos. Es enthält ein saures Wasserstoffatom und löst sich in heissen Alkalien ziemlich leicht auf, bildet aber keine krystallisirenden Salze mit den Metallen, wie das Trisulfon. Beim Erkalten der heissen alkalischen Lösung krystallisirt es unverändert wieder aus.

In concentrirten Säuren löst es sich beim Erwärmen auf; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird es unverändert wieder abgeschieden. Rauchende Salpetersäure wirkt erst beim Erwärmen langsam oxydirend ein, wobei geringe Mengen von Schwefelsäure abgespalten werden. Kaliumpermanganat wirkt in der Kälte kaum ein,

[1]) Diese Berichte 25, 348.

in der Wärme und bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure erfolgt allmälig Oxydation zum Trisulfon, $C_6H_{12}S_3O_6$.

Guareschi[1]) hat bei der Oxydation des unreinen Trithioacetaldehyds gleichfalls einen Körper erhalten, welchem er die Formel, $C_6H_{12}S_3O_4$, zuschrieb. Dieses Product krystallisirte in farblosen kurzen Nadeln und schmolz bei 228 bis 231°. Es enthielt ohne Zweifel das oben beschriebene Disulfonsulfid, welches im reinen Zustande bei 283—284° schmilzt, ausserdem aber noch unveränderten Trithioaldehyd, welcher, wie schon bemerkt wurde, erst durch wiederholtes Umkrystallisiren ganz beseitigt werden kann. Dass Guareschi keinen reinen Körper in Händen hatte, zeigen auch seine Analysen der genannten Substanz, deren Schwefelgehalt um 2.64 pCt. zu hoch (41.97 pCt., statt der von der Formel verlangten 39.34 pCt.) gefunden wurde, während der Kohlenstoffgehalt um 1.1 pCt. zu niedrig (28.48 und 28.34 statt 29.51 pCt.) ermittelt wurde.

Da die Isomerie der beiden Trithioaldehyde in den Oxydationsproducten verschwindet, war die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, ob dabei die Art der Behandlung dieser Körper bei der Oxydation von Einfluss sein kann, d. h. ob die Berührung der Trithioaldehyde mit saurer Permanganatlösung die Umwandlung der einen Modification in die andere begünstige. Eine derartige desmotrope Wirkung des Oxydationsmittels ist aber durchaus ausgeschlossen. Denn wenn die Oxydation der beiden Trithioaldehyde auch noch so weit geführt wird, so dass schliesslich nicht mehr als Spuren von Trithioaldehyden den Oxydationsproducten beigemengt bleiben, so lässt sich doch immer mit voller Sicherheit feststellen, dass, je nach dem Ausgangsmaterial, α- oder β-Trithioaldehyd zurückgeblieben war. Die Isomerie geht also erst in den Producten der Oxydation verloren.

Die Oxydation von Sulfiden mit Permanganat führt, so weit bis jetzt bekannt ist, stets direct zu Sulfonen. Sulfoxyde, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf manche Sulfide gebildet werden, entstehen hierbei nicht. Danach ist die Möglichkeit wohl gegeben, dass die ersten Oxydationsproducte der Trithioaldehyde der aliphatischen Reihe Monosulfone, welche noch zwei Sulfidbindungen enthalten, darstellen. Ich habe indessen solche Körper, Disulfid-Sulfone, bei der Oxydation der Trithioacetaldehyde ebenso wenig, als bei gleichen Versuchen mit dem Trithioaceton und dem Trithioformaldehyd, erhalten.

Der Verlauf der Oxydation der beiden Trithioacetaldehyde und die dabei gebildeten Producte lassen sich nach dem oben geschilderten Verfahren leicht quantitativ verfolgen. Als Belege hierfür mögen folgende Angaben dienen: 80 g β-Trithioacetaldehyd (Schmp. 125°) wurden mit $3^1/_2$ L 5 procentiger Permanganatlösung unter Zusatz von

[1]) Diese Berichte 25, 348.

250 ccm verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Nach 2 Tagen wurde mit schwefliger Säure entfärbt. Die im Wasser unlöslichen Substanzen bestanden aus: 30 g Trisulfon, $C_6H_{12}S_3O_6$, 45 g Disulfonsulfid, $C_6H_{12}S_3O_4$, und 2.5 g unverändertem β-Trithioaldehyd vom Schmp. 125°.

80 g α-Trithioacetaldehyd (Schmp. 102°) erforderten bei sonst ganz gleicher Behandlung $4^1/_4$ L Permanganatlösung von 5 pCt. Die Oxydation schien hier etwas langsamer fortzuschreiten als im ersten Falle; es wurde deshalb erst nach 3 Tagen entfärbt. Die Ausbeute betrug 38 g Trisulfon, 21 g Disulfonsulfid, und 8 g unveränderter α-Trithioacetaldehyd vom Schmp. 102° wurden wieder gewonnen. Bei dem zweiten Versuche blieb, obschon die Einwirkung der Permanganatlösung länger als im ersten Falle dauerte, doch mehr Trithioaldehyd unoxydirt als dort. Die Ursache dieser scheinbaren Verschiedenheit liegt lediglich in dem Umstande, dass der α-Trithioacetaldehyd aus derben compacten Krystallen besteht, während die β-Modification besonders beim raschen Abkühlen der Lösungen äusserst feine Krystallnadeln bildet, welche dem Angriffe des Oxydationsmittels eine ungleiche grössere Oberfläche darbieten, als es bei den Krystallen des α-Trithioaldehyds der Fall ist.

Freiburg i. B., 8. August 1893.

---

398. Rudolph Fittig: Ueber die Constitution der ungesättigten Säuren, welche durch Kochen mit Natronlauge aus den $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren entstehen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 9. August.)

In meiner letzten Mittheilung[1]) habe ich die Gründe dargelegt, welche es ausserordentlich wahrscheinlich machen, dass die $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren beim Kochen mit Natronlauge eine directe oder indirecte Verschiebung der doppelten Bindung nach der Gruppe CO.OH hin erleiden, dass die neu erhaltenen Säuren keine sogenannte geometrische Isomere der $\beta\gamma$-Säuren, sondern $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren sind. Ich habe seitdem nach neuen Beweisen dafür gesucht und zu dem Zwecke, wie ich bereits erwähnt habe, die Säure, welche aus der $\beta\gamma$-Pentensäure (Aethylidenpropionsäure) durch Kochen mit Natronlauge entsteht, mit der von Komnenos aus Malonsäure und Propionaldehyd dargestellten und später wiederholt untersuchten $\alpha\beta$-Pentensäure (Propylidenessigsäure) verglichen. Diese Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit den Herren Spenzer und Mackenzie ausführte, haben nun die Identität dieser zwei Säuren mit zweifelloser

[1]) Diese Berichte 26, 40.

Gewissheit ergeben. Die Propylidenessigsäure ist für sich und in ihren Additionsproducten so ausserordentlich gut charakterisirt, dass der Vergleich leichter war, als wir vorher erwarteten.

Weder Komnenos, noch irgend einer der Chemiker, die sich bisher mit der Propylidenessigsäure beschäftigt haben, auch der letzte Bearbeiter Viefhaus[1]) nicht ausgenommen, haben dieselbe in einem auch nur annähernd reinen Zustande unter Händen gehabt. Bei ihrer Darstellung aus Malonsäure und Propionaldehyd nach Komnenos bilden sich ausser anderen Säuren, stets ansehnliche Mengen von Aethylidenpropionsäure und nach unseren Erfahrungen ist es ganz unmöglich, diese beiden Säuren durch Destillation oder durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze von einander zu trennen. Das Baryumsalz der $\alpha\beta$-Säure ist in Alkohol leicht, das der $\beta\gamma$-Säure kaum löslich. Approximativ lassen sich deshalb die Salze so trennen und die $\beta\gamma$-Säure kann aus dem ungelösten Salz rein erhalten werden, nicht aber die $\alpha\beta$-Säure aus dem gelösten, denn wenn man den von Alkohol aufgenommenen und wieder zur vollständigen Trockne gebrachten Theil abermals mit absolutem Alkohol extrahirt, bleibt wieder ein Theil ungelöst zurück und wiederholt man dieses Verfahren, bis bei erneuter Behandlung sich Alles klar in Alkohol löst, so ist die aus dem Salze frei gemachte Säure immer noch mit einer ziemlichen Menge der $\beta\gamma$-Säure verunreinigt. Sie siedet unregelmässig, wird beim Abkühlen nicht fest und giebt, wie auch die Versuche von Viefhaus gezeigt haben, beim Erwärmen mit Schwefelsäure noch Valerolacton. Erst die bei der Behandlung mit Schwefelsäure unangegriffen gebliebene Säure, welche bei erneuter Behandlung mit Schwefelsäure kein Lacton mehr giebt, ist die reine $\alpha\beta$-Säure.

Diese krystallisirt beim Abkühlen leicht und vollständig in grossen Blättern oder Prismen und schmilzt erst zwischen + 8 und 9° wieder. Sie ist sehr gut charakterisirt durch ihr Dibromid ($\alpha\beta$-Dibromvaleriansäure), welches gut krystallisirt, in Ligroïn, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sehr leicht löslich ist und bei 55—56° schmilzt, und noch besser durch ihr Bromwasserstoffadditionsproduct (β-Bromvaleriansäure), welches sich beim Stehen der Säure mit rauchender Bromwasserstoffsäure freiwillig oder auf Zusatz von Eisstücken fest abscheidet und aus Ligroïn, worin es viel schwerer löslich ist, als das Dibromid, in grossen wasserhellen prachtvoll ausgebildeten monoklinen Prismen von 59—60° Schmelzpunkt krystallisirt.

Die von Herrn Spenzer durch Kochen der $\beta\gamma$-Pentensäure (Aethylidenpropionsäure, aus Methylparaconsäure bereitet), mit 10procentiger Natronlauge erhaltene Säure hat durchaus die gleichen Eigenschaften. Neben einander, an demselben Thermometer schmolzen

[1]) Diese Berichte 26, 915.

die beiden Säuren ganz gleichzeitig. Sie lieferte auch die gleichen Additionsproducte.

Die drei isomeren Pentensäuren, welche wir jetzt in ganz reinem Zustande mit einander vergleichen konnten, sind so verschieden von einander, dass eine Verwechslung nicht mehr möglich ist. Da wir unsere Beobachtungen bald ausführlich publiciren werden, beschränken wir uns hier auf die folgende Zusammenstellung:

	Siedep.	Diff.
$\alpha\beta$-Pentensäure, $CH_3.CH_2.CH:CH.CO.OH$ (Propylidenessigsäure)	201°	7°
$\beta\gamma$-Pentensäure, $CH_3.CH:CH.CH_2.CO.OH$ (Aethylidenpropionsäure)	194°	7°
$\gamma\delta$-Pentensäure, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CO.OH$ (Allylessigsäure).	187°	

Die Siedepunkte sind mit demselben Thermometer in demselben Apparate bestimmt. Das Quecksilber befand sich fast ganz im Dampf.

Dibromide:

	Schmp.
$\alpha\beta$-Dibromvaleriansäure, $CH_3.CH_2.CHBr.CHBr.CO.OH$	56°
$\beta\gamma$- » $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.CO.OH$	65°
$\gamma\delta$- » $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CO.OH$	58°

Die drei Dibromide sind auch krystallographisch untersucht. Sie sind im Aussehen, in ihren Krystallformen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen, besonders in Ligroïn, so verschieden, dass eine Verwechslung fast unmöglich ist. Die $\alpha\beta$-Dibromvaleriansäure ist in Ligroïn von gewöhnlicher Temperatur sehr leicht, die $\gamma\delta$- sehr wenig löslich, während die $\beta\gamma$-, welche daraus am schönsten krystallisirt, in ihrer Löslichkeit zwischen den beiden anderen Verbindungen steht.

Die regelmässige Bildung von ansehnlichen Mengen der $\beta\gamma$-Pentensäure neben der $\alpha\beta$-Säure aus Propionaldehyd und Malonsäure bei dem Verfahren von Komnenos, macht es wohl zweifellos, dass die Reaction nach der Gleichung

$$CH_3.CH_2.CHO + CH_2(COOH)_2 = CH_3.CH(OH).CH(COOH)_2$$
$$= CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CO.OH + CO_2$$

verläuft. Die β-Oxysäuren aber geben, wie alle unsere neueren Beobachtungen darthun, wenn sie Wasser abspalten — sowohl bei der trocknen Destillation, wie beim Kochen mit Natronlauge, regelmässig ein Gemenge von $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$- ungesättigten Säuren.

399. Rudolph Fittig: Ueber die Aticonsäuren, neue Isomere der Ita-, Citra- und Mesaconsäuren.

(Eingegangen am 9. August.)

Ich habe vor Kurzem[1]) mitgetheilt, dass die Homologen der Itaconsäure beim Kochen mit Natronlauge im Wesentlichen unverändert bleiben und dabei nur sehr kleine Mengen von leicht löslichen Säuren geben, die ich nach ihrem Verhalten und nach Metallbestimmungen in ihren Salzen für Oxysäuren hielt. Wenn man mit kleinen Mengen der Itaconsäuren arbeitet, kann man diese neuen Säuren, die durchschnittlich nur in der Menge von 10 pCt. der angewandten Itaconsäure auftreten, leicht übersehen und es ist dann sehr schwer, sie zu isoliren. Auch wenn man, wie wir es immer thun, mit abgewogenen Mengen arbeitet und die erhaltenen Producte wieder wägt, ist man sehr geneigt, das Fehlende auf unvermeidliche Verluste zu schieben, wenn man von 5 g in Arbeit genommener Säure schliesslich nach dem Ausschütteln mit Aether, nach der Ueberführung in Salze und Wiederzersetzen dieser 4,5 g unverändert zurückerhält. In Verbindung mit mehreren meiner Schüler habe ich indess in der letzten Zeit auf diese Säuren besonders gefahndet und Hr. Krafft hat sie bei Versuchen mit der Dimethylitaconsäure (Teraconsäure), Hr. Höffken bei der Hexylitaconsäure in annähernd reinem Zustande isolirt. Die Analysen der freien Säure aus Hexylitaconsäure wie ihrer Salze liessen keinen Zweifel mehr, dass sie nicht Oxysäuren, sondern neue Isomere der Itaconsäuren sind und das ist nun durch Versuche des Hrn. Arthur Brooke mit der Phenylitaconsäure ganz sicher gestellt worden. Hier liess sich die neue, prächtig krystallisirende Säure ohne grosse Schwierigkeiten in ganz reinem Zustande isoliren und es konnte nicht nur ihre Zusammensetzung und diejenige ihrer Salze mit aller Sicherheit festgestellt, sondern auch durch einen genauen chemischen und krystallographischen Vergleich bewiesen werden, dass sie ganz verschieden von der Phenylita-, -citra- und -mesaconsäure ist.

Die neuen Säuren, welche ich ihrer nahen Beziehungen zu den Itaconsäuren wegen, kurz als Aticonsäuren bezeichnen will, sollen in der nächsten Zeit nach den verschiedensten Richtungen hin genau studirt werden, aber heute schon kann ich zu ihrer Charakterisirung Folgendes mittheilen:

Die Aticonsäuren stehen allem Anschein nach zu den Itaconsäuren in der gleichen Beziehung, wie die Citraconsäuren zu den Mesaconsäuren. Wie die Phenylcitraconsäure — analog den andern Citraconsäuren[2]) — in Chloroformlösung mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Brom in Chloroform versetzt, im Sonnenlicht in

[1]) Diese Berichte 26, 48. [2]) Diese Berichte 26, 46.

wenig Minuten in Phenylmesaconsäure übergeht, so scheidet die Lösung der Phenylaticonsäure, in gleicher Weise behandelt, in wenig Augenblicken einen Krystallbrei ab, der reine Phenylitaconsäure ist. Wir konnten so in kaum 5 Minuten 85 pCt. der angewandten ganz reinen Aticonsäure in die Itaconsäure umwandeln.

Von den Itaconsäuren und Mesaconsäuren unterscheiden sich die Aticonsäuren durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, sie sind annähernd, wenn auch nicht ganz so leicht löslich wie die Citraconsäuren. Während die letzteren Säuren aber sämmtlich sich mit Wasser vollständig verflüchtigen lassen, bleiben die Aticonsäuren beim Destilliren mit Wasser quantitativ zurück und das Destillat reagirt nicht sauer. Von den Mesaconsäuren unterscheiden sie sich, ausser durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, auch dadurch wesentlich, dass ihre Baryum- und Calciumsalze, wie die der Citraconsäuren sehr schwer löslich sind, während die Mesaconsäuren leicht lösliche Salze geben.

Der Schmelzpunkt der Aticonsäuren liegt höher, als der der Citraconsäuren, welche wohl überhaupt keinen eigentlichen Schmelzpunkt haben, bei denen vielmehr die Temperatur, bei welcher sie flüssig werden, nur der Punkt ist, wo Spaltung in Anhydrid und Wasser erfolgt, aber er liegt erheblich niedriger, als der der Ita- und Mesaconsäuren, wie die folgende Zusammenstellung der Schmelzpunkte zeigt:

	Dimethyl-	Hexyl-	Phenyl-
Mesaconsäure	185—186°	153—154°	210°
Itaconsäure [1])	162—163°	129—130°	180°
Aticonsäure	circa 140°	circa 110°	148°
Citraconsäure	91—93°	86°	103—106°

Bei der Phenylaticonsäure hat Hr. Brooke auch bereits den Nachweis geliefert, dass sie bei der Reduction mit Natriumamalgam die gleiche Benzylbernsteinsäure, wie die drei anderen isomeren Säuren liefert.

Strassburg, den 7. August 1893.

---

[1]) Bei den Itaconsäuren hängt der Schmelzpunkt auch etwas von der Art des Erhitzens ab. Bei sehr langsamem Erhitzen kann man sie schon mehrere Grade niedriger verflüssigen, als bei raschem. Auch bei ihnen fällt augenscheinlich Schmelzen und Zersetzung zusammen. Die Mesaconsäuren dagegen schmelzen glatt.

400. Heinrich Goldschmidt: Zur Kenntniss des Carvols.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. August.)

Ich habe meine Arbeiten über das Carvol[1]), die ich vor mehreren Jahren unterbrochen hatte, wieder aufgenommen und Hrn. stud. Gustav Weiss veranlasst, eine Untersuchung über einige Derivate dieses Körpers auszuführen. Ich möchte mir erlauben, im Folgenden einen kurzen Bericht über die hauptsächlichsten, von ihm erhaltenen Resultate mitzutheilen. Hr. Weiss wird später ausführlicher über seine Untersuchungen referiren.

Goldschmidt und Kisser haben die Reduction des Carvoxims mit Natriumamalgam und Essigsäure studirt und hierbei eine Base $C_{10}H_{17}N$, das Carvylamin, erhalten. Leuckart[2]) hat ziemlich gleichzeitig aus Carvol mittels Ammoniumformiat eine Base gewonnen, die er für identisch mit Carvylamin ansah. Später hat Wallach[3]) die Leuckart'sche Base eingehender untersucht und gefunden, dass sie ein Bihydrocarvylamin, $C_{10}H_{19}N$, ist. Er hat ferner Carvoxim mit Natrium und Alkohol reducirt und hierbei gleichfalls das Dihydrocarvylamin erhalten. Er nahm daraufhin an, die mittels Natriumamalgam und Essigsäure gewonnene Base sei gleichfalls Bihydrocarvylamin gewesen.

Eine neuerliche Untersuchung der Reduction des γ-Carvoxims in schwach saurer Lösung hat indessen die Richtigkeit der Angaben von Goldschmidt und Kisser bestätigt. Es erwies sich übrigens als praktischer, statt mit Natriumamalgam mit Zinkstaub zu reduciren. Man erwärmt eine alkoholische Lösung des Oxims mit Zinkstaub und etwas Essigsäure auf dem Wasserbade. Wenn kein Oxim mehr nachweisbar ist, verdünnt man mit Wasser, säuert mit Salzsäure an und entfernt die reichlich entstandenen nicht basischen Producte (hauptsächlich Carvol) durch Extraction mit Aether. Dann wird stark alkalisch gemacht, neuerdings mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt. Bei 10 mm Druck destillirte die ganze Masse, soweit sie flüchtig war, bei 98—99°. Das Destillat war eine wasserhelle Flüssigkeit von stark basischem Geruch. An der Luft zog es energisch Kohlensäure an und erstarrte zu einem Carbonat. Die Ausbeute betrug nicht ganz 20 pCt. der theoretischen. Der Rückstand war eine nichtflüssige, harzige Masse. Trotz des constanten

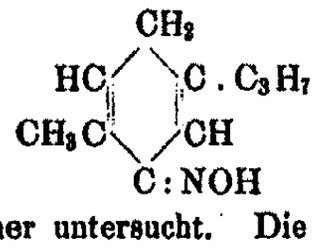
[1]) Goldschmidt, diese Berichte 17, 1578; Goldschmidt und Zürrer, diese Berichte 18, 1729, 2220; Goldschmidt und Kisser, diese Berichte 20, 486, 2071.

[2]) Diese Berichte 20, 113.

[3]) Diese Berichte 24, 3984; Ann. d. Chem. 275, 119.

Siedepunktes war die so gewonnene Base nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von zwei Isomeren. Als sie nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren benzoylirt wurde, entstand ein unscharf schmelzendes Product, aus dem durch häufiges Umkrystallisiren aus Benzol oder Holzgeist der schwerer lösliche Bestandtheil in Form von langen, dünnen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 168—169° gewonnen wurde. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{16}(COC_6H_5)N$. Diese Verbindung haben schon Goldschmidt und Kisser in Händen gehabt. Die ihr zu Grunde liegende Base sei α-Carvylamin genannt. Der ihr entsprechende α-Carvylphenylharnstoff, $CO<\begin{matrix}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_{10}H_{15}\end{matrix}$, konnte nicht ganz frei von dem Isomeren erhalten werden. Es krystallisirte undeutlich und schmolz unscharf zwischen 187 und 191°. Die Analyse stimmte auf obige Formel. Die zweite Base, β-Carvylamin, liess sich leicht rein erhalten, da ihr Nitrat weit schwerer in Wasser löslich war, als das des α-Carvylamins. Ihre Benzoylverbindung bildet längliche, durchsichtige, in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliche Tafeln vom Schmelzpunkt 103°. Die Analyse stimmte gleichfalls auf die Formel $C_{10}H_{15}\,.\,NH\,.\,COC_6H_5$. Der β-Carvylphenylharnstoff krystallisirt in kleinen, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 138°. Auch diese Verbindung wurde analysirt. Es kann demnach kein Zweifel bestehen, dass dies Carvylamin wirklich existirt und zwar in zwei Modificationen. Wird Carvoxim mit dem weit stärkeren Reductionsmittel Natrium und Alkohol behandelt, so geht eben die Reduction weiter und es bildet sich Bihydrocarvylamin. Was die Ursache der Isomerie der beiden Carvylamine anbelangt, so ist hier wohl am wahrscheinlichsten geometrische Isomerie anzunehmen. Bei der Reduction der Oximidogruppe bildet sich der Complex $CH\,.\,NH_2$. Im Carvol ist ferner der Complex $CH\,.\,CH_3$ enthalten. Je nachdem, ob die Amidogruppe und die Methylgruppe auf einer Seite der Ringebene sich befinden oder auf entgegengesetzten Seiten, müssen zwei verschiedene Körper resultiren Die eine Base wäre als cis-Carvylamin, die andere als cis-trans-Carvylamin zu bezeichnen. Welcher der beiden Basen die eine, welcher die andere Configuration zukommt, ist noch nicht sicher. Vielleicht ist das α-Carvylamin mit den höher schmelzenden Derivaten die cis-trans-Base.

Auch das Isocarvoxim (Schmp. 143—144°), für welches Goldschmidt und Kisser die Formel



vorschlugen, wurde näher untersucht. Die Moleculargewichtsbestim-

mung, nach der Siedemethode mit Aether als Lösungsmittel ausgeführt, gab ein auf die Formel $C_{10}H_{15}NO$ stimmendes Resultat. Das Isocarvoxim erwies sich als optisch inactiv, was mit obiger Constitutionsformel im Einklang steht. Die schon früher beschriebene Spaltung des Körpers durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde wiederholt und hierbei die von Goldschmidt und Kisser angegebenen Reactionsproducte, Hydroxylamin, Carvacrol[1]) und ein basisches Isomeres vom Schmelzpunkt 94°, für welches ich den Namen Carvolin vorschlage, aufgefunden. Das Carvolin ist trotz des ähnlichen Schmelzpunktes vom inactiven Carvoxim total verschieden. Es ist überhaupt kein Oxim, sondern eine ausgesprochene Base und zwar wahrscheinlich eine secundäre.

Die Reduction des Isocarvoxims lässt sich durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf die alkoholische Lösung in der Wärme leicht bewirken. Das Hauptproduct der Reduction ist ein Amidocymol u. z. Carvacrylamin, $C_6H_3{}^{1}NH_2\,{}^{2}CH_3\,{}^{5}C_3H_7$, was mit der obigen Formel des Isocarvoxims in gutem Einklang steht. Die Identificirung des Carvacrylamins erfolgte ausser durch die Analysen in der Weise, das der Körper aus Carvacrol und Zinkchlorid-Ammoniak nach den Angaben von Rachel Lloyd[2]) dargestellt und mit dem Reductionsproduct des Isocarvoxims verglichen wurde. Das salzsaure Salz aus beiden Präparaten schmolz bei 207°, der Carvacrylphenylharnstoff bei 199—200°, der Dicarvacrylharnstoff bei 229°. Der Schmelzpunkt des Acetylcarvacrylamins ist von R. Lloyd zu 115° angegeben. Dies ist ein Irrthum, denn sowohl das aus der Isocarvoximbase, wie das aus synthetischem Carvacrylamin bereitete Acetylderivat schmolz bei 71°. Die Ausbeute an Carvacrylamin betrug 44 pCt. der theoretischen. Ob noch eine zweite hydrirte Base neben der aromatischen entsteht, konnte bis jetzt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Reducirt man Isocarvoxim in Eisessiglösung mit Zinkstaub, so bildet sich neben Carvacrylamin in reichlicher Menge Carvolin. Letzteres ist aller Wahrscheinlichkeit nach das Product einer Beckmann'schen Umlagerung. Man hat hier wieder ein Beispiel dafür, dass die Beckmann'sche Umlagerung bei der Reduction von Oximen als Nebenreaction verläuft, wie dies bei der Reduction der Homologen des Benzophenoxims nachgewiesen wurde[3]).

---

[1]) Um kleine Mengen von Carvacrol zu agnosciren, eignet sich seine Verbindung mit Phenylcyanat, $C_{10}H_{13}O.CONHC_6H_5$, sehr gut. Dieselbe bildet, aus Ligroïn umkrystallisirt, längliche, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 134—135°. Das Cyanat reagirt besonders leicht mit Carvacrol, wenn man die Mischung mit etwas Aluminiumchlorid erwärmt.

[2]) Diese Berichte 20, 1262.

[3]) Goldschmidt und Stöcker, diese Berichte 25, 2797.

Wird Isocarvoxim mit Natrium und Alkohol reducirt, so entsteht neben Carvacrylamin und Carvolin noch eine hydrirte Base. Die Untersuchung derselben ist noch nicht abgeschlossen.

Noch möchte ich bemerken, dass das Carvoxim nach Versuchen des Hrn. stud. Stephan Freund auch in einer flüssigen Modification vorkommt. Hier liegt wohl ein Fall von Stickstoffisomerie vor. Darüber sollen im nächsten Semester neue Versuche angestellt werden.[1])

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

---

401. Heinrich Goldschmidt und W. H. van Rietschoten: Ueber das Verhalten aromatischer Aldoxime gegen Isocyanate.

(Eingegangen am 9. August.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der isomeren Furfuraldoxime haben H. Goldschmidt und E. Zanoli[2]) beobachtet, dass sich diese Körper gegen Phenylisocyanat einerseits, gegen seine Homologen andrerseits nicht in ganz gleicher Weise verhalten. Während Furfursynaldoxim und Furfurantialdoxim mit Phenylisocyanat zwei von einander durchaus verschiedene Additionsproducte liefern, das Synaldoxim ein gelbes, bei 72° schmelzendes, das Antialdoxim ein weisses vom Schmelzpunkt 138°, aus denen bei der Spaltung mit Alkalien wieder das ursprüngliche Aldoxim regenerirt werden kann, geben beide Furfuraldoxime mit *p*-Tolylcyanat und *o*-Tolylcyanat identische Additionsproducte. Sowohl aus Furfursynaldoxim, wie aus dem Antialdoxim erhält man mit *p*-Tolylcyanat einen 79—80° unter Zersetzung schmelzenden Körper, aus dem bei der Spaltung mit Alkalien Furfursynaldoxim erhalten wird. *o*-Tolylcyanat giebt mit beiden Aldoximen ein bei 50° schmelzendes, gelbes Additionsproduct, das ein Derivat des Synaldoxims ist. Nach neueren Versuchen verhält sich auch das *m*-Tolylcyanat nicht anders. Aehnliche Erscheinungen wurden auch beim Studium der isomeren Thiophenaldoxime wahrgenommen. Thiophensynaldoxim und Thiophenantialdoxim geben mit Phenylcyanat von einander verschiedene Additionsproducte. Mit *o*-Tolylcyanat hingegen entsteht aus beiden ein bei 66° schmelzender, gelber Körper, der sich vom Synaldoxim ableitet. Demnach kommt den Antiald-

---

[1]) Wie ich von Herrn Prof. Wallach nach Abfassung dieser vorläufigen Mittheilung erfuhr, hat auch er die flüssige Modification des Carvoxims beobachtet. Auch er ist der Ansicht, dass in dem festen und dem flüssigen Carvoxim ein Paar stereoisomerer Ketoxime vorliege.

[2]) Diese Berichte 25, 2573.

oximen, die sich von fünfgliedrigen Ringsystemen ableiten, die Eigenthümlichkeit zu, dass sie bei der Addition der Homologen des Phenylcyanats ihre Configuration ändern und Derivate der Synaldoxime liefern.

Es schien uns nun von Interesse, zu untersuchen, ob nicht auch vom Benzol derivirende Antialdoxime dieses auffällige Verhalten zeigen. Dass sich das Benzantialdoxim nicht so verhält, ist schon in der oben erwähnten Arbeit festgestellt worden, denn dieses Aldoxim giebt mit *p*-Tolylcyanat eine Verbindung, die vom Antialdoxim derivirt. Es schien aber nicht ausgeschlossen, dass substituirte Benzaldoxime sich den Furfur- und Thiophenaldoximen ähnlich verhalten könnten. Um darüber ins Klare zu kommen, haben wir die Einwirkung von *p*- und *o*-Tolylcyanat auf eine Anzahl von aromatischen Aldoximen untersucht. Zur Verwendung kamen *p*- und *o*-Anisaldoxim, Cuminaldoxim, *m*- und *p*-Nitrobenzaldoxim und, wie in der folgenden Arbeit berichtet wird, *o*-Nitrobenzaldoxim. Nicht allein die Antialdoxime wurden untersucht, sondern, so weit sie bekannt, auch die Synaldoxime, da deren Derivate zur Vergleichung mit den Additionsproducten aus den Antialdoximen nothwendig waren. Das Resultat unserer Untersuchung war, dass der Uebergang eines Antialdoxims in das isomere Synaldoxim durch Verbindung mit einem Homologen des Phenylcyanats auch in der Benzolreihe möglich ist. Es war aber eine einzige Combination, bei der bis jetzt unter gewissen Umständen diese Erscheinung beobachtet werden konnte, nämlich die Combination *p*-Anisantialdoxim-*p*-Tolylcyanat. Wie weiter unten eingehender mitgetheilt wird, entsteht aus dem *p*-Anisantialdoxim, $^{p\,CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,CH}_{\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ddot{H}ON}$, bei Einwirkung von *p*-Tolylcyanat, wenn bestimmte Bedingungen eingehalten werden, das Carbo-*p*-toluido-*p*-anissynaldoxim

$$p\,.\,CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,\ddot{C}H$$
$$\ddot{N}\,.\,OCO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3\,p.$$

Im Anschluss an diese Untersuchung haben wir uns noch mit einem zweiten Problem beschäftigt. Bekanntlich hat Beckmann[1]) beobachtet, dass das Additionsproduct von Phenylcyanat und Benzsynaldoxim, $^{C_6H_5\,.\,CH}_{\quad\quad\ddot{N}O\,.\,CONH\,.\,C_6H_5}$, beim Umkrystallisiren aus warmem Aether in eine isomere Verbindung übergeht, die gleichfalls ein Derivat des Synaldoxims ist. Diese Eigenthümlichkeit scheint, wenn auch nicht allen, so doch den meisten Additionsproducten von Isocyanaten an Synaldoxime zuzukommen. Wir haben nun untersucht, ob nicht auch bei den Antialdoximen das Auftreten isomerer Carbanilidopro-

[1]) Diese Berichte 23, 3319.

ducte wahrnehmbar ist. Zu dem Zweck wurden die oben aufgezählten Antialdoxime mit Phenylcyanat, *o*- und *p*-Tolylcyanat einerseits in der Kälte, andrerseits bei Wasserbadtemperatur vereinigt, um zu sehen, ob nicht bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Anlagerungsproducte erhalten werden. In der That konnten wir beim *m*-Nitrobenzantialdoxim, $^{m\text{-}NO_2 . C_6 H_4 . CH}_{HO\ddot{N}}$, wahrnehmen, dass sowohl bei Einwirkung von Phenyl-, wie auch von *p*-Tolylcyanat je zwei Additionsproducte entstehen, so dass diese Art von Isomerie nicht mehr auf die Synaldoxime allein beschränkt ist. Bei den anderen Antialdoximen liess sich bis jetzt das Auftreten derartiger Isomeriefälle nicht mit Sicherheit nachweisen. Im Folgenden geben wir die von uns erhaltenen experimentellen Ergebnisse:

a) *Die p-Anisaldoxime.*

p-Anissynaldoxim und Phenylcyanat.

Bei Einwirkung von Phenylcyanat auf eine ätherische Lösung von *p*-Anissynaldoxim scheidet sich das erste Carbanilidoproduct, $^{p\,CH_3 . O . C_6 H_4 . CH}_{\ddot{N}O\,CONH . C_6 H_5}$, in hellgelben, bei 80° schmelzenden Blättchen aus[1]). Bei der sehr rasch verlaufenden Spaltung des Körpers mit kalter, fünfprocentiger Natronlauge erhielten wir viel Diphenylharnstoff, Anilin, etwas Anissäurenitril und ziemlich viel Anissynaldoxim.

Das zweite Carbanilidoproduct entsteht beim Umkrystallisiren der zuerst entstehenden Verbindung aus warmem Aether. Es bildet weisse, büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei 82° unter Gasentwickelung schmelzen.

Analyse: Berechnet für $C_{15} H_{14} N_2 O_3$.

Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.36.

Bei der Spaltung mit Natronlauge wurde neben sehr wenig Diphenylharnstoff eine reichliche Ausscheidung von Anissäurenitril, $CH_3O . C_6 H_4 . CN$, Anilin und sehr wenig Anissynaldoxim beobachtet. Die Verhältnisse, in welchen die Spaltungsproducte bei den beiden isomeren Carbanilidoanissynaldoximen auftreten, sind dieselben, wie sie Beckmann bei den Spaltungen der entsprechenden Derivate des Benzsynaldoxims fand.

p-Anisantialdoxim und Phenylcyanat.

Die Reaction dieser beiden Körper ist schon früher[2]) beschrieben worden, und zwar wurde sie in Benzollösung in der Wärme ausge-

[1]) Goldschmidt, diese Berichte 23, 2165.

[2]) Goldschmidt und Schulthess, diese Berichte 22, 3102.

führt. Wir haben, um das Auftreten isomerer Verbindungen zu prüfen, sie in der Weise wiederholt, dass wir das Oxim und das Cyanat einerseits in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vereinigten, andrerseits sie in Benzol gelöst auf dem Wasserbade erwärmten. In beiden Fällen entstand ein und dieselbe Verbindung, schöne, zu Rosetten vereinigte, weisse Nadeln, welche bei 103° schmolzen. Der Schmelzpunkt liegt also höher, als früher angegeben wurde.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$.

Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.49.

Der Körper ändert sich auch bei langem Kochen der Benzollösung nicht. Demnach scheint das Carbanilido-*p*-anisantialdoxim, $p\text{-}CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C}H$ / $C_6H_5\,.\,NH\,.\,COO\underset{\cdot\cdot}{N}$ nur in einer Modification zu existiren.

p-Anissynaldoxim und *o*-Tolylcyanat.

Aus der ätherischen Lösung des *p*-Anissynaldoxim fällt auf Zusatz der berechneten Menge *o*-Tolylcyanat ein aus grünlich-weissen, flachen Prismen bestehender Niederschlag aus. Der Körper, das erste Carbon-*o*-toluido-*p*-anissynaldoxim,

$$p\ CH_3\,.\,O\,.\,C_6H_4\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$\underset{\cdot\cdot}{N}OCO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3\ o,$$

schmilzt bei 81° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 9.66.

Durch Erwärmen mit Aether geht die Verbindung in das zweite Carbo-*o*-toluidoproduct über, das in weissen, dendritisch verzweigten Nädelchen vom Schmelzpunkt 98° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 10.14.

p-Anisantialdoxim und *o*-Tolylcyanat.

Das Carbo-*o*-toluido-*p*-anisantialdoxim, $p\ CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C}H$, / $o\ CH_3\,.\,C_6H_4NH\,.\,CO\,.\,\underset{\cdot\cdot}{O}N$

scheidet sich bei Vereinigung äquivalenter Mengen der beiden Componenten in ätherischer Lösung auch nach längerem Stehen nicht aus. Lässt man die Lösung im Vacuum verdunsten, so erhält man weisse, verzweigte Nädelchen vom Schmelzpunkt 127°, der sich durch Umkrystallisiren nicht ändert.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 9.90.

Ein zweites Carbanilidoproduct liess sich weder durch Kochen mit Benzol, noch durch directe Vereinigung von Oxim und Cyanat in der Wärme erhalten.

p-Anissynaldoxim und *p*-Tolylcyanat.

Aus der ätherischen Lösung des Synaldoxims fällt *p*-Tolylcyanat einen aus hellgelben, schief abgeschnittenen, durchsichtigen Prismen bestehenden Niederschlag aus. Der Körper, das erste Carbo-*p*-toluido-*p*-anissynaldoxim, $\overset{p\,CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,CH}{\underset{NO\,.\,CONH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3\,p,}{\overset{\cdot\cdot}{}}}$ wird beim Erhitzen im Schmelzrohr zwischen 70 und 80° weiss und schmilzt bei 106° unter Gasentwicklung.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 9.77.

Beim Kochen mit Aether entsteht das zweite Carbo-*p*-toluido-*p*-anissynaldoxim, das in langen, farblosen, haarfeinen, drusenförmig angeordneten Nadeln krystallisirt, welche bei 106° unter Zersetzung schmelzen.

p-Anisantialdoxim und *p*-Tolylcyanat.

Als wir zu einer Lösung des bei 63° schmelzenden Anisantialdoxims in Aether die berechnete Menge *p*-Tolylcyanat hinzusetzten, färbte sich die Lösung gelb, und es schied sich sofort ein hellgelber Niederschlag aus. Als die Mischung stehen gelassen wurde, begannen sich über dem Niederschlag in reichlicher Menge weisse Säulen auszuscheiden. Offenbar lagen zwei verschiedene Körper vor. Um dieselben gesondert zu erhalten, wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass sofort nach dem Ausfallen des gelben Präcipitates filtrirt wurde. Unter dem Mikroskop erschien der gelbe Körper aus durchsichtigen, schief abgeschnittenen Prismen bestehend, welche mit der aus Anissynaldoxim gewonnenen Verbindung die grösste Aehnlichkeit besassen. Der Schmelzpunkt lag gewöhnlich zwischen 70 und 80°; erst über 100° erfolgte Gasentwicklung. Wurden die Krystalle mit kaltem Aether gewaschen, so schmolzen sie erst bei 106° unter Zersetzung. Mitunter wurde der Körper auch sofort mit dem Schmelzpunkt 106° erhalten. Alles dieses deutete darauf, dass hier, obgleich man vom Anisantialdoxim ausgegangen war, das Carbo-*p*-toluido-*p*-anissynaldoxim, $\overset{p\,CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,CH}{\underset{N\,.\,O\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3\,p,}{\overset{\cdot\cdot}{}}}$ entstanden war.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 10.08.

Wurde der gelbe Körper mit Aether gekocht, so hinterblieben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels farblose, haarfeine, drusenförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 106°. Die neue Verbindung stimmte demnach in allen ihren Eigenschaften mit dem oben erwähnten zweiten Carbo-*p*-toluido-*p*-anissynaldoxim überein.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 9.87.

Um den vollständigen Nachweis zu führen, dass diese aus Anisantialdoxim gewonnenen Verbindungen Derivate des Anissynaldoxims seien, wurden sie mittels Natronlauge gespalten. Die Spaltung ging sehr langsam vor sich, wie überhaupt die Carbo-*p*-toluidoverbindungen der Aldoxime langsamer gespalten werden, als die Carbanilidokörper. Die Spaltungsproducte des gelben Körpers waren *p*-Ditolylharnstoff in ziemlicher Menge, *p*-Toluidin, etwas Anissäurenitril und viel Anissynaldoxim, welch letzteres durch die Krystallform, den hohen Schmelzpunkt und durch die Zerlegung in Anisaldehyd und Hydroxylamin identificirt wurde. Die Spaltung des farblosen, bei 106° schmelzenden Körpers ergab *p*-Toluidin, wenig *p*-Ditolylharnstoff, sehr wenig Anissynaldoxim, hingegen reichliche Mengen Anissäurenitril. Der gelbe und der weisse Körper stehen also im Verhältniss der beiden Cyanatadditionsproducte eines Synaldoxims. Somit war unzweideutig nachgewiesen, dass aus dem Anisantialdoxim unter Einwirkung von *p*-Tolylcyanat Derivate des Anissynaldoxims gebildet werden. Dieser eigenthümliche Uebergang ist daher nicht nur auf das Furfurantialdoxim und Thiophenantialdoxim beschränkt, sondern kann auch bei Antialdoximen der Benzolreihe vorkommen.

Nun war noch festzustellen, was der weisse Körper ist, der sich bei dem zuerst beschriebenen Versuche nach dem Carbotoluidosynaldoxim abgeschieden hatte. Zu dem Zwecke wurde die Mutterlauge aus der der gelbe Körper durch Filtration entfernt war, eingedunstet. Die sich ausscheidenden weissen Säulen schmolzen bei 120°, durch Umkrystallisiren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 126°, ohne dass sich das Aussehen der Krystalle geändert hatte. Der Körper besass die Zusammensetzung eines Carbotoluidoanisaldoxims.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 10.11.

Die Spaltung mit Natronlauge, die so langsam verlief, dass sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden musste, ergab wenig *p*-Ditolylharnstoff, dagegen viel *p*-Toluidin und Anisantialdoxim. Anissäurenitril konnte nicht nachgewiesen werden. Danach ist der bei 126° schmelzende Körper Carbo-*p*-toluido-*p*-anisantialdoxim

$p\,CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,\underset{\ddot{N}}{CH}$.
$p\,CH_3\,.\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,CO\,.\,ON$ Somit war bei der Einwirkung von *p*-Tolylcyanat auf *p*-Anisantialdoxim gleichzeitig ein Derivat des Antialdoxims und ein Derivat des Synaldoxims entstanden.

Bei den zahlreichen Versuchen, die wir zur Prüfung dieser Verhältnisse anstellten, zeigte es sich, dass die beiden Einwirkungsproducte in sehr wechselnden Mengenverhältnissen auftraten. Mitunter entstand fast ausschliesslich das Derivat des Synaldoxims, in anderen Fällen nur das des Antialdoxims, öfters entstanden beide Isomere gleichzeitig. Wir haben uns bemüht, die Bedingungen festzustellen, unter welchen sich die eine oder die andere Verbindung bildet. Hierbei scheint die Temperatur eine Rolle zu spielen. Wenn die Lösung des Oxims zum Sieden erhitzt ist, entsteht immer der Abkömmling des Antialdoxims. Auch die Concentration der Lösung hat Einfluss. Es scheint, dass, je concentrirter die Oximlösung ist, desto leichter die Bildung des gelben Synaldoximderivates erfolgt. Doch kommen jedenfalls noch andere Factoren, die bis jetzt nicht festgestellt werden konnten, in Betracht. Es ist uns vorgekommen, dass zwei Oximlösungen von gleicher Concentration und Temperatur sich total verschieden verhielten. Aus der einen schied sich nur das Carbo-*p*-toluidoantialdoxim aus, die andere lieferte fast ausschliesslich Carbo-*p*-toluidosynaldoxim.

b) *o*-Anisantialdoxim.

Das *o*-Anisantialdoxim, $\overset{o\text{-}CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,CH}{\underset{HO\ddot{N}}{}}$, gehört zu jenen Aldoximen, die sich durch successive Einwirkung von Salzsäuregas und Sodalösung nicht in ein Isomeres überführen lassen. Vielmehr wird bei einer solchen Behandlung stets das unveränderte Oxim zurückgewonnen. Da es nach den beim *p*-Anisaldoxim erhaltenen Resultaten möglich schien, dass das *o*-Anisantialdoxim mit *p*-Tolylcyanat ein Derivat des noch unbekannten *o*-Anissynaldoxims liefern könnte, so wurde es in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Gleichzeitig wurde geprüft, ob das *o*-Anisantialdoxim bei der Addition von Isocyanaten zwei isomere Additionsproducte liefert.

o-Anisantialdoxim und Phenylcyanat.

Das Carbanilido-*o*-anisantialdoxim, $\overset{o\,CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,CH}{\underset{C_6H_5NH\,.\,COO\dot{N}}{}}$, ist schon früher durch Kochen der beiden Componenten in Benzollösung dargestellt worden[1]). Dasselbe Product erhielten wir, als wir äquivalente Mengen Oxim und Cyanat in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher

[1]) Goldschmidt und Ernst, diese Berichte 23, 2741.

Temperatur auf einander wirken liessen. Der Carbanilidokörper lässt sich daher nur in einer Modification erhalten.

o-Anisantialdoxim und *o*-Tolylcyanat.

Gleiche Moleküle Oxim und *o*-Tolylcyanat wurden in ätherischer Lösung vereinigt. Beim Eindunsten der Lösung schieden sich weisse Krystalle ab, während in der Mutterlauge ein dickes Oel zurückblieb. Die feste Substanz bildet weisse Prismen vom Schmp. 106°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 9.93.

Der Körper ist Carbo-*o*-toluido-*o*-anisantialdoxim,

$$o\,CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,\dot{C}H$$
$$o\,CH_3\,.\,C_6H_4NH\,.\,\ddot{C}OON$$

Bei der Spaltung mit Natronlauge wird das ursprüngliche Oxim regenerirt. Beim Kochen mit Benzol wird der Körper nicht verändert. Das gleichzeitig entstehende Oel liess sich nicht zum Erstarren bringen. Beim Erwärmen mit Natronlauge lieferte es wenig *o*-Ditolylharnstoff, *o*-Toluidin und *o*-Anisaldoxim. Man könnte vermuthen, dass hier ein Isomeres des bei 106° schmelzenden Körpers vorliege. Indessen liess es sich auch durch anhaltendes Kochen mit Benzol nicht in dasselbe umwandeln. Zu einer näheren Untersuchung reichte die Menge der Substanz nicht aus.

o-Anisantialdoxim und *p*-Tolylcyanat.

Aus der ätherischen Lösung äquivalenter Mengen von Oxim und Cyanat schieden sich farblose, durchsichtige Nadeln aus, die ohne vorherige Reinigung bei 129°, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Benzol bei 131° schmolzen. Beim Umkrystallisiren änderte sich die Krystallform nicht, so dass das Additionsproduct nur in einer einzigen Modification existirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 10.00.

Bei der Spaltung mit Natronlauge bildet sich wenig *p*-Ditolylharnstoff, ferner *p*-Toluidin und das gewöhnliche o-Anisaldoxim. Demnach ist die Verbindung Carbo-*p*-toluido-*o*-anisantialdoxim,

$$o\,CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,\dot{C}H$$
$$p\,CH_3\,.\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,\ddot{C}OON$$

Eine Umlagerung in ein Derivat des noch unbekannten *o*-Anissynaldoxims tritt demnach nicht ein.

c. Die Cuminaldoxime.

Bei der Untersuchung des Cuminantialdoxims konnten weder isomere Carbanilidoproducte wahrgenommen werden, noch auch der

Uebergang in ein Derivat des Synaldoxims. Daher seien nur die erhaltenen neuen Additionsproducte (bisher war nur das Carbanilidocuminsynaldoxim bekannt) kurz beschrieben.

Carbanilidocuminantialdoxim, $\frac{C_3H_7 . C_6H_4 . CH}{C_6H_5 . NHCOO . \ddot{N}}$,

bildet farblose, dicke Prismen vom Schmp. 89°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$.

Procente: N 9.93.

Gef. » « 10.00.

Carbo-*o*-toluidocuminantialdoxim, $\frac{C_3H_7\,C_6H_4 . CH}{o\,CH_3 . C_6H_4NH . COO\ddot{N}}$,

krystallisirt in kleinen, undeutlich ausgebildeten Nädelchen, die bei 70° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 9.46.

Gef. » » 9.29.

Carbo-*p*-toluidocuminantialdoxim,

$$\frac{C_3H_7 . C_6H_4 . CH}{p\,CH_3 . C_6H_4NH . COO\ddot{N}}$$

krystallisirt aus Alkohol in weissen Täfelchen vom Schmp. 115°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 9.46.

Gef. » » 9.25.

Cuminsynaldoxim und *p*-Tolylcyanat.

Das erste Additionsproduct entsteht als ein aus hellgelben Nädelchen bestehender Niederschlag beim Vermischen der ätherischen Lösung des Oxims mit *p*-Tolylcyanat. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen wird der Körper bei 70—75° farblos, bei 113° schmilzt er unter Aufschäumen. Er ist Carbo-*p*-toluidocuminsynaldoxim,

$$\frac{C_3H_7 . C_6H_4 . CH}{\ddot{N}OCONH . C_6H_4 . CH_3\,p}.$$

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 9.46.

Gef. » » 9.37.

Beim Umkrystallisiren aus warmem Aether entsteht das zweite Carbo-*p*-toluidocuminsynaldoxim, weisse Nädelchen vom Schmp. 120°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 9.46.

Gef. » » 9.52.

d. Die p-Nitrobenzaldoxime.

Auch das *p*-Nitrobenzantialdoxim gab weder isomere Additionsproducte mit Cyanaten, noch lieferte es mit den Homologen des Phe-

nylcyanates Derivate des Synaldoxims. Im Folgenden geben wir die Beschreibung der von uns dargestellten Additionsproducte. Die Verbindungen der beiden *p*-Nitrobenzaldoxime mit Phenylcyanat sind schon früher beschrieben worden[1]).

Carbo-*o*-toluido-*p*-nitrobenzantialdoxim,

$$p\,NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$o\,CH_3 . C_6H_4NH . COO . \overset{\cdot\cdot}{N}$$

krystallisirt in gelblichen Nadeln, welche unscharf bei ca. 183° schmelzen und in Aether, Benzol und Alkohol leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$.

Procente: N 14.05.
Gef. » » 13.89.

Carbo-*p*-toluido-*p*-nitrobenzantialdoxim,

$$p\,NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$p\,CH_3 . C_6H_4 . NH . CO . O . \overset{\cdot\cdot}{N}$$

bildet gelbliche, dünne Nädelchen vom Schmp. 154°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$.

Procente: N 14.05.
Gef. » » 14.21.

Carbo-*o*-toluido-*p*-nitrobenzsynaldoxim,

$$p\text{-}NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N} . OCO . NH . C_6H_4 . CH_3\ o.$$

bildet gelbe, rhombische Tafeln, die in Aether sehr schwer löslich sind. Bei 100° beginnt sich der Körper zu zersetzen, bei ca. 185° schmilzt er unter Aufschäumen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$.

Procente: N 14.05.
Gef. » » 14.21.

Carbo-*p*-toluido-*p*-nitrobenzsynaldoxim,

$$p\,NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}O . CONH . C_6H_4 . CH_3 p.$$

Durchsichtige, hellgelbe, in Aether sehr schwer lösliche Blättchen, welche unter 100° zu sintern beginnen und bei ca. 176° unter Aufschäumen schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$.

Procente: N 14.05.
Gef. » » 14.14.

---

[1]) Goldschmidt und Kjellin, diese Berichte 24, 2547.

e) Die m-Nitrobenzaldoxime.

Bei dem *m*-Nitrobenzantialdoxim hat sich, wie schon in der Einleitung bemerkt ist, die Wahrnehmung machen lassen, dass die Additionsproducte mit Phenylcyanat und mit *p*-Tolylcyanat in zwei isomeren Modificationen auftreten. Uebergänge aus der Antireihe in die Synreihe durch Anlagerung von Tolylcyanaten konnten hingegen nicht beobachtet werden.

m-Nitrobenzantialdoxim und Phenylcyanat.

Die Reaction dieser beiden Körper auf einander haben schon Goldschmidt und Ernst[1]) studirt. Sie liessen die Einwirkung in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. So wurden schwach gelblich gefärbte, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 105° erhalten, die sich als Carbanilido-*m*-nitrobenzantialdoxim, $m\text{-}NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{CH}$ / $C_6H_5 . NHCO . O . \overset{\cdot\cdot}{N}$, erwiesen. Wir haben den Versuch wiederholt und einen Körper von denselben Eigenschaften erhalten. Beim Erwärmen mit schwacher Natronlauge trat Zerfall in sehr wenig Diphenylharnstoff, in *m*-Nitrobenzantialdoxim und Anilin ein. Der Körper liess sich aus warmem Alkohol unverändert umkrystallisiren, wurde er aber längere Zeit mit Alkohol gekocht, so erlitt er eine Veränderung. Er wandelte sich nämlich in eine in kleinen, gelben, undurchsichtigen, zugespitzten Nädelchen krystallisirende Substanz um, die bei 139° unter Zersetzung schmolz. Dieselbe Veränderung erlitt das Carbanilido-*m*-nitrobenzaldoxim beim Kochen mit Benzol. Auch konnte man beobachten, dass, wenn bei der Darstellung des bei 105° schmelzenden Körpers die zuerst ausgeschiedenen Krystalle längere Zeit in der ätherischen Flüssigkeit blieben, sie undurchsichtig wurden und dann den Schmelzpunkt 139° zeigten. Wenn in die ätherische Lösung der niedriger schmelzenden Verbindung etwas Salzsäuregas eingeleitet wurde, so ging die Umwandlung in die höher schmelzende gleichfalls vor sich. Endlich konnte man den bei 139° schmelzenden Körper direct erhalten, wenn äquivalente Mengen *m*-Nitrobenzantialdoxim und Phenylcyanat in Benzollösung kurze Zeit gekocht wurden. Beim Erkalten schied sich der Körper aus. Wurde die neue Verbindung mit verdünnter Natronlauge erwärmt, so gab sie dieselben Spaltungsproducte, wie das schon bekannte Carbanilido-*m*-nitrobenzantialdoxim, nämlich *m*-Nitrobenzantialdoxim, Anilin und etwas Diphenylharnstoff. Die Analyse zeigte, dass ein Isomeres vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$.

Procente:	C 58.95,	H 3.51,	N 14.74.
Gef.	»	» 58.71,	» 3.95,	» 14.59.

[1]) Diese Berichte 28, 2171.

Somit existirt das Carbanilido-*m*-nitrobenzantialdoxim in zwei isomeren Modificationen, einer direct entstehenden vom Schmp. 105° und einer daraus sich bildenden, welche bei 139° schmilzt. Das Auftreten von isomeren Cyanatadditionsproducten ist also nicht auf die Synaldoxime allein beschränkt, sondern findet sich auch bei einem Antialdoxim.

Worauf diese Isomerie zurückzuführen ist, lässt sich noch nicht mit Sicherheit sagen. Man könnte vermuthen, sie beruhe auf der Asymmetrie des mit * bezeichneten dreiwerthigen Stickstoffatoms:

$$NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$C_6H_5 . N\overset{*}{H}COO . \overset{\cdot\cdot}{N}$$

Aber einerseits ist es nicht wahrscheinlich, dass bei der Bildung des Carbanilidokörpers aus Cyanat und Oxim die eine der beiden möglichen Gruppirungen der Atome und Atomcomplexe um das Stickstoffatom vor der andern bevorzugt würde, andrerseits hat es sich gezeigt, dass eine Chloroformlösung des bei 105° schmelzenden Isomeren (die höher schmelzende Modification wäre von vornherein als inactiv anzusehen gewesen) optisch inactiv war.

Eine andere Erklärung des Isomeriefalles wäre die, dass den Carbanilidokörpern eine andere Formel, als bisher angenommen, zuzuertheilen wäre, in welcher die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und dem Cyanatstickstoff erhalten bliebe. Man könnte die Formeln der beiden Isomeren folgendermaassen construiren:

$$NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H \qquad NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$HO . \overset{\cdot\cdot}{C} . O . \overset{\cdot\cdot}{N} \qquad HO . \overset{\cdot\cdot}{C} . O . \overset{\cdot\cdot}{N} .$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N} . C_6H_5 \qquad C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{N}$$

Dagegen sprechen indessen chemische Gründe, denn keine Reaction deutet darauf hin, dass in diesen Phenylcarbaminsäureestern eine Hydroxylgruppe enthalten sei.

Die Erklärung, dass in der einen Modification ein wahrer Phenylcarbaminsäureester, $NO_2 . C_6H_5 . CHN . OCONH . C_6H_5$, vorliege, in der andern hingegen eine Verbindung $NO_2 . C_6H_5 . CH . NO . C{<}^{OH}_{N . C_6H_5}$, hat auch viel Unwahrscheinliches an sich, denn nach den bisherigen Erfahrungen scheinen derartige »tautomere« Formeln nicht neben einander existiren zu können.

Jedenfalls wird die Isomerie der Carbanilidoproducte der Antialdoxime auf dieselbe, noch unbekannte Ursache zurückzuführen sein, wie die Isomerie der entsprechenden Synaldoxime.

m-Nitrobenzantialdoxim und *p*-Tolylcyanat.

Werden äquivalente Mengen *m*-Nitrobenzantialdoxim und *p*-Tolylcyanat in Aether-Lösung vereinigt, so bleibt die Flüssigkeit zunächst

klar. Nach und nach beginnt die Ausscheidung kleiner, durchsichtiger, gelber Nadeln. Die neue Verbindung wird durch Lösen in salzsäurefreiem Chloroform und Wiederausfällen mit Petroläther gereinigt. Sie schmilzt bei ca. 96°, erstarrt dann wieder und schmilzt bei ca. 185° von Neuem. Mitunter war statt des ersten Schmelzens nur ein Sintern wahrnehmbar. Bei der Spaltung mit Natronlauge auf dem Wasserbade bildet sich *m*-Nitrobenzantialdoxim, *p*-Toluidin und wenig *p*-Ditolylharnstoff. Daraus und aus der Analyse folgt, dass Carbo-*p*-toluido-*m*-nitrobenzantialdoxim, $\begin{matrix} m\,NO_2 . C_6H_4 . CH \\ p\,CH_3C_6H_4 . NH . CO . ON \end{matrix}$, vorliegt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$.

Procente: C 60.20, H 4.35, N 14.05.
Proc. » » 59.96, » 4.58, » 14.24.

Unter den Bedingungen, welche oben für die Umwandlung der bei 105° schmelzenden Carbanilidoverbindung angegeben sind, lagert sich der Körper in eine aus gelben, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 132° bestehende Substanz um. Diese lässt sich auch gewinnen, wenn man das Oxim und das *p*-Tolylcyanat in Benzollösung einige Zeit kocht.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$.

Procente: N 14.05.
Gef. » » 14.31.

Die Spaltung mit Natronlauge gab dieselben Producte, welche bei der Zersetzung des bei 96° schmelzenden Körpers erhalten wurden. Somit existirt auch das Carbo-*p*-toluido-*m*-nitrobenzantialdoxim in zwei Modificationen.

m-Nitrobenzantialdoxim und *o*-Tolylcyanat.

Das Carbo-*o*-toluido-*m*-nitrobenzantialdoxim,

$$\begin{matrix} m\,NO_2 . C_6H_4 . CH \\ o\,CH_3 . C_6H_4NH . CO . ON \end{matrix}$$

existirt, wie es scheint, nur in einer einzigen Form. Sowohl in der Kälte in Aetherlösung, wie beim Kochen mit Benzol werden schwach gelblich gefärbte Krystalle erhalten, welche unter vorheriger Sinterung bei 138° mit Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$.

Procente: N 14.05.
Gef. » » 13.97.

m-Nitrobenzsynaldoxim und *p*-Tolylcyanat.

Aus der Aether-Lösung des Synaldoxims fällt bei Zusatz von *p*-Tolylcyanat sofort ein aus mikroskopischen, durchsichtigen Nädel-

chen bestehender gelber Niederschlag aus, das Carbo-*p*-toluido-*m*-nitrobenzsynaldoxim, $^{m}NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$ $\overset{\cdot\cdot}{N} . OCO . NH . C_6H_4 . CH_3\,p.$

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$.

Procente: N 14.05.

Gef. » » 14.18.

Der Körper zersetzt sich bei 100—103° und schmilzt bei 185°.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

---

402. Heinrich Goldschmidt und W. H. van Rietschoten: Ueber die isomeren *o*-Nitrobenzaldoxime.

(Eingegangen am 9. August.)

Eine Reihe von Beobachtungen hat ergeben, dass sich orthosubstituirte Benzantialdoxime nach dem Beckmann'schen Verfahren (Ueberführung in das salzsaure Salz und Zerlegung desselben durch Sodalösung) nicht in die isomeren Synaldoxime überführen lassen. Dies wurde bis jetzt durch die Untersuchung des Salicylaldoxims [1]), des *o*-Methoxylbenzaldoxims [2]), des *o* Chlorbenzaldoxims [3]), des 2.4-Dichlobenzaldoxims [4]) und des *o*-Toluylaldoxims [5]) festgestellt. Indessen ist dieser Satz doch nicht von allgemeiner Gültigkeit. Wie aus dem im Folgenden Mitgetheilten hervorgeht, bildet das *o*-Nitrobenzaldoxim eine Ausnahme von der Regel.

Das *o*-Nitrobenzantialdoxim ist schon vor längerer Zeit von Gabriel [6]) dargestellt worden. Zur näheren Charakterisirung des Körpers wurden die Verbindungen mit Phenyl- und *p*-Tolylisocyanat dargestellt, wobei gleichzeitig darauf geachtet wurde, ob nicht hierbei das Auftreten isomerer Modificationen oder ein Uebergang in Derivate des Synaldoxims wahrnehmbar sei, wie dies nach dem in der vorhergehenden Abhandlung Mitgetheilten möglich gewesen wäre. Doch konnten in diesem Fall keine derartigen Beobachtungen gemacht werden.

Carbanilido-*o*-nitrobenzantialdoxim, $^{o}NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$ $C_6H_5NH.CO.\overset{\cdot\cdot}{O}N$ bildet fast weisse Kryställchen vom unscharfen Schmelzpunkt 88°.

---

[1]) Beckmann, diese Berichte 23, 3320.
[2]) Goldschmidt und Ernst, diese Berichte 23, 2741.
[3]) Erdmann, Ann. d. Chem. 260, 57.
[4]) Erdmann, Ann. d. Chem. 260, 69.
[5]) Hantzsch, diese Berichte 24, 33; Dollfus, diese Berichte 25, 1921.
[6]) Diese Berichte 14, 823; 15, 3060; 16, 520.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$.

Procente: N 14.74.
Gef. » » 14.57.

Carbo-*p*-toluido-*o*-nitrobenzantialdoxim,

$$o\,NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$p\,CH_3 . C_6H_4NH . COO . \overset{\cdot\cdot}{N}$$

entsteht aus dem Oxim und dem Isocyanat sowohl in der Kälte beim Arbeiten in ätherischer Lösung, wie beim Kochen der Benzollösung der beiden Componenten als eine in fast weissen Nädelchen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 139°. Bei der Spaltung mit Natronlauge liefert die Verbindung *o*-Nitrobenzantialdoxim, *p*-Toluidin und eine kleine Menge *p*-Ditolylharnstoff.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$.

Procente: N 14.05.
Gef. » » 13.98.

o-Nitrobenzsynaldoxim, $o\,NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$
$\overset{\cdot\cdot}{N}OH$.

Wird in eine Lösung des Antialdoxims in trockenem Aether Salzsäuregas eingeleitet, so fällt nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag aus, ein salzsaures Salz vom Schmelzpunkt 87°. Zerlegt man dasselbe durch Eintragen in eine Sodalösung, so erhält man eine fast weisse Substanz, die ein Gemenge der beiden isomeren Aldoxime ist und bei ca. 83° schmilzt. (Das reine Antialdoxim schmilzt bei 96—97°). Um das den kleineren Theil des Gemenges bildende Synaldoxim zu isoliren, wird die Masse in kleinen Portionen aus warmem Benzol umkrystallisirt. Aus den sich zuerst abscheidenden Antheilen erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisiren das reine *o*-Nitrobenzsynaldoxim in farblosen, zugespitzten Säulen vom Schmelzpunkt 136°.

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2O_3$.

Procente: C 50.60, H 3.61, N 16.87.
Gef. » » 50.82, » 3.84, » 17.51.

Das Synaldoxim ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich, als das Antialdoxim; immerhin ist der Unterschied in der Löslichkeit nicht so bedeutend, als bei anderen Paaren isomerer Aldoxime. Es lagert sich sehr leicht in das Antialdoxim um. Schon längeres Kochen der Benzollösung bewirkt die Umlagerung. Die im Folgenden beschriebenen Reactionen des Körpers beweisen, dass wirklich ein Synaldoxim vorliegt.

Carbanilido-*o*-nitrobenzsynaldoxim,

$$o\,NO_2 . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}OCONH . C_6H_5$$

Bekanntlich geben die ätherischen Lösungen von Synaldoximen mit Isocyanaten stets sofortige Ausscheidung des Additionsproductes.

Genau so verhält sich der bei 136° schmelzende Körper. Das Additionsproduct fällt als ein aus gelben Prismen bestehender, in Aether sehr schwer löslicher Niederschlag aus. Bei 91° schmilzt der Körper unter heftiger Gasentwickelung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$.

Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.61.

Carbo-*p*-toluido-*o*-nitrobenzsynaldoxim,

$$o\text{-}NO_2 . C_6H_4 . \underset{\cdot\cdot}{CH}$$
$$NO . CONH . C_6H_4 . CH_3\ p$$

scheidet sich beim Versetzen der ätherischen Lösung des Oxims mit der berechneten Menge *p* Tolylcyanat als ein aus gelben, zugespitzten Prismen bestehender Niederschlag aus. Es schmilzt bei 93° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$.

Procente: N 14.05.

Gef. » » 13.81.

Methylirung des *o*-Nitrobenzsynaldoxims.

Die Methylirung wurde in der Kälte mittels einer holzgeistigen Lösung von Natriummethylat und Jodmethyl vorgenommen. Nach einigen Stunden ist die Reaction vollendet. Bei der Wasserdampfdestillation geht in geringer Menge ein Oel über, das der weiter unten zu beschreibende *O*-Methyläther des *o*-Nitrobenzsynaldoxims ist. Dem Destillationsrückstand wird durch Ausschütteln mit Chloroform das Hauptproduct der Reaction entzogen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein Oel zurück, das bald zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Aus siedendem Aether krystallisirt der Körper in schönen, gelben Säulen vom Schmelzpunkt 92°. Er zeigt die Zusammensetzung eines methylirten Nitrobenzaldoxims.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_3$.

Procente: N 15.56.

Gef. » » 15.31.

Die Verbindung ist nach ihren Reactionen der

N-Methyläther des *o*-Nitrobenzaldoxims,

$$o\text{-}NO_2 . C_6H_4 . CH . N . CH_3$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$O$$

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in *o*-Nitrobenzaldehyd und eine Fehling'sche Lösung reducirende Substanz, offenbar *N*-Methylhydroxylamin, gespalten. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° unter Druck bildet sich Methylamin, das durch Ueberführung in das charakteristische Platindoppelsalz identi-

ficirt wurde. Die Bildung eines Stickstoffäthers als Hauptproduct der directen Methylirung ist ein neuer Beweis, dass das bei 136° schmelzende Oxim ein Synaldoxim ist.

O-Methyläther des *o*-Nitrobenzsynaldoxims,

$$o\text{-}NO_2 . C_6H_4 . \underset{\ddot{N} . OCH_3}{CH}$$

Man erhält diese Verbindung ausgehend von dem Silbersalz des Synaldoxims. Zur Darstellung des Silbersalzes wird das Oxim in so viel verdünnter Natronlauge gelöst, als zur Lösung nothwendig ist. Die Menge Natron ist auch hier, wie bei allen Synaldoximen, grösser, als die theoretische. Dann wird das auf die Oximmenge berechnete Quantum Silbernitratlösung zugesetzt und der ausfallende gelbbraune Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und auf Thonplatten gestrichen. Noch feucht wird er dann mit Aether und Jodmethyl übergossen, worauf man die Mischung 24 Stunden bei Lichtabschluss stehen lässt. Dann wird abfiltrirt; das Filtrat wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen und dann mit calcinirter Potasche getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum hinterbleibt ein farbloses, dünnflüssiges Oel. Es wurde, sobald sein Gewicht constant war, analysirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_3$.

Procente: N 15.56.

Gef. « » 15.51.

Der Methyläther liess sich in einer Kältemischung nicht zum Erstarren bringen. Seine Constitution folgt aus seiner leichten Ueberführbarkeit in den *O*-Methyläther des *o*-Nitrobenzantialdoxims, $o\text{-}NO_2 . C_6H_4 . \underset{CH_3O\ddot{N}}{CH}$, der schon von Gabriel dargestellt und als ein in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 58° krystallisirender Körper beschrieben worden ist. Wird die Lösung der flüssigen Methylverbindung in Aether mit einer kleinen Menge Salzsäuregas in Berührung gebracht, so scheidet sich nach dem Verdunsten des Aethers nicht mehr das Oel, sondern ein fester Körper aus, der alle Eigenschaften des *o*-Nitrobenzantialdoximmethyläthers zeigt.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

403. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol. V.

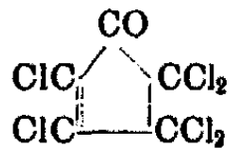
(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 9. August.)

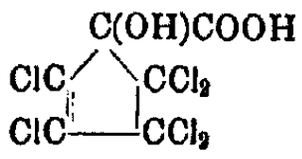
Einwirkung von Alkali auf das bei 92° schmelzende Keton C_5Cl_6O.

In unserer ersten Mittheilung [1]) über das Product der Einwirkung von Chlor auf *o*-Amidophenol haben wir gezeigt, dass dasselbe — ein Diketon, $C_6Cl_6O_2$ — leicht in eine Oxysäure, $C_5Cl_6(OH)COOH$ und weiter in ein Keton, C_5Cl_6O übergeführt werden kann. Letzteres liess sich durch Alkali spalten, wobei eine Säure C_4Cl_5COOH erhalten wurde, welche wir später [2]) durch Reduction in eine ungesättigte Fettsäure C_4H_7COOH umwandelten.

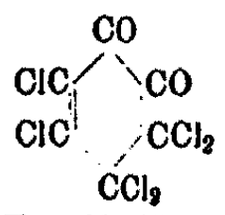
Diese Säure erschien uns als identisch mit der von Komnenos aus Malonsäure und Propionaldehyd erhaltenen, also als Propylidenessigsäure: $CH_3.CH_2.CH:CH.COOH$, woraus wir einen Rückschluss auf die Constitution des Ketons C_5Cl_6O und der beiden anderen Verbindungen machten:



$\beta:\gamma$-Keton, C_5Cl_6O



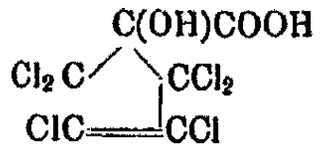
Oxysäure

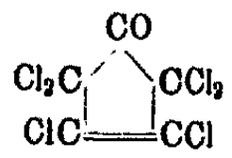


Hexachlordiketon.

Weitere Versuche ergaben dann, dass die Oxysäure durch Erhitzen in eine isomere, ebenfalls der Formel: $C_5Cl_6(OH)COOH$ entsprechende Säure übergeht; bei der Oxydation dieser Säure entsteht eine mit dem ersten Keton isomere Verbindung C_5Cl_6O, welche auch durch Erhitzen des ersten Ketons erhalten werden kann.

Die Constitution der beiden neuen Verbindungen glaubten wir durch die Formeln:





$\gamma:\gamma$-Keton

wiedergeben zu dürfen, welche den nahen Zusammenhang mit den isomeren Verbindungen erkennen lassen.

Dieser nahe Zusammenhang steht ausser allem Zweifel, da das zweite Keton ($\gamma:\gamma$) wieder rückwärts in das erste ($\beta:\gamma$) übergeführt werden kann — es stellt sich ein Gleichgewichtszustand her —, und

[1]) Diese Berichte 21, 2719. [2]) Diese Berichte 22, 486.

weiter auch beide Ketone mit Phosphorpentachlorid dasselbe Chlorid C_5Cl_8 liefern.

Die gegebenen Formeln gestatten indessen keine ausreichende Erklärung für das verschiedene Verhalten der beiden Ketone gegen Cyankalium und noch weniger für das eigenartige Verhalten gegen Ammoniak. Das $\gamma:\gamma$-Keton liefert mit Ammoniak das Amid der aus dem $\beta:\gamma$-Keton entstehenden Säure C_4Cl_5COOH, das $\beta:\gamma$-Keton dagegen giebt dieses Amid nicht, sondern einen isomeren Körper, welcher seinem Verhalten nach kein Säureamid sein kann.

Unter diesen Umständen musste der Verlauf der Einwirkung von Alkali auf das $\gamma:\gamma$-Keton (92° Schmp.) ein besonderes Interesse beanspruchen; dass Akali darauf einwirkt und zwar augenscheinlich in derselben Weise wie auf das $\beta:\gamma$-Keton, entsprechend der Gleichung:

$$C_5Cl_6O + H_2O = C_4Cl_5COOH + HCl$$

wurde bereits erwähnt[1]), auch schon hervorgehoben, dass die entstehende Säure verschieden sei von der früher beschriebenen.

Diese Verschiedenheit ist in der That so gross, dass man zunächst dem Gedanken an eine ähnliche Constitution beider Säuren nicht Raum geben kann. Die aus dem $\gamma:\gamma$-Keton entstehende Säure ist im Gegensatz zu der aus dem $\beta:\gamma$-Keton erhaltenen ausserordentlich zersetzlich; ihre Reindarstellung bietet erhebliche Schwierigkeiten. Schwaches Erwärmen der wässrigen Lösung oder der Lösung der Alkalisalze genügt, um vollständige Zersetzung herbeizuführen, wobei verschiedene Zersetzungsproducte entstehen[2]). Die Hauptmenge der Säure zerfällt aber entsprechend der Gleichung:

$$C_4Cl_5COOH = C_4Cl_5H + CO_2.$$

Leider ist die Verbindung C_4Cl_5H nicht sehr reactionsfähig und hat daher, so interessant sie auch sein mag, für die Constitutionsbestimmung der Säure wenig Werth. Die neben dieser Verbindung entstehenden Substanzen konnten wir ihrer geringen Menge wegen nicht näher untersuchen.

In ganz gleicher Weise verhält sich das $\gamma:\gamma$-Keton C_5Cl_5BrO[3]) gegen Alkali, bei niedriger Temperatur giebt es eine Säure $C_4Cl_4BrCOOH$, welche ebenso leicht zersetzlich ist, wie die oben erwähnte Säure C_4Cl_5COOH, in alkalischer Lösung tritt schon bei ge-

---

[1]) Diese Berichte 23, 820.

[2]) Ganz anders ist der Verlauf der Reaction, wenn das Alkali bei 40 bis 50° auf das Keton einwirkt, die Zersetzungsproducte der Säure C_4Cl_5COOH treten dann nur in geringer Menge auf, das Hauptproduct ist eine zweibasische Säure, welche der Formel $C_5Cl_4O_4H_2$ zu entsprechen scheint. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus.

[3]) Diese Berichte 23, 2210.

wöhnlicher Temperatur Zersetzung ein, wobei als Hauptproduct wohl die Verbindung C_4Cl_4BrH entsteht; in reinem Zustande haben wir dieselbe indessen nicht unter Händen gehabt.

Wie sich aus dem Gesagten ergiebt, weichen die beiden Säuren C_4Cl_5COOH in ihrem Verhalten sehr erheblich von einander ab; verhältnissmässig einfache Beziehungen, wie sie sich zwischen den beiden Ketonen C_5Cl_6O haben nachweisen lassen, erscheinen hier wenig wahrscheinlich, man wird an verschiedene Structurformeln denken müssen. Die für die beiden Ketone geltend gemachte Auffassung ermöglicht in der That die Aufstellung solcher Formeln; für die früher beschriebene Säure aus $\beta:\gamma$-Keton ist dieselbe bereits entwickelt worden, wir haben sie auf Grund der vermeintlichen Ueberführung in Propylidenessigsäure durch die Formel: $CCl_2:CCl.CCl:CCl.COOH$ ausgedrückt.

Für die Säure aus dem $\gamma:\gamma$-Keton kommen dann, da auch hier die Spaltung zwischen CCl_2 und CO stattfinden wird, im Wesentlichen zwei Formeln in Betracht [1]):

I. $CCl_2:C:CCl.CCl_2.COOH$ und II. $CCl_2.CCl:CCl.CCl.COOH$.

Die Verbindung I ist nur wenig verschieden von der Säure $CCl_2:CCl.CCl:CCl.COOH$, das zweimal doppelt gebundene Kohlenstoffatom und namentlich die Nachbarschaft von CCl_2 und COOH könnte aber doch den leichten Zerfall in C_4Cl_5H und CO_2 bedingen. Es ist aber auch denkbar, dass jene Bindung sofort in eine dreifache übergeht und die Säure $CCl_3.C:C.CCl_2.COOH$ entsteht, welche sich erheblich von der ersten Säure unterscheiden und ein anderes Verhalten zeigen kann. Auch bei Säure II ist eine Loslösung von CO_2, wenn auch nicht gerade vorauszusetzen, so doch augenscheinlich leichter möglich wie bei Säure I.

Kommt nun der Säure aus $\gamma:\gamma$-Keton eine der oben gegebenen Formeln zu, so musste sie durch Reduction entweder Tetramethylencarbonsäure oder Allylessigsäure resp. Aethylidenpropionsäure liefern:

$CH_2<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.COOH$ $\quad$ $CH_2:CH.CH_2.CH_2.COOH$ oder $CH_3.CH:CH.CH_2.COOH$.

Die erstere Säure dann, wenn Formel II richtig ist, eine der beiden anderen, wenn Formel I in Betracht gezogen werden muss, während aus der Säure mit dreifacher Bindung nur Aethylidenpropionsäure entstehen kann.

---

[1]) Die dritte, früher mit aufgeführte Formel kann als sehr unwahrscheinlich hier wegbleiben.

Die schon vor längerer Zeit angestellten Versuche haben aber ein ganz anderes Resultat ergeben; denn die durch Reduction erhaltene Säure C_4H_7COOH stimmte in jeder Hinsicht ganz mit der früher aus dem $\beta:\gamma$-Keton erhaltenen überein, welche wir für identisch mit der Propylidenessigsäure halten mussten; sie addirte wie diese mit Leichtigkeit Bromwasserstoff und die entstandene Bromvaleriansäure gab beim Kochen mit Wasser kein Valerolacton[1]).

Hieraus durften wir schliessen, dass weder Tetramethylencarbonsäure noch Aethylidenpropionsäure entstanden sei, erstere wird schwerlich Bromwasserstoff addiren und letztere hätte nach den Beobachtungen von Fittig und Fränkel[2]) Valerolacton geben müssen, auch Allylessigsäure konnte nicht vorliegen, da das Bibromid flüssig blieb. Auf Grund unserer Kenntnisse der ungesättigten Säuren mussten wir also zu dem Schluss kommen, dass das Reductionsproduct Propylidenessigsäure sei; an die Möglichkeit einer Umlagerung dachten wir damals nicht, obwohl wir die Reduction der aus $\beta:\gamma$-Keton entstehenden Säure in heisser alkalischer Lösung zu Ende geführt hatten.

Als aber Fittig[3]) darauf hinwies, dass ungesättigte $\beta:\gamma$-Säuren beim Kochen mit Natronlauge in $\alpha:\beta$-Säuren übergehen, haben wir die gesammten Reductionsversuche wiederholt und auch die Säure von Komnenos nochmals zum Vergleich dargestellt, diese Säure schien uns schon bei unseren ersten Versuchen nicht ganz einheitlich zu sein, wir vermutheten in ihr zwei geometrische Isomerien; wir haben daher eine Trennung resp. Reindarstellung mit Hülfe von Salzen versucht, anfangs mit dem Kalksalz, dann mit dem Baryumsalz und als während unserer Arbeit die Mittheilung von Ott[4]) erschien, genau nach dessen Angaben; die nicht krystallisirenden Antheile des Baryumsalzes liessen wir unberücksichtigt.

Diese Methode, welche sich gut bewährt, wurde auch zur Reinigung der aus den beiden Säuren C_4Cl_5COOH in der Kälte herge-

---

[1]) Die Reduction der Säure aus $\gamma:\gamma$-Keton verläuft leider viel weniger glatt, als die der Säure aus $\beta:\gamma$-Keton, trotz grosser Sorgfalt entstehen mancherlei Nebenproducte, welche in die Säure übergehen und dieser eigenthümliche Eigenschaften verleihen. Die mit Wasserdampf überdestillirte Säure wirkt stark reducirend, ebenso das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Kalksalz. Anfangs glaubten wir, dass diese Wirkungen der Säure zukämen, wir haben uns aber in der Folge davon überzeugt, dass sie nur von Beimengungen herrühren, welche in verschiedener Weise, z. B. durch häufiges Destilliren entfernt werden können (vergl. den experimentellen Theil).

[2]) Ann. d. Chem. 255, 27. [3]) Diese Berichte 24, 82.

[4]) Diese Berichte 24, 2600.

stellten Säuren C_4H_7COOH benutzt, wobei fast ausschliesslich gut krystallisirendee, in Alkohol unlösliches Baryumsalz erhalten wurde, sodass diese Säuren augenscheinlich ganz einheitlich [1]) sind.

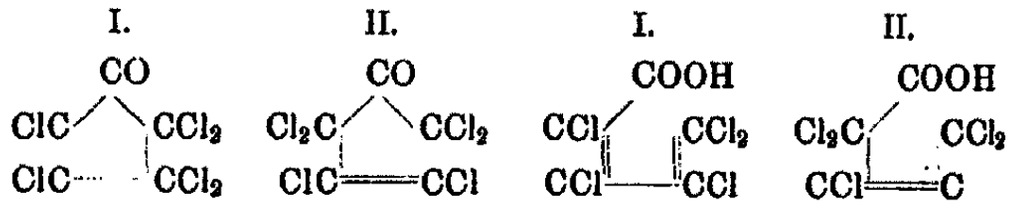
Verglichen wurden dann die freien Säuren, einige Salze und vor Allem die Löslichkeit der charakteristischen Baryumsalze.

Völlige Uebereinstimmung haben wir zwischen der Säure aus $\gamma:\gamma$-Keton (Schmp. 92°) und der Säure aus Malonsäure gefunden und es kann kein Zweifel mehr sein, dass hier identische Verbindungen vorliegen. Die Säure aus $\beta:\gamma$-Keton (Schmp. 32°) zeigte dagegen kleine Verschiedenheiten und das hat uns bis jetzt von einer Publication unserer Resultate abgehalten.

Durch die vor Kurzem erfolgte Veröffentlichung der Beobachtungen von Viefhaus [2]) gewinnt die Sache aber ein anderes Ansehen; die Säure, welche Ott und auch wir für Propylidenessigsäure gehalten haben, ist nach Viefhaus Aethylidenpropionsäure, die in dem amorphen Baryumsalz von Ott enthaltene dagegen Propylidenessigsäure.

Die Nutzanwendung dieser Beobachtuug für unsere Arbeiten ergab sich von selbst, wir mussten die beiden durch Reduction erhaltenen Säuren der Oxydation unterwerfen; waren sie unter sich, sowie mit der Säure von Ott aus dem krystallisirten Baryumsalz, also der Aethylidenpropionsäure, identisch, so mussten sie dieselben Oxydationsproducte liefern wie diese. Das ist in der That der Fall, aus beiden Säuren haben wir Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure erhalten. Die Identität der drei Säuren steht somit fest und es fragt sich nun, welche Schlussfolgerungen lassen sich daraus für die Ketone C_5Cl_6O und die Säuren C_4Cl_5COOH ziehen?

Wie wir glauben, erscheinen jetzt die von uns aufgestellten oder in Aussicht genommenen Constitutionsformeln als sehr wahrscheinlich:



Schmp. 31° Schmp. 92°.

Bei der Reduction der Säure I, also beim Uebergang in eine höhere Sättigungsstufe, findet eine Verschiebung der doppelten Bindung statt, wie dieses bereits mehrfach beobachtet worden ist.

---

[1]) Ihrer Darstellung zufolge können sie auch nicht Gemische geometrisch isomerer Säuren sein.

[2]) Diese Berichte 26, 215.

Die Säure verhält sich wie Muconsäure[1]), Cinnamenylacrylsäure oder Sorbinsäure[2]), bei welchen beim Hydriren ein Uebergang der Kette:

$CH:CH.CH:CH.COOH$ in $CH_2.CH:CH.CH_2.COOH$

stattfindet. Ob bei unserer Säure zuerst Hydrirung und dann Rücksubstitution eintritt oder ob die Reaction in umgekehrter Weise verläuft, ist gleichgültig[3]).

Die oben aufgeworfene Frage, ob die Säure $CCl_2:C:CCl.CCl_2.COOH$ in die isomere mit dreifacher Bindung übergeht, hat sich mit Sicherheit nicht entscheiden lassen. Eine Addition von Chlor und Brom gelang nicht, doch beweist dieses wenig, da die Säure zu leicht zersetzlich ist, um glatte Reaction zu erlauben. Aber auch das Spaltungsproduct C_4Cl_5H nahm kein Brom auf, woraus vielleicht auf Abwesenheit der dreifachen Bindung geschlossen werden darf; es könnte dann der Formel: $CCl_2:C:CCl.CCl_2H$ entsprechen.

Was die schon früher erwähnte Bildung kleiner Mengen der Säure $CCl_2:CCl.CCl:CCl.COOH$ aus $\gamma:\gamma$-Keton angeht, so muss dieselbe wohl auf eine Umlagerung zurückgeführt werden, sei es, dass das Keton selbst eine solche erfährt, sei es dass sie während des Austritts von Salzsäure aus der ohne Frage zuerst entstehenden Säure: $CCl_2H.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ erfolgt. Die einmal abge-

---

[1]) v. Bayer und Rupe, Ann. d. Chem. 256, 1.

[2]) Fittig, diese Berichte 24, 82.

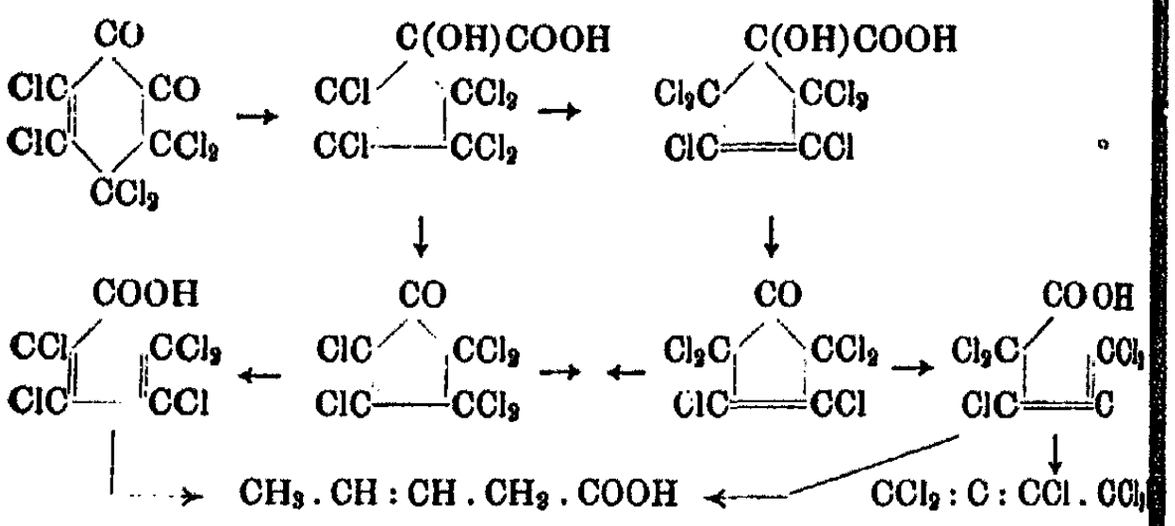
[3]) Auf die näheren Beziehungen zwischen der Muconsäure und Pentachlorpentolsäure haben wir schon vor längerer Zeit hingewiesen, auch die Möglichkeit ins Auge gefasst, dass sowohl ihr Reductionsproduct als auch die Säure aus Malonsäure Aethylidenpropionsäure sein können (diese Berichte 23, 818). Für unsere Versuche mussten damals aber die Beobachtungen von Fittig und Fränkel (Ann. d. Chem. 255, 27) maassgebend sein. Diese erhielten aus dem Reductionsproduct von Bernsteinsäure mit Acetaldehyd eine Säure C_4H_7COOH, welche sie als sicher verschieden von der Allylessigsäure erkannten; sie liess sich leicht und glatt in Valerolacton überführen und konnte daher nur Aethylidenpropionsäure sein. Unsere Säure giebt dagegen, wie wir gezeigt haben, kein Lacton (diese Berichte 24, 908).

Dass die Beobachtungen von Fittig und Fränkel nicht mit denen von Viefhaus und von uns in Uebereinstimmung stehen, bedarf keiner besonderen Auseinandersetzung; sollte die Säure von Fittig trotzdem, dass sie kein krystallisirendes Bibromid giebt, doch Allylessigsäure gewesen sein?

Zu untersuchen wäre jetzt noch das Verhalten der Säure aus dem amorphen Baryumsalz (Propylidenessigsäure nach Viefhaus), lässt sich diese mit Hülfe von Bromwasserstoff in ein Lacton überführen? Nach unseren Versuchen (diese Berichte 14, 908) mit der nur durch Destillation gereinigten Säure sollte man es eigentlich nicht erwarten, wir erhielten nur Spuren von Lacton.

schiedene Säure $CCl_2 : C : CCl . CCl_2 . COOH$, haben wir nicht in die isomere Säure umwandeln können.

Die folgende Zusammenstellung enthält die hier besprochenen Beziehungen und Uebergänge:



Nicht berücksichtigt ist in dieser Tabelle die Einwirkung von Ammoniak auf die beiden Ketone (vergl. oben und diese Berichte 23, 822 und 2220), sowie der Uebergang der $\beta : \gamma$-Oxysäure in $\gamma : \gamma$-Keton durch Oxydation mit unterbromiger Säure (diese Berichte 23, 2205) und in Perchlorindon, C_9Cl_6O, durch Kochen mit Wasser (Ann. d. Chem. 272, 243).

Bemerkenswerth ist, dass bei der Reduction der Säure C_4Cl_5COOH aus dem bei 92° schmelzenden Keton ein Nebenproduct in geringer Menge entsteht, eine Säure, welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Sie scheint der Formel C_4H_5COOH zu entsprechen, ihre Constitution aber ist nicht aufgeklärt worden; wir wissen nicht, ob die Säure eine dreifache oder zwei doppelte Bindungen enthält, auch konnte nicht festgestellt werden, unter welchen Bedingungen sie entsteht.

Als abgeschlossen betrachten wir die Arbeit hiermit nicht, es ist noch Verschiedenes, was der Aufklärung bedarf, so die Verbindung $C_{10}Cl_{10}H_2O_3$, welche bei der Oxydation der $\gamma : \gamma$-Oxysäure neben dem $\gamma : \gamma$ C_5Cl_6O entsteht, ferner der Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf die Ketone und der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Oxycyanid. Auch die homologen Verbindungen und deren schliessliche Ueberführung in Fettsäurederivate verdienen Interesse. Ueber letztere hoffen wir bald Mittheilung machen zu können.

Experimenteller Theil.

Pentachlorbutencarbonsäure, C_4Cl_5COOH, aus dem $\gamma:\gamma$-Keton C_5Cl_6O.

Reines bei 92° schmelzendes $\gamma:\gamma$-Keton, C_5Cl_6O, wird in fein zerriebenem Zustand mit zehnprocentiger Natronlauge, welche durch eine Kältemischung unter 0° abgekühlt ist, zum dünnen Brei angerührt und das Gemisch unter zeitweiligem Umrühren bei 0° stehen gelassen. Die Umwandlung beginnt bald, man kann sie unter dem Mikroskop sehr gut verfolgen; die Fragmente des Ketons verschwinden allmälig und feine, silberglänzende Schüppchen und Nädelchen des Natronsalzes der Säure treten an ihre Stelle. Die Reaction ist beendet, sobald eine Probe der gut durchgerührten Masse sich in Eiswasser klar auflöst.

Zur Abscheidung der Säure saugt man das Natronsalz rasch ab, wäscht es mit einer gesättigten unter 0° abgekühlten Sodalösung aus, löst in möglichst wenig Eiswasser und filtrirt in concentrirte Salzsäure, welche ausreichend Eisstücke enthält. Die Säure scheidet sich dann in kleinen schneeweissen Nädelchen ab, sie wird abfiltrirt, mit stark abgekühlter verdünnter Salzsäure ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

Die so dargestellte Säure bildet ein weisses, krystallinisches Pulver und schmilzt bei 97—98°; in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig ist sie leicht löslich, kann aber aus keinem dieser Lösungsmittel umkrystallisirt werden, da Zersetzung eintritt. Aus einem Gemisch von Aether und Benzin gelingt das Umkrystallisiren ebenfalls nicht, besser aus heissem, gut gereinigtem Benzin, doch tritt auch hier unter Umständen Zersetzung ein.

Die Analysen wurden mit der so erhaltenen Säure ausgeführt.

Analyse: Ber. für C_4Cl_5COOH.

Procente: C 22.20, H 0.37, Cl 65.59.

Gef. » » 21.79, » 0.50, » 65.15.

Charakteristisch ist das Verhalten der Säure gegen Wasser: in kaltem Wasser löst sie sich klar auf, bei gelindem Anwärmen färbt sich die klare Lösung milchig, es entweicht Kohlensäure und ein sehr charakteristischer Geruch macht sich bemerkbar.

Viel beständiger ist die Säure bei Gegenwart von Salzsäure; in verdünnter Salzsäure nur wenig löslich, schmilzt sie beim Erhitzen damit zunächst ohne Zersetzung, bei längerem Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit etwas und der charakteristische Geruch des Zersetzungsproductes ist wahrnehmbar.

Die Zersetzung der Säure beim Erhitzen mit Wasser verläuft nicht ganz einfach, es treten verschiedene Producte auf, doch wiegt die Verbindung C_4Cl_5H vor. (Vergl. unten.)

Natriumsalz der Säure. Mit etwas Soda verunreinigt erhält man das Salz auf die oben beschriebene Weise. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich; aus der Lösung in Aether kann es durch Petroleumäther ausgefällt werden und bildet dann silberglänzende Schüppchen.

Das so gereinigte und bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für C_4Cl_5COONa

Ber. Procente: Na 7.88,
Gef. » 7.55.

Die bei der Darstellung des Natriumsalzes (vergl. oben) erhaltene alkalische Lauge enthält die als Nebenproduct entstehende isomere Säure, gleichzeitig aber noch beträchtliche Mengen der oben beschriebenen. Um sie auf diese verarbeiten zu können, muss die Lauge sofort in stark abgekühlte verdünnte Salzsäure eingetragen werden; die Säure scheidet sich hierbei meist ölig ab, wird aber beim Stehen in der Kälte (unter 0°) bald krystallinisch. Man filtrirt, presst ab, und trägt nun in kalte Natronlauge ein, wobei sich das Natronsalz der Säure abscheidet, welches wie oben behandelt wird.

Die isomere Säure sammelt sich in der Mutterlauge an, ihre Menge ist gering, sie kann aber leicht rein erhalten werden, indem man die mit Salzsäure versetzte Lauge erhitzt, wodurch die noch vorhandene zweite Säure zersetzt wird. Man filtert, zieht mit Soda aus und fällt mit Salzsäure.

Nach dem Umkrystallisiren schmolz die Säure bei 127° und zeigte alle Eigenschaften der früher beschriebenen Säure C_4Cl_5COOH.

Tetrachlormonobrombutencarbonsäure $C_4Cl_4BrCOOH$ aus $\gamma:\gamma$-Keton C_5Cl_5BrO.

Zur Darstellung dieser Säure aus dem bei 102° schmelzenden $\gamma:\gamma$-Keton C_5Cl_4BrO verfährt man genau so wie bei der Darstellung der Pentachlorcarbonsäure.

Aus dem Natriumsalz abgeschieden und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen bildet die Säure weisse mikroskopische Prismen, welche nach dem Trocknen im Exsiccator bei 101—101½° schmelzen; die Schmelze erstarrte krystallinisch und schmolz alsdann bei 114°.

Die Analysen sind mit Substanz von verschiedener Darstellung ausgeführt, getrocknet wurde im Vacuum über Schwefelsäure.

Analyse: Ber. für $C_4Cl_4BrCOOH$.

C 19.06,	H 0.32,	Cl 45.06,	Br 25.40,
» 18.67, 18.99.	» 0.39, 0.38.	» 45.23, 44.90.	» 25.22, 25.47.

Die Säure gleicht durchaus der oben beschriebenen Pentachlorcarbonsäure, sie lässt sich indessen leichter umkrystallisiren; aus

heissem Benzin werden lange farblose Nadeln, aus Aether-Benzin compacte klare Körner erhalten; das Schmelzen dieser Krystalle fand bei 110° unter Blasenbildung statt, bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzin tritt Zersetzung ein.

Die wässerige Lösung der Säure trübt sich beim Erwärmen rasch unter Abscheidung eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oels, von charakteristischem Geruch; nach den bei der entsprechenden Chlorverbindung gemachten Erfahrungen muss hier die Verbindung C_4Cl_4BrH nach der Gleichung:

$$C_4Cl_4BrCOOH = C_4Cl_4BrH + CO_2$$

entstanden sein. Isolirt haben wir die Verbindung nicht.

Die Verarbeitung der alkalischen Lauge des ursprünglichen Natronsalzes kann in derselben Weise geschehen wie bei der Pentachlorsäure. Erhitzt man schliesslich den letzten Rest der Lauge, um die Säure zu zersetzen, so erhält man neben harzigen Producten und der flüchtigen, öligen Verbindung eine feste, gut krystallisirende, bromhaltige Säure, in welcher wir die Tetrachlorbrombutencarbonsäure, $C_4Cl_4BrCOOH$, der ersten Reihe vermutheten. Die Analyse liess aber erkennen, dass ein Gemisch dieser Säure mit der früher beschriebenen Säure C_4Cl_5COOH vorlag; wir fanden 55,37 pCt. Chlor und 12,48 pCt. Brom, was nahezu für ein Gemisch gleicher Moleküle der Säuren stimmt.

Der Schmelzpunkt dieses Gemisches lag bei 125—126°, der des Ammonsalzes bei 186°; aus heissem Benzin wurden ganz ähnliche Nadeln erhalten.

Pentachlorbutdien oder -butin, C_4Cl_5H.

Man löst die oben beschriebene Pentachlorbutencarbonsäure in Wasser, erwärmt die Lösung auf dem Wasserbade, solange noch Entwicklung von Kohlensäure stattfindet, und destillirt alsdann mit Wasserdampf. Das Pentachlorbuten geht als wasserhelles Oel rasch über, im Destillationsgefäss bleibt ein halbfester, zum Theil in kohlensaurem Natron löslicher Körper zurück; die Natur dieser Verbindungen haben wir nicht ermitteln können.

Um das Pentachlorbuten zu reinigen, wird das schwach sauer reagirende Destillat mit Soda alkalisch gemacht, das Oel mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen.

So gereinigt bildet das Pentachlorbuten ein farbloses Oel von charakteristischem, durchdringendem Geruch; bei 75—80 mm Druck siedet es bei 125°.

Die Analyse hat keine ganz befriedigenden Resultate ergeben, obgleich die Verbindung anscheinend rein war.

Analyse: Ber. für C_4Cl_5H.

Procente: C 21.21, H 0.44, Cl 78.35.

Gef. » » 21.68, » 0.46, » 77.41.

Die Verbindung ist sehr beständig, eine Entziehung von Chlorwasserstoff, welche wir in der Hoffnung versuchten, einen krystallisirbaren Körper zu erhalten, gelang nicht, eben so wenig eine Addition von Brom.

Was die Constitution dieser Verbindung, welche vielleicht in Beziehung zum Perchlormethylen von Ort [1]) steht, angeht, so wird ihr eine der beiden folgenden Formeln

$CCl_2 : C : CCl . CCl_2H$ $CCl_3 . C : C . CCl_2H$

zukommen.

Reduction der Säuren C_4Cl_5COOH und $C_4Cl_4BrCOOH$.

Bei unseren ersten Versuchen haben wir ausschliesslich die Säure C_4Cl_5COOH benutzt, später wurde auch die leichter darstellbare, brombaltige Säure angewendet, welche in Gestalt des frisch dargestellten Natriumsalzes zur Verwendung kam. Dieses wurde in 20 bis 25 Theile Wasser eingetragen, welches Eis und überschüssige Schwefelsäure enthielt, die Mischung durch ein Rührwerk in Bewegung gesetzt und nun abwechselnd 4procentiges Natriumamalgam und verdünnte Schwefelsäure zugefügt bis etwa doppelt soviel Natrium verbraucht worden war, als die Theorie verlangt. Die Flüssigkeit war nie alkalisch geworden und ihre Temperatur nicht über $+1^0$ gestiegen. Nun wurde die Reduction mit ebenso viel Natriumamalgam ohne Zusatz von Schwefelsäure fortgesetzt, eine Erwärmung der Flüssigkeit aber sorgfältig vermieden, dann mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destillirt, so lange noch Säure überging. Das saure Destillat wurde mit Soda neutralisirt und zur Trockne verdampft. Die Ausbeute an roher Säure, aus der angewandten Menge Soda berechnet, betrug 30—35 pCt. der möglichen [2]).

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. (2) 27, 213.

[2]) Bei unseren ersten Versuchen (diese Berichte 23, 821), wo wir nicht ganz so sorgfältig verfuhren, erhielten wir eine Säure, welche auf salpetersaures Silber und essigsaures Kupfer stark reducirend einwirkte und die fuchsinschweflige Säure röthete: diese Eigenschaften zeigte auch das wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Kalksalz, bei dessen Analyse annähernd die berechneten Werthe erhalten wurden. Die aus dem Kalksalz abgeschiedene und destillirte Säure ergab dagegen zu wenig Kohlenstoff (57.4 und 57.7 anstatt 60.0 pCt.), sie enthielt augenscheinlich einen sauerstoffreichen Körper, und dieser muss die Ursache des starken Reductionsvermögens sein. Durch Umkrystallisiren des Kalksalzes verminderte sich die reducirende Wirkung der Säure nicht, wohl aber durch Erwärmen mit Natronlauge. Alle Versuche, der fraglichen Substanz habhaft zu werden, schlugen fehl.

Aus dem Natriumsalz wurde die Säure durch überschüssige, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, abgehoben, der Rest mit Aether ausgezogen und nach dem Abdunsten des Aethers destillirt. Der Siedepunkt war von vornherein ein nahezu constanter, die Säure ging zwischen 192 und 194° über (kurzes Thermometer ganz im Dampf).

Die Analyse der einigemal destillirten Säure ergab:

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_2$.

Procente: C 60.00, H 8.00,

Gef. » » 59.66, 59 92, » 8.42, 8.15.

In den Eigenschaften stimmte die Säure gut mit der aus dem bei 32° schmelzenden Keton überein, auch die Salze zeigten grosse Aehnlichkeit. Das Silbersalz lässt keine Verschiedenheit erkennen; Proben verschiedener Darstellung ergaben 52.07, 52.19 und 52.23 Silber, während sich 52.15 berechnen. Das Kupfersalz zeigte insofern einen Unterschied, als der anfangs grüne Niederschlag bald blau wurde und dann bei 118—120° schmolz, die Abscheidung von Kupferoxydul trat aber auch bei 170—175° ein. Genau verglichen sind die Baryumsalze (siehe unten).

Verhalten gegen Bromwasserstoff. Wie wir früher gefunden haben, addirt die Säure C_4H_7COOH aus dem bei 32° schmelzenden Keton mit Leichtigkeit Bromwasserstoff, es entsteht eine Säure $C_4H_8BrCOOH$ und diese giebt beim Kochen mit Wasser nur Spuren von Valerolacton; es geht fast alles in eine bromfreie, in Wasser leicht lösliche Säure über. Ganz ebenso verhält sich die Säure von Komnenos und daraus haben wir geschlossen, dass beiden Säuren die Formel: $CH_3.CH_2.CH:CH.COOH$ zukommt, da nach den Versuchen von Fittig und Fränkel[2]) die aus Acetaldehyd und Bernsteinsäure darstellbare Säure, welche durch die Formel: $CH_3.CH:CH.CH_2.COOH$ ausgedrückt wird, unter denselben Bedingungen leicht und glatt in Valerolacton übergeht.

Die oben beschriebene Säure verbindet sich ebenfalls leicht mit Bromwasserstoff, wir haben sie zunächst mit rauchender Säure geschüttelt und dann noch Bromwasserstoff eingeleitet, wodurch vollständige Lösung stattfindet. Nach mehrtägigem Stehen wurde auf Eis gegossen, die ausfallende Säure abgehoben, mit Eis gewaschen und über Kalihydrat und Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, worauf sie ein fast farbloses, dickes, stark saures Oel bildete.

Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_5H_9BrO_2$.

Procente: C 33.15, H 4.99, Br 44.18.

Gef. » » 33.05, » 5.19, » 44.21.

---

[1]) Diese Berichte 24, 910. [2]) Ann. d. Chem. 255, 27.

Beim Kochen dieser Säure mit Wasser traten dieselben Erscheinungen ein, wie bei der früher untersuchten Säure, es entstand eine im Wasser leicht lösliche Säure neben Spuren eines indifferenten Oels, wahrscheinlich Valerolacton.

Vergleich der auf den angegebenen Wegen erhaltenen Säuren $C_5H_8O_2$.

Die oben mitgetheilten Versuche berechtigen zu dem Schluss, dass die aus den beiden isomeren Ketonen erhaltenen Säuren C_4H_7COOH identisch sind. Um aber nichts unversucht zu lassen, haben wir, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, die Baryumsalze in Bezug auf ihre Löslichkeit verglichen und endlich im Anschluss an die Versuche von Viefhaus auch die Oxydationsproducte der Säuren untersucht. Zu dem Vergleich der Baryumsalze haben wir auch das der Säure aus Propionaldehyd und Malonsäure herangezogen.

Bestimmung der Löslichkeit der Baryumsalze. Die Darstellung der Säuren geschah in angegebener Weise, durch mehrmaliges Destilliren wurden sie gereinigt, dann in die Baryumsalze übergeführt und diese nach der Methode von Ott[1]) umkrystallisirt.

Die aus Malonsäure dargestellte Säure ergab in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Ott zwei verschiedene Baryumsalze, ein in absolutem Alkohol unlösliches und ein leicht lösliches, welch letzteres wir nicht weiter beachtet haben. Aus den beiden anderen Säuren wurde dagegen nur das unlösliche Salz erhalten.

Eine Angabe von Ott und Viefhaus müssen wir aber berichtigen, nach welchen das in Alkohol unlösliche Salz in heissem Wasser weniger löslich sein soll, als in kaltem. Das ist nicht der Fall; wir haben bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung dieses Salzes andauernd in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, ohne dass Ausscheidung erfolgte, während umgekehrt bei 100° gesättigte Lösungen, welche von überschüssigem Salz abfiltirt waren, beim Erkalten unter Ausscheidung von Blättchen fast erstarrten.

Die zu der Löslichkeitsbestimmung dienenden Antheile der Baryumsalze sind wiederholt umkrystallisirt worden, sie wurden dann wochenlang unter häufigem Umschütteln mit Wasser in Berührung gelassen, dann einen halben Tag lang constant auf 12.5° gehalten, die Lösungen von ungelöstem Salz abfiltrirt, gewogene Mengen in einer Platinschale bei 100° zur Trockne verdampft und bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

I. Säure aus Propionaldehyd und Malonsäure
21.5908 g Lösung gaben 3.4080 g Rückstand.

---

[1]) Diese Berichte 24, 2600.

II. Säure aus Keton von 32° Schmelzpunkt
62.4250 g Lösung gaben 10.4950 g Rückstand.
III. Säure aus Keton von 92° Schmelzpunkt
21.9769 g Lösung gaben 8.4948 g Rückstand.
Hieraus ergeben sich die Verhältnisszahlen:

I.	II.	III.
100 : 15.8	100 : 16.8	100 : 15.9.

Bei Bestimmung II ist kein Fehler vorgekommen, wie sich aus Folgendem ergiebt: das Salz wurde in heissem Wasser gelöst, das beim Erkaltem sich Abscheidende abfiltrirt (I) und die Lösung mit etwas Alkohol gefällt (II). Aus beiden Fractionen wurden bei 12.5° gesättigte Lösungen dargestellt und diese wie oben untersucht.

I.	II.
14.081 g Lösung	9.58 g Lösung.
2.404 g Rückstand.	1.58 g Rückstand.
100 : 17.	100 : 16.5.

Die Differenz in der Löslichkeit ist nicht erheblich genug, um daraus auf Verschiedenheit der Säuren zu schliessen, auch spricht hiergegen ganz entschieden das gleiche Verhalten bei der Oxydation. Wahrscheinlich enthält die Säure II kleine, sehr schwer zu entfernende Verunreinigungen.

Oxydation der Säuren aus den beiden Ketonen mit übermangansaurem Kali. Wir haben zu diesem Versuche die sorgfältig gereinigten Baryumsalze der beiden Säuren angewendet. Je 5 g derselben wurden mit der nöthigen Menge Kaliumcarbonat zersetzt, das Baryumcarbonat abfiltrirt und nun genau so verfahren, wie es Viefhaus[1]) bei der Oxydation der aus Propionaldehyd und Malonsäure erhaltenen Säuren gethan hat. Die Oxydation vollzieht sich leicht, es entsteht aus beiden Säuren Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure. Die letztere wurde durch Destillation der stark angesäuerten Flüssigkeiten abgeschieden, in das Silbersalz übergeführt und dieses analysirt.

Das aus Säure II (vergl. oben) erhaltene Salz ergab: 64.45 pCt. Silber, das aus Säure III erhaltene 64.81 pCt. Silber, während sich 64.67 pCt. berechnen.

Diese Resultate lassen mit Sicherheit erkennen, dass wir aus beiden Ketonen ein und dieselbe Säure erhalten haben und dass diese identisch ist mit der Säure des schwerlöslichen Baryumsalzes, welches sich aus der Propylidenessigsäure von Komnenos darstellen lässt.

Auf Grund ihres Verhaltens bei der Oxydation darf diese Säure als Aethylidenpropionsäure, $CH_3 . CH : CH . CH_2 . COOH$ angesprochen werden, doch steht diese Folgerung nicht im Einklang mit anderweitigen Beobachtungen, worauf schon oben hingewiesen wurde.

[1]) Diese Berichte 26, 915.

404. Victor Meyer: Hrn. C. Willgerodt zur Antwort.

(Eingegangen am 5. August.)

Die Polemik, welche Herr Willgerodt[1]) im letzten Hefte unserer Zeitschrift gegen mich richtet, bedarf nur bezüglich des Neuen, das sie enthält, einer besonderen Widerlegung von meiner Seite. Seine älteren falschen Angaben, auf welche er ausführlich wieder zurückkommt, kann ich diesmal kurz berühren, da die zahlreichen experimentellen Fehler, welche ich[2]) ihm leider nachweisen musste und welche er jetzt auf dialectischem Wege aus der Welt zu schaffen sucht, kurz vorher von ihm selbst[3]) in allen Stücken erkannt und genau in Uebereinstimmung mit meiner Kritik berichtigt worden waren. An der letzteren habe ich kein Wort zu ändern oder zurückzunehmen. Jeder Chemiker giebt ohne Weiteres zu:

1. Dass es ein grober analytischer Fehler ist, einen Körper, welcher, um aus Jodkalium Jod frei zu machen, Aetzkali erzeugen muss, jodometrisch mittels Jodkaliumlösung titriren zu wollen und dabei das Ansäuern derselben mit Essigsäure oder einer anderen Säure zu versäumen. — Die Untersuchung des Jodosobenzols mit nicht angesäuerter Jodkaliumlösung (bei welcher Willgerodt selbstredend viel zu wenig Jod finden musste) hat gar kein wissenschaftliches Interesse, da es hierbei durchaus von äusseren Umständen abhängt, in welchem Umfange die Versuchsergebnisse durch den störenden Einfluss des gebildeten Aetzkalis getrübt werden. Willgerodt erhielt hierbei ungefähr die Hälfte der berechneten Jodmenge; ich bekam bei einer Wiederholung seines Versuches bei weitem weniger. Beide Ergebnisse sind natürlich rein zufällige und sagen über die wirkliche Reaction des Jodosobenzols gegen Jodkalium, d. h. über sein Verhalten zu demselben unter vernünftigen Versuchsbedingungen, gar nichts aus.

2. Dass es unrichtig ist, eine mit Essigsäure angesäuerte Jodkaliumlösung als Jodwasserstoffsäure zu bezeichnen. Versetzt man Jodkaliumlösung nur mit einem Zehntel der äquivalenten Menge Essigsäure, so ist der Geruch der letzteren selbst nach tagelangem Stehen im verschlossenen Gefässe noch deutlich erkennbar — ein Beweis, dass nicht essigsaures Kalium und Jodwasserstoff gebildet sind. — Bekanntlich ist der Zusatz von Essigsäure bei Jodkalium-Jodtitrirungen immer dann nöthig, wenn bei der Reaction Aetzkali frei gemacht wird, welches natürlich durch eine Säure abgestumpft werden muss. Der Vergleich des Phenyljodidchlorides mit dem Jodosobenzol in Bezug auf das Verhalten bei der Jodtitrirung hat daher keinen Sinn. Es ist selbstverständlich, dass beim ersteren der Essigsäurezusatz ganz ohne Zweck sein würde, da bei seiner Einwirkung auf Jodkalium kein Alkali gebildet werden kann.

3. Dass es ein grober Fehler ist, eine Reaction durch Oxydation mittels des Sauerstoffs der Luft zu erklären, wenn dieselbe in einer sauerstofffreien Atmosphäre genau ebenso verläuft wie an der Luft, und wenn sie nicht mit

---

[1]) Diese Berichte 26, 1802.
[2]) Diese Berichte 26, 1354.
[3]) Diese Berichte 26, 1307.

einer Gewichtszunahme, sondern einer Gewichtsabnahme von mehr als 50 pCt. verbunden ist. — Seltsamerweise fühlt sich Willgerodt dadurch beschwert, dass ich seine bezüglichen Angaben berichtigt habe, während der Irrthum ihm selbst »im Verlauf seiner Arbeiten nicht entgehen konnte.« Dabei verschweigt er, dass er diesen groben Fehler zweimal nach einander publicirt hat, einmal in seiner ersten Arbeit[1]), dann 2½ Monate später in einer weiteren Abhandlung[2]), in welcher er seine falsche Angabe noch besonders bestätigt!

4. Jedermann weiss, dass man eine in Wasser unlösliche Masse, um sie durch wässrige Lösungen zu zersetzen, umzurühren und dass man die etwa entstandenen Klumpen zu verreiben hat. Auf diese ganz selbstverständliche Art beseitigte ich die von Willgerodt beschriebenen Schwierigkeiten bei der Darstellung des Jodosobenzols, auf welche er selbst in so drastischer Weise hingewiesen hat[3]) und welche er jetzt plötzlich als nie von ihm empfunden hinstellt. — Dies zur Erledigung seines Protestes gegen meine »Verbesserung« seiner Methode.

5. Dass es unrichtig ist, für Jodoso- und Jodobenzol besondere, von einander verschiedene Explosionstemperaturen anzugeben [210°[4]) und 236 bis 237°[5])], wenn thatsächlich das Jodosobenzol schon bei ca. 100° in Jodobenzol übergegangen ist. — Das direct erhitzte Jodosobenzol ist eben rohes — das sonst verwandte Jodobenzol gereinigtes Jodobenzol.

So viel von den alten Fehlern der Willgerodt'schen Arbeit. Ich wende mich nun zu der neuen Behauptung in seiner Polemik, welche nicht minder falsch ist, als die älteren:

Ich habe seiner Zeit angegeben[6]), dass der Schmelzpunkt für die Jodosobenzoësäure — welche sich beim Schmelzen total zersetzt — nicht charakteristisch sei, da ich denselben anfangs bei 209 und 211°, dann bei 226°, 233°, 244° beobachtet habe, während die Säure stets die gleichen chemischen Eigenschaften besitzt.

Willgerodt behauptet nun, die hochschmelzende Form der Säure sei ein unreines, höher oxydirtes Product, indem die Jodososäure durch das Umkrystallisiren oder die sonst in Betracht kommenden Operationen zum Theil in Jodobenzoësäure übergegangen sei. Diese unüberlegte Behauptung hätte er sich leicht ersparen können, wenn er meine Versuche wiederholt oder mich um Uebersendung von Präparaten der Jodoso- und Jodobenzoësäure gebeten hätte. Beide Säuren sind so völlig von einander verschieden, dass sie gar nicht verwechselt werden können. Während die Jodobenzoësäure schwere Krystallkörner bildet, stark sauer reagirt und schmeckt und beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen mit lautem Knall explodirt, bildet die Jodosobenzoësäure leichte, silberglänzende Blättchen, besitzt in Bezug auf Acidität ungefähr Phenolcharakter, ist ohne sauren Geschmack und zer-

---

[1]) Diese Berichte 25, 3500.
[2]) Diese Berichte 26, 358.
[3]) Diese Berichte 25, 3496.
[4]) Diese Berichte 25, 3497.
[5]) Diese Berichte 26, 358.
[6]) Diese Berichte 26, 1731.

setzt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen ohne jedes Geräusch. Die bei 244° schmelzende Jodososäure, welche Hr. Willgerodt, ohne sie je geprüft zu haben, für unreine Jodosäure hält, ist aber die reinste, bisher erhaltene Jodososäure, wie nicht nur deren Eigenschaften, sondern auch ihre Analyse ergiebt. Sie ist in Aether fast unlöslich, zersetzt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen ohne Geräusch und ergiebt bei der Titrirung:

Analyse: Ber. für Jodosobenzoësäure.
Procente: Activer Sauerstoff 6.06.
Gef. » » » 6.07.

Dies analytische Ergebniss ist für ihre Reinheit beweisend. Wäre sie etwa ein Gemisch von Jodbenzoësäure und Jodobenzoësäure, so müsste sie die erstere an Aether abgeben, während sie sich thatsächlich als frei von ätherlöslichen Beimengungen erweist.

Wie wenig Verständniss Willgerodt für das chemische Verhalten der vorliegenden Körpergruppe besitzt, zeigt besonders deutlich die folgende, kaum glaubliche Stelle in seiner Polemik:

»Es ist indessen meine Ueberzeugung, dass wenn V. Meyer seine bei 231 und 233° sich zersetzenden Jodosobenzoësäuren ein oder mehrere Male aus Eisessig umkrystallisirt, dass sie alsdann gegen 235° mit starkem Knall explodiren werden; es ist meine Ueberzeugung, dass dieselben also bereits unreine Jodobenzoësäuren sind.«

Hier ist jeder Satz eine Unrichtigkeit. Ich habe Jodosobenzoësäure — welche aus Eisessig schlecht krystallisirt und welche ich früher immer aus ihrem besten Krystallisationsmittel, siedendem Wasser, umkrystallisirt hatte — nunmehr dreimal hinter einander aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. Sie lieferte dabei keine Jodosäure und ergab bei der Analyse:

Ber. für Jodosobenzoësäure:
Procente: activer Sauerstoff 6.06.
Gef. » » » 6.08.

Zum Ueberfluss habe ich reine Jodososäure 2 Stunden mit Eisessig am Rückflusskühler gekocht und sie dann titrirt. Sie ergab:

Analyse: Ber. Procente: activer Sauerstoff: 6.06.
Gef. » » » 6.09.

Da Jodosobenzoësäure beim andauernden Kochen und Eindampfen mit Eisessig etwas des von Hartmann und mir beschriebenen Anhydrides liefert, so muss die mit Eisessig erhitzte Säure vor der Titrirung durch Lösen in Alkali und Wiederabscheiden gereinigt werden. Die sorgfältige Untersuchung der Mutterlauge ergab keine Spur Jodobenzoësäure.

Dies ist das Neue in der Polemik Willgerodt's. Leider bin ich gezwungen, der vorstehenden Zurückweisung derselben noch eine Bemerkung anderer Art hinzuzufügen:

Das Gebiet der Jodosoverbindungen ist von Wachter und mir[1]) durch Auffindung der Jodosobenzoësäure entdeckt, und ich behielt mir in meiner ersten Publication die Ausarbeitung desselben nach allen Richtungen ausdrücklich vor. Erst auf die briefliche Bitte des Hrn. Willgerodt, ihm die Versuche zur Gewinnung des Jodosobenzols abzutreten, sah ich mich veranlasst, auf die Bearbeitung eines Theils dieses Gebietes vorläufig zu verzichten. Willgerodt ist zu seinen jetzigen Untersuchungen ausschliesslich durch die Abhandlung von Wachter und mir angeregt worden.[2]) Von der Goldgrube, welche er in den Jodidchloriden schon seit vielen Jahren in den Händen hielt, hatte er keine Ahnung; auf den nahe liegenden Gedanken, seine Chloride mit Natronlauge zu verreiben oder zu schütteln, ist er erst verfallen, nachdem Wachter und ich die Existenz eines aromatischen Jodosokörpers kennen gelehrt hatten, während er 6 Jahre früher[3]) nur angab:

»Uebergiesst man das Phenyljodidchlorid mit wässerigen Lösungen von Ammoniak, Kalium- oder Natriumhydroxyd, so wirken die Körper so langsam auf einander ein, dass das Wasser verdunsten kann und dabei der grösste Theil des Jodidchlorids unverändert bleibt.«

Wenn ich ohne Weiteres auf Willgerodt's briefliches Ersuchen einging, so lag hierin gewiss ein collegiales, für mich übrigens selbstverständliches Entgegenkommen von meiner Seite. Dies hat mir Willgerodt nicht nur durch ein unangemessenes persönliches Verhalten, sondern noch besonders dadurch gelohnt, dass er eine Reihe unfertiger und oberflächlicher Beobachtungen über das Jodoso- und Jodobenzol in überhasteter Weise zur Publication brachte, welche ein völlig falsches Bild des von mir aufgefundenen Gebietes entwarfen und mich daher zu einer eingehenden experimentellen Berichtigung zwangen. Diese haben Askenasy und ich[4]), wie Jedermann zugeben wird, in einer durchaus freundlichen und mehr als schonenden Form gegeben, indem wir zwar die unrichtigen Angaben Willgerodt's, ohne ein tadelndes Wort, berichtigten, im Uebrigen aber seine Verdienste bei jedem sich bietenden Anlasse mit besonderem Nachdrucke anerkannten[5]). Wie wenig gerechtfertigt diese schonende Behandlung war, hat Willgerodt jetzt freilich zur Genüge dargethan. Von nun ab werde ich schlechtweg gemäss dem mir zustehenden Rechte handeln, d. h. ich werde das gesammte, von mir erschlossene Gebiet, soweit es der Verlauf meiner Arbeiten irgend wünschbar machen wird, ohne Einschränkung oder Rücksichtnahme auf Will-

---

[1]) Diese Berichte 25, 2632. [2]) Diese Berichte 25, 3502.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 1886, 33, 157. [4]) Diese Berichte 26, 1354.
[5]) Diese Berichte 26, 1357 u. 1360.

gerodt behandeln.[1]) Wenn dieser seinerseits bezüglich der Jodoso- und Jodosäuren dasselbe Verhalten beobachten will, so habe ich hiergegen nichts einzuwenden. Nur möchte ich ihn dann bitten, diese Verbindungen etwas sorgfältiger zu studiren als er es mit den carboxylfreien gethan hat, um mir dadurch zeitraubende und unliebsame Berichtigungen zu ersparen.

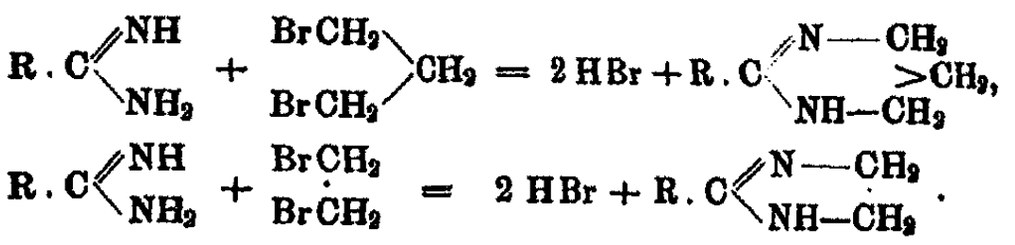
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

405. A. Pinner: Ueber sauerstofffreie Pyrimidine.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Schon vor mehreren Jahren habe ich versucht, aus den Amidinen sauerstofffreie Pyrimidine darzustellen, indem ich Trimethylenbromid und Aethylenbromid auf freies Benzamidin einwirken liess. Hierbei sollten hydrirte Pyrimidine und fünfgliederig-ringförmige, zwei Stickstoffatome enthaltende Verbindungen nach den Gleichungen entstehen:



$$R.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}BrCH_2\\ BrCH_2\end{matrix}\!\!\rangle CH_2 = 2\,HBr + R.C\begin{matrix}\diagup N-CH_2\\ \diagdown NH-CH_2\end{matrix}\!\!\rangle CH_2,$$

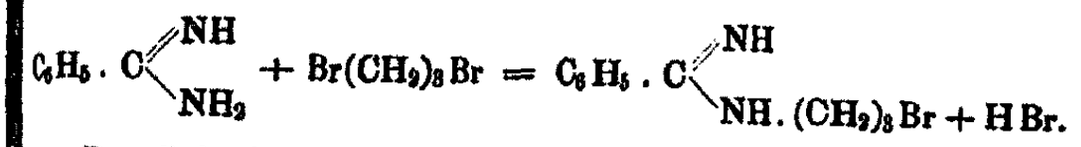
$$R.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}BrCH_2\\ BrCH_2\end{matrix} = 2\,HBr + R.C\begin{matrix}\diagup N-CH_2\\ \diagdown NH-CH_2\end{matrix}.$$

Es wurde bei der leichten Zersetzlichkeit der freien Amidine namentlich bei Gegenwart von Alkalien Benzamidin aus dem salzsauren Salz in Freiheit gesetzt, in einem Gemisch von Alkohol und Aether gelöst und so von der Lauge getrennt, und mit den Bromiden bei ca. 30—40° mehrere Wochen stehen gelassen. Da hierbei sehr reichlich Benzamid sich bildete, wurde das nach dem Verdunsten des Alkoholäthers schliesslich zu einer Krystallmasse erstarrte Reactions-

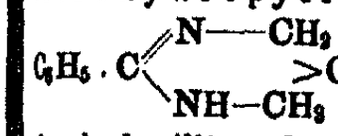
---

[1]) Zunächst habe ich einige Versuche über Jodosobenzol, dessen Studium bislang so sehr vernachlässigt worden ist, angestellt. Jodosobenzol sowie Jodobenzol lassen sich leicht in eine jodhaltige, organische, stickstofffreie Base überführen, welche aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod frei macht, in Wasser löslich ist und stark alkalisch reagirt. Aus ihren Haloïdsalzen wird sie durch feuchtes Silberoxyd in Freiheit gesetzt. Ihre Salze sind denen des Bleis, noch mehr aber denen des Thalliums sehr ähnlich; das Sulfat ist löslich, die Haloïdsalze sind Niederschläge, welche ganz wie die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Bleis und Thalliums aussehen. Kaliumbichromat erzeugt einen feurig orangefarbenen Niederschlag. Ein aus dem Sulfat mittels Salpetersäure erhaltenes Nitrat ist ziemlich löslich und krystallisirt gut; seine Lösung wirkt auf Frösche als ein heftiges Gift. Eine eingehende Untersuchung dieser interessanten Base ist im Gange.

product wiederholt in verdünnter Salzsäure gelöst und die filtrirte Lösung mit Alkali gefällt, um das Benzamid zu entfernen. Die in Aether aufgenommene freie Base erstarrte nach Verjagung des Aethers bei langem Stehen zu einer öldurchtränkten Masse. Die Krystalle zeigten sich stark bromhaltig, sodass sie als hauptsächlich aus Brompropylbenzamidin bestehend, die oben erwähnte Umsetzung nur zur Hälfte erlitten haben konnten:



Das Oel aber war der Hauptsache nach thatsächlich Phenyltetrahydropyrimidin oder Trimethylenbenzamidin,



Es wurde zuerst bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt, da es aber hierbei nur unter starker Zersetzung bei 290—300° überging, wurde bei einem zweiten Versuch die Destillation im Vacuum, bei 100 mm Druck, ausgeführt. Aber auch hierbei erfolgt die Destillation nur unter Zersetzung (bei 220°), denn das Destillat riecht stark nach Ammoniak. Da sowohl die Base als auch ihre einfachen Salze nicht zum Krystallisiren zu bringen waren, vielmehr dicke, farblose Syrupe darstellten, so wurde das Platinsalz zur Analyse bereitet. Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base in gelben, spitzen Prismen aus, welche sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser sich lösen, daraus in prachtvollen langen Prismen krystallisiren und bei 215° unter völliger Zersetzung schmelzen.

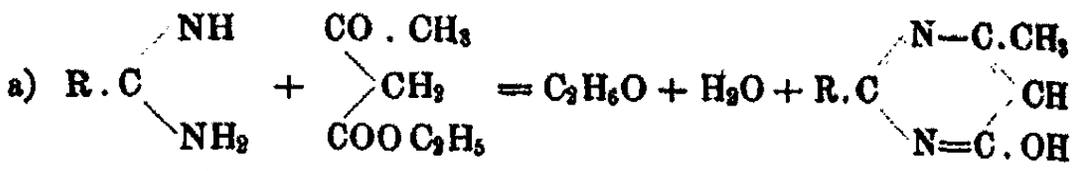
Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{12}N_2 . HCl)_2PtCl_4$.

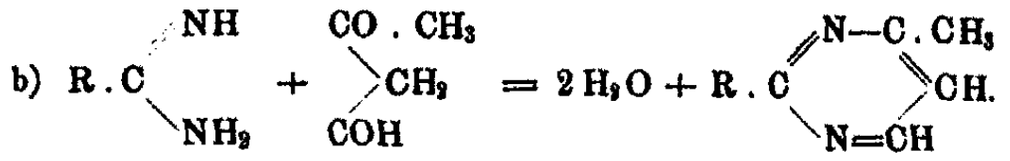
Procente: C 32.92, H 3.56, Pt 26.61.

Gef. » » 33.09, » 3.91, » 26.14, 26.00, 27.01.

Die bei den in gleicher Weise ausgeführten Versuchen mit Aethylenbromid gewonnenen Producte sollen später gelegentlich beschrieben werden.

Da die Ausbeuten bei dieser Reaction viel zu wünschen übrig liessen, habe ich damals die Untersuchung abgebrochen. Vor Kurzem aber habe ich wieder eine Reihe von Versuchen unternommen, um auf anderem Wege zu sauerstofffreien Pyrimidinen zu gelangen. Zunächst schien es von vornherein so gut wie sicher, dass, da aus Acetessigester und Amidinen in höchst einfacher und glatter Reaction die Oxypyrimidine sich bilden, das als Aldehyd der Acetessigsäure aufzufassende Formylaceton noch leichter mit Amidinen zu den gewünschten sauerstofffreien Pyrimidinen sich würde umsetzen können:

a) 

b) 

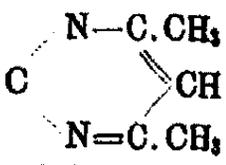
Allein es war mir bisher nicht möglich, diese Umsetzung zu verwirklichen. Es wurde nach der Vorschrift von Claisen[1]) Formylacetonnatrium dargestellt und entweder direct oder nach Ueberführung in das Kupfersalz und Wiederumwandlung des letzteren in das Natriumsalz mit salzsaurem Benzamidin zusammen stehen gelassen. Es trat erst nach langer Zeit geringe Ausscheidung von Krystallen ein, die aber als zum Theil aus Benzamid, zum Theil aus glycolsaurem Benzamidin bestehend sich zeigten. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in bei 212° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche ziemlich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether sich lösen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 . C(NH)NH_2 . C_2H_4O_3$.

Procente: C 55.10, H 6.12, N 14.29.

Gef. » » 54.70, 54.16, » 6.26, 6.21, » 13.84, 13.87.

Die Lösung des Salzes, mit Goldchlorid versetzt, gab das Golddoppelsalz des Benzamidins in langen gelben, bei 220° schmelzenden Nadeln, welches 42.73 pCt. anstatt der berechneten 42.70 pCt. Gold ergab und sich mit dem aus Benzamidin direct dargestellten Golddoppelsalz identisch erwies.

Da also Formylaceton ein negatives Resultat lieferte, wurde Acetylaceton und zwar mit besserem Erfolge auf Amidin einwirken gelassen und hierbei Pyrimidine der Zusammensetzung  erhalten. Es sei jedoch gleich vorausgeschickt, dass bei den aliphatischen Amidinen ölige Substanzen entstehen, welche bisher noch nicht näher untersucht worden sind. Dagegen scheiden sich bei Anwendung aromatischer Amidine die gewonnenen Pyrimidine in schönen Krystallen aus.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das betreffende salzsaure Amidin in wenig Wasser gelöst, mit 2 Mol. einer 30proc. Kaliumcarbonatlösung und dann mit der berechneten Menge Acetylaceton versetzt und stehen gelassen wurde. Es schied sich nach mehr oder minder kurzer Zeit das Pyrimidin aus und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die hier beschriebenen Pyrimidine sind kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und in Säuren löslich. Sie destilliren ohne jegliche Zersetzung bei hoher Temperatur.

[1]) Claisen und Stylos, diese Berichte 21, 1144.

Phenyldimethylpyrimidin, $C_6H_5 . C$(N—C . CH_3; CH; N=C . CH_3),
bildet lange, bei 83° schmelzende Nadeln, welche bei 276° destilliren.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$.

Procente: C 78.26, H 6.52, N 15.21.
Gef. » » 77.99, » 6.74, » 15.31.

***p*-Tolyldimethylpyrimidin,** $CH_3 . C_6H_4 . C$(N—C . CH_3; CH; N=C . CH_3),
scheidet sich sehr schnell aus und bildet lange, seidenglänzende, bei 128° schmelzende Nadeln. Es siedet bei 294°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

Procente: N 14.14.
Gef. » » 14.13, 13.74.

Benzyldimethylpyrimidin, $C_6H_5 . CH_2 . C$(N—C . CH_3; CH; N=C . CH_3),
isomer der Tolylverbindung, bildet lange, bei 80° schmelzende Nadeln, welche bei 274° sieden.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

Procente: N 14.14.
Gef. » » 13.95.

***β*-Naphtyldimethylpyrimidin,** $C_{10}H_7 . C$(N—C . CH_3; CH; N=C . CH_3),
bildet farblose, bei 116—117° schmelzende Nadeln, welche weit oberhalb 360° ohne jede Zersetzung sieden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$.

Procente: N 12.34.
Gef. » » 11.96.

Furyldimethylpyrimidin, $C_4H_3O . C$(N—C . CH_3; CH; N=C . CH_3),
scheidet sich zunächst als Oel aus, welches innerhalb einiger Tage erstarrt. Es gleicht völlig der Phenylverbindung, schmilzt bei 54° und siedet bei 263°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$.

Procente: N 16.08.
Gef. » » 15.86.

Bei diesen Versuchen, welche später fortgesetzt werden sollen, hat mir Hr. N. Caro dankenswerthe Hülfe geleistet.

406. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor nahezu 10 Jahren habe ich die Einwirkung von Phenylhydrazin auf einige Imidoäther studirt und nachgewiesen[1]), dass hierbei entweder ein Mol. Phenylhydrazin oder deren zwei mit einem Mol. des Imidoäthers in Reaction treten nach der Gleichung:

1. $R.C\begin{matrix}\diagup\!\!=NH\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5N_2H_3 = R.C\begin{matrix}\diagup\!\!=NH\\ \diagdown NH.NH.C_6H_5\end{matrix} + C_2H_6O.$

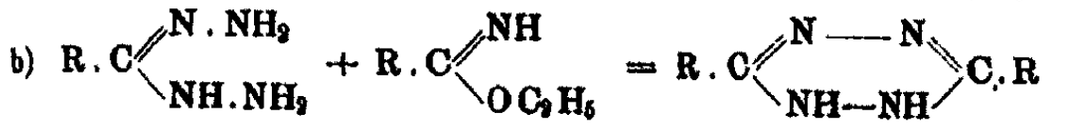
2. $R.C\begin{matrix}\diagup\!\!=NH\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + 2\,C_6H_5N_2H_3 = R.C\begin{matrix}\diagup\!\!=N.NHC_6H_5\\ \diagdown NH.NHC_6H_5\end{matrix} + C_2H_6O + NH_3.$

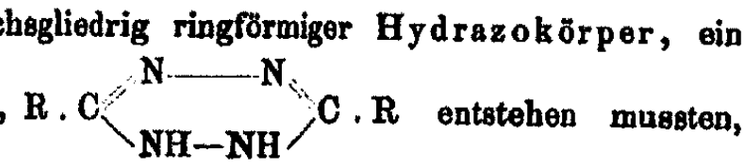
Ich habe damals die Reaction nicht weiter verfolgt, weil die entstehenden Producte wegen starker Verharzung und leichter Oxydation nur mit grossen Verlusten und sehr schwer in analysirbaren Zustand versetzt werden konnten. Da aber inzwischen das Hydrazin selbst nicht nur durch die klassischen Untersuchungen von Curtius entdeckt, sondern durch die nicht minder meisterhaften von Thiele ein bequem zu beschaffender Handelsartikel geworden ist, so habe ich diese Reaction wieder zu studiren begonnen, weil das Hydrazin gegenüber dem Phenylhydrazin noch einen besonderen Vorzug haben musste. Denn bei der Einwirkung von Hydrazin konnten nicht nur die den oben angeführten entsprechenden Verbindungen:

1) $R.C\begin{matrix}\diagup\!\!=NH\\ \diagdown NH.NH_2\end{matrix}$ und $R.C\begin{matrix}\diagup\!\!=N.NH_2\\ \diagdown NH.NH_2\end{matrix}$ entstehen, sondern es war von vornherein in hohem Maasse wahrscheinlich, dass die Verbindungen $R.C\begin{matrix}\diagup\!\!=NH\\ \diagdown NH.NH_2\end{matrix}$ ein Mol. Ammoniak abspalten und sich in $R.C\begin{matrix}\diagup\!\!=N\\ \diagdown NH\end{matrix}$ verwandeln würden, namentlich aber, dass sowohl die Verbindungen $R.C\begin{matrix}\diagup\!\!=NH\\ \diagdown NH.NH_2\end{matrix}$ bezw. deren tautomere $R.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown\!\!=N.NH_2\end{matrix}$, als auch die Verbindungen $R.C\begin{matrix}\diagup\!\!=N.NH_2\\ \diagdown NH.NH_2\end{matrix}$ auf ein zweites Mol. Imidoäther einwirken würden nach den Gleichungen:

[1]) Diese Berichte 17, 182, 2002.

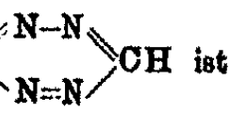
a) 

b) 

so dass entweder ein eigenthümliches Iminonitril  oder ein Hydrazidin,  bezw. , oder endlich ein sechsgliedrig ringförmiger Hydrazokörper, ein Dihydrotetrazin[1]),  entstehen mussten, wenn wir von weiteren Möglichkeiten für den Augenblick absehen. Aber es war ferner noch wahrscheinlich, dass die eine oder die andere der Hydrazoverbindungen leicht der Oxydation unterliegen würde, wie auch die aus Phenylhydrazin und Imidoäthern entstehenden Hydrazidine schon durch den Luftsauerstoff sich färben und in Azidine übergehen[2]).

Die Einwirkung des Hydrazins scheint auf alle Imidoäther mit gleicher Leichtigkeit zu erfolgen, etwas genauer studirt ist aber bis jetzt nur die auf Benzimidoäther. Denn es entstehen noch mehr Producte hierbei, als vermuthet werden konnte. Die Reaction verläuft bei gewöhnlicher Temperatur in verhältnissmässig kurzer Zeit. Der Sicherheit halber wurde das Gemisch der Substanzen meist 6—8 Tage stehen gelassen.

---

[1]) Der Name Tetrazin für die Grundverbindung  ist nicht richtig gebildet, allein er ist kurz, kann augenblicklich kaum zu Verwechslungen führen, und da ich keinen besseren vorzuschlagen habe, mag er vorläufig bis zur Feststellung der Nomenclatur der ringförmigen Gebilde seitens der internationalen Commission beibehalten werden.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass sechsgliedrige ringförmig gebundene Substanzen mit vier Stickstoffatomen im Ringe bereits von von Pechmann als Osotetrazone beschrieben worden sind von der Zusammensetzung $R.C:N.NC_6H_5$ / $R.C:N.NC_6H_5$, also mit vier unter einander gebundenen Stickstoffatomen (vergl. diese Berichte 21, 2753).

[2]) Vergl. Pinner, Imidoäther S. 205 u. f.

Aus dem Benzimidoäther wurden isolirt:

1. Eine $C_{14}H_{14}N_4$ zusammengesetzte, bei 202° schmelzende Substanz, welche entweder $C_6H_5 . C\begin{matrix}=NH\\-NH-\end{matrix}\begin{matrix}HN=\\-NH\end{matrix}C . C_6H_5$ oder wahrscheinlicher $C_6H_5 . C\begin{matrix}=NH_2\\=N-\end{matrix}\begin{matrix}H_2N\\-N=\end{matrix}C . C_6H_5$ constituirt ist, stark basische Eigenschaften besitzt und in gelblichen Blättchen krystallisirt. Sie ist wohl nicht als Hydrazoverbindung mit der Gruppe . NH . NH . aufzufassen, denn sie wird durch Oxydationsmittel (Fe_2Cl_6, Bromwasser) nicht zur Azoverbindung oxydirt.

2. Das Diphenyldihydrotetrazin, $C_6H_5 . C\begin{matrix}=N-\\-NH-\end{matrix}\begin{matrix}-N=\\-NH\end{matrix}C . C_6H_5$, welches sehr schwach basische Eigenschaften besitzt, daher nur in etwas concentrirterer, sehr wenig in verdünnter Salzsäure sich löst, in feuchtem Zustande, namentlich in Lösung, an der Luft allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen sich oxydirt, sofort aber durch alle Oxydationsmittel in das Tetrazin übergeht.

3. Das Diphenyltetrazin, $C_6H_5 . C\begin{matrix}=N-\\=N-\end{matrix}\begin{matrix}-N=\\-N=\end{matrix}C . C_6H_5$. Es entsteht schon bei der Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoäther, wenn nicht die Luft sorgfältig ausgeschlossen wird. Es zeichnet sich durch seine schöne blaustichig-rothe Farbe aus, besitzt durchaus keine basischen Eigenschaften mehr und ist neben seiner Hydrazoverbindung das Hauptproduct der Reaction.

4. Eine dem Diphenyldihydrotetrazin gleich zusammengesetzte Substanz, welche sich von derselben sowohl durch die Krystallform (sie bildet Blättchen, während die andere Verbindung lange feine leicht verfilzende Nadeln bildet) durch ihre rein weisse Farbe, durch ihre Eigenschaft sich nicht zu oxydiren und durch ihre grössere Basicität unterscheidet. Sie schmilzt unverändert bei 258°, während das Dihydrotetrazin bei 160° roth wird und in das Tetrazin übergeht. Sie ist jedenfalls das Iminonitril, $C_6H_5 . C\begin{matrix}=N\\-NH-\end{matrix}$, doch muss noch ihre Moleculargrösse ermittelt werden.

5. Eine Verbindung von der eigenthümlichen Zusammensetzung $C_{21}H_{21}N_5O$. Diese Verbindung ist bei verschiedenen Darstellungen in nicht zu kleiner Menge erhalten und wiederholt analysirt worden. Sie hat vielleicht die Constitution $C_6H_5 . CO . N\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-NH$
$C_6H_5 . \dot{C} . NH . \dot{C} . C_6H_5$, jedoch
$\dot{N}H_2 \qquad \dot{N}H_2$
habe ich zur Unterstützung derselben noch keine Beweise.

6. Eine Verbindung $C_{14}H_{13}N_3$, welche aus den letzten Mutterlaugen durch Eindampfen gewonnen und mittels heissen Acetons von den anorganischen Salzen getrennt werden kann. Sie zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit in Aceton und Leichtlöslichkeit in Weingeist aus.

Selbstverständlich bietet die Isolirung dieser verschiedenen Reactionsproducte einige Schwierigkeit, doch konnte dieselbe durch die auffallende Verschiedenheit der entstandenen Producte in Bezug auf ihre grösseren oder geringeren basischen Eigenschaften und in Bezug auf ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ziemlich leicht überwunden werden. Es möge deshalb das Arbeitsverfahren etwas eingehender hier mitgetheilt werden.

Zerriebenes Hydrazinsulfat (3 Mol.) wird in die zur Zersetzung desselben berechnete Menge etwa 30 procentiger Kalilauge eingetragen und nach dem Erkalten der Mischung ohne Weiteres dasselbe Gewicht salzsauren Benzimidoäthers (2 Mol.) in einzelnen Antheilen und unter gutem Umschütteln hinzugefügt. Da der frei gewordene Imidoäther so gut wie unlöslich ist in Wasser, fügt man etwas Spiritus (ca. $^2/_3$ der Gewichtsmenge des Hydrazinsulfats) hinzu. Jetzt tritt beim Umschütteln ziemliche Erwärmung ein, ein Theil des öligen Imidoäthers löst sich, der andere geht allmählich in eine breiige Masse über. Nun setzt man, um das durch den salzsauren Imidoäther in Chlorhydrat umgewandelte Hydrazin auch zur Wirkung kommen zu lassen, noch $^1/_3$ der Menge Kalilauge, welche zuerst verwendet worden ist, hinzu, lässt nach dem Umschütteln über Nacht stehen, und saugt die zum steifen Brei umgewandelte Masse an der Saugpumpe ab. Der feste Antheil, welcher neben Kaliumsulfat und etwas Kaliumchlorid schon eine reichliche Menge der neuen Körper enthält, wird durch Ausziehen mit Aceton von den anorganischen Salzen befreit. Die Mutterlauge dagegen wird eingedampft. Hierbei scheidet sich nach kurzer Zeit eine Menge nadelförmiger Krystalle ab, welche ein wiederholtes Abfiltriren an der Saugpumpe nothwendig machen, bis schliesslich nur wenig fast nur aus anorganischen Verbindungen bestehender Rückstand, welcher für sich behandelt wird, zurückbleibt.

Die abgesaugten Krystallmassen werden ebenfalls zunächst mit Aceton ausgezogen, um anorganische Substanzen zu entfernen.

Die in Aceton gelösten Rohproducte werden vom Aceton durch Destillation befreit, der stets roth gefärbte Rückstand mit 5 proc. Salzsäure durchgeschüttelt und nach 12 Stunden filtrirt. Aus dem Filtrat, welches die basischen Verbindungen enthält, werden diese durch Zusatz von Kaliumcarbonat ausgefällt, während der ungelöste Theil durch Benzol etc. weiter in die einzelnen Bestandtheile zerlegt wird.

In Bezug auf die in der Salzsäure löslichen Antheile hat man zu unterscheiden diejenigen, welché aus dem ursprünglichen Krystallbrei

erhalten werden, von denen, welche aus der beim Eindampfen sich abscheidenden Krystallmasse ausgezogen werden. In den ersteren ist nämlich neben Hydrazidin die Verbindung $C_{21}H_{21}N_5O$, in den anderen die Verbindung $C_7H_6N_2$ enthalten.

Dibenzenylhydrazidin, $C_{14}H_{14}N_4$, befindet sich unter den Producten, welche sich direct aus der Reactionsmasse ausscheiden, und wird schliesslich aus salzsaurer Lösung neben der Verbindung $C_{21}H_{21}N_5O$ durch Kaliumcarbonat gefällt. Dieser Niederschlag wird getrocknet und am besten aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Hierbei krystallisirt zuerst das Hydrazidin in gelblichen, glänzenden, bei 202° schmelzenden Blättchen aus, während die Mutterlauge nach einigem Eindampfen, wobei ja hauptsächlich das Aceton entfernt wird, weisse, bei 170° schmelzende Nadeln liefert. Aus der von diesen abfiltrirten Lösung scheidet sich bei weiterem Eindampfen ein Gemisch von Blättchen und Nadeln aus, welches durch heisses Chloroform, worin nur die Blättchen sich lösen, in seine Bestandtheile zerlegt werden kann.

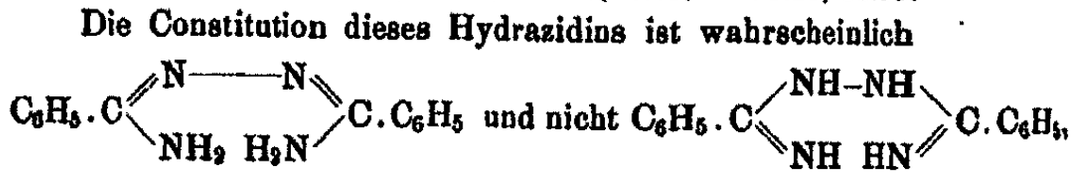
Das Dibenzenylhydrazidin bildet stark glänzende, charakteristisch gelblich gefärbte Blättchen, die kaum in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aceton, sehr leicht in verdünnten Säuren sich lösen, bei 202° ohne Zersetzung schmelzen und durch Oxydationsmittel in der Kälte nicht verändert werden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_4$.

Procente: C 70.59, H 5.88, N 23.53.

Gef. » » 70.48, 70.29, » 6.09, 6.05, » 23.28, 23.83.

Die Constitution dieses Hydrazidins ist wahrscheinlich



$C_6H_5.C\langle{}^{N\text{———}N}_{NH_2\ H_2N}\rangle C.C_6H_5$ und nicht $C_6H_5.C\langle{}^{NH\text{–}NH}_{NH\ HN}\rangle C.C_6H_5$,

weil es im zweiten Falle eine Hydrazoverbindung wäre und durch Oxydationsmittel in die Azoverbindung übergehen müsste.

Das salzsaure Salz, welches leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich ist, bildet glänzende Nadeln.

Das Platindoppelsalz bildet schöne gelbe Prismen.

Löst man das Hydrazin in verdünnter Salzsäure und setzt überschüssiges Natriumnitrit hinzu, so entsteht ein weisser Niederschlag, der kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether sich löst und aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 70° schmelzenden Prismen krystallisirt. Die Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O_2$ und wahrscheinlich die Constitution $C_6H_5.C\langle{}^{N\text{———}N}_{OH\ HO}\rangle C.C_6H_5$, ist demnach dem Dibenzoylhydrazin, welches von Curtius [1]) be-

[1]) Diese Berichte 23, 3028.

schrieben ist und bei 233° schmilzt, isomer. Es sei hier als Isodibenzoylhydrazin bezeichnet.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 70.0, H 5.0, N 11.66.

Gef. » » 69.8, » 5.1, » 11.78.

Die Verbindung $C_{21}H_{21}N_5O$, welche neben dem Diphenylhydrazidin erhalten wird, ist kaum in Wasser, sehr wenig in Chloroform, schwer in Alkohol, leicht in Benzol löslich, schmilzt bei 170° und bildet lange, seidenglänzende Nadeln. Sie entsteht in verhältnissmässig geringer Menge. Weder über ihre Constitution, noch über die Bedingungen ihrer Bildung lässt sich vorläufig etwas Sicheres mittheilen. Sie ist bei wiederholten Darstellungen erhalten und wiederholt analysirt worden, so dass ihre Zusammensetzung wohl zweifellos festgestellt ist. Hoffentlich wird später ihre Zersetzung Aufschluss über ihre Natur liefern. Bis jetzt steht mir freilich zu wenig Substanz zu Gebote, um eingehendere Versuche ausführen zu können.

Sie liefert ein sehr leicht lösliches Chorhydrat und ein amorphes, in Salzsäure leicht lösliches Platindoppelsalz.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{21}N_5O$.

Procente: C 70.2, H 5.8, N 19.5.

Gef. » » 70.26, 70.52, 69,95, » 5.85, 5.74, 6.11, » 20.07, 19.26, 20.06.

Unter den basischen Verbindungen befindet sich als dritte das Benzenyliminonitril, $C_6H_5.C\begin{cases}NH\\ \|\\ N\end{cases}$. Es findet sich neben dem Hydrazidin und der Verbindung $C_{21}H_{21}N_5O$ in der salzsauren Lösung, welche beim Ausziehen der beim Eindampfen des Reactionsproducts sich ausscheidenden Producte mit verdünnter Salzsäure erhalten wird, und scheint aus vorhandenem $C_6H_5.C\begin{cases}NH.NH_2\\ \\ NH\end{cases}$ durch Abspaltung von Ammoniak beim Erwärmen zu entstehen. Da es leicht in Spiritus, etwas schwer in Aceton sich löst, so kann es isolirt werden, indem das aus der salzsauren Lösung durch Kaliumcarbonat gefällte Substanzengemenge zunächst mit wenig warmem Aceton gewaschen und der ungelöste Theil aus acetonhaltigem Alkohol umkrystallisirt wird, wobei es zuerst auskrystallisirt. Nach einiger Zeit scheiden sich die leicht davon zu unterscheidenden Nadeln der bei 170° schmelzenden Verbindung $C_{21}H_{21}N_5O$ aus, während nach dem Eindampfen wieder Gemenge auskrystallisiren, von denen durch Erwärmen mit Chloroform das Hydrazidin und das Iminonitril aufgelöst und mittels Aceton von einander getrennt werden können.

In etwas grösserer Menge scheint das Iminonitril zu entstehen, wenn man bei der Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoäther den Zusatz von Spiritus unterläßt. Wenigstens wurde bei einem derartigen Versuch kein Hydrazidin, wohl aber dieses Iminonitril aufgefunden.

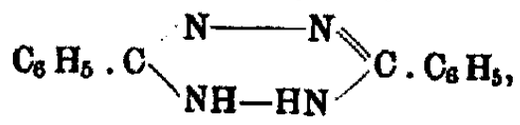
Es krystallisirt in weissen Blättchen (das Hydrazidin ist gelblich), beginnt bei ca. 240° zu erweichen und schmilzt bei 258°.

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2$.

Procente:	C 71.19,	H 5.08,	N 23.73.
Gef. »	» 71.66,	» 5.25,	» 23.50.

Auch diese Verbindung ist wiederholt isolirt und die Analyse mit einer nicht vollkommen reinen Substanz ausgeführt worden, welche im Anfange der Untersuchung gewonnen worden war. Sie bildet ein gut krystallisirendes Chlorhydrat und ein schönes Platindoppelsalz.

Das Hauptproduct der Reaction ist das Dihydrotetrazin oder die Hydrazoverbindung des Diphenyltetrazins,



also von derselben procentischen Zusammensetzung wie das vorher beschriebene Iminonitril. Da es sich sehr leicht zu dem Tetrazin oxydirt, ist es in rohem Zustande stets mit demselben verunreinigt, kann aber leicht durch Waschen mit Benzol von demselben befreit werden. Wegen seiner schwach basischen Eigenschaften löst sich beim Ausziehen der Reactionsproducte mit verdünnter Salzsäure auch eine kleine Menge desselben in der Säure. Man muss deshalb nach dem Abfiltriren die saure Lösung entweder 24 Stunden lang unverschlossen stehen lassen, oder besser durch dieselbe 1—2 Stunden Luft hindurchleiten, um die gelöste Hydrazoverbindung zu oxydiren und in das rothe, vollkommen in Salzsäure unlösliche Tetrazin zu verwandeln, und nach nochmaliger Filtration in der oben besprochenen Weise weiter verarbeiten.

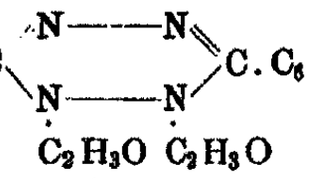
Der in der verdünnten Salzsäure ungelöste Theil aber, die Hauptmasse des Products, wird mit Benzol gewaschen und dann aus Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel umkrystallisirt.

Das Diphenyldihydrotetrazin bildet lange, sehr feine, sehr leicht sich verfilzende Nadeln, die gelb gefärbt sind mit einem Stich ins Röthliche und mit Ausnahme von Aceton schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sich lösen, beim Erhitzen bei 160° sich roth färben und bei 192° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Diese Temperatur ist aber nicht die Schmelztemperatur der Hydrazoverbindung, sondern ihres Oxydationsproducts, des Tetrazins, es spaltet also das Dihydrotetrazin beim Erhitzen Wasserstoff ab und geht in Tetrazin über.

Dieselbe Oxydation erleidet die Hydrazoverbindung durch den Sauerstoff der Luft langsam, wenn sie feucht ist oder in Lösung sich befindet (namentlich in salzsaurer Lösung), und man kann die Oxydation leicht wegen der rothen Farbe des Tetrazins verfolgen. Augenblicklich wird die Oxydation bewirkt durch die verschiedensten Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, Bromwasser, Chromsäure etc. Umgekehrt aber läßt sich die Hydrazoverbindung leicht wieder aus dem Tetrazin darstellen durch Reduction mittels Zinnchlorür und Salzsäure, Zinkstaub und Essigsäure etc.

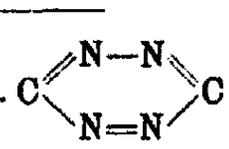
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4$.

Procente: C 71.19, H 5.08, N 23.73.
Gef. » » 71.47, » 5.47, » 23.62.

Aus dieser Hydrazoverbindung wurde das Acetylderivat durch Kochen derselben (1 g) mit dem gleichen Gewicht trocknen Natriumacetats und der 6—7 fachen Menge Essigsäureanhydrid während 4—5 Stunden dargestellt. Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und der Niederschlag aus Essigäther umkrystallisirt. So wurde das diacetylirte Dihydrodiphenyltetrazin, $C_6H_5 . C$  $C . C_6H_5$, in farblosen, bei 228—229° unzersetzt schmelzenden Schüppchen erhalten. Es ist leicht in Eisessig, schwer in Spiritus und kaltem Essigäther, ziemlich leicht in warmem Essigäther löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$.

Procente: N 17.50.
Gef. » » 17.53.

Diphenyltetrazin, $C_6H_5 . C$  $C . C_6H_5$, das so leicht aus der Hydrazoverbindung entstehende Oxydationsproduct, bildet prachtvolle, stark glänzende, blaustichig roth gefärbte, flache Prismen, ist nicht in Wasser und in Säuren, schwer in Alkohol, leicht in Aceton und Benzol löslich und schmilzt glatt bei 192°. Durch Brom wird es nicht verändert.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_4$.

Procente: C 71.79, H 4.27, N 23.93.
Gef. » » 71.67, » 4.67, » 23.97.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und wird durch Verdünnen mit Wasser daraus wieder gefällt. Auch ein Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure scheint in der Kälte kaum die Substanz zu verändern.

Werden nach Abscheidung der Hydrazoverbindung etc. die letzten Mutterlaugen zur Trockne verdampft, der hauptsächlich aus Chlorkalium bestehende Rückstand, welcher durch etwas Tetrazin roth gefärbt ist, wiederholt mit Aceton ausgekocht, die Acetonlösung von dem grössten Theil des Lösungsmittels durch Destillation befreit und dann der Verdunstung überlassen, so krystallisiren lange farblose glänzende Prismen aus, die sehr leicht in Alkohol, schwer in Aceton, sehr leicht in Salzsäure löslich sind, und am besten durch Umkrystallisiren aus Essigäther gereinigt werden können.

Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als im Anfange der Untersuchung das von der zuerst ausgeschiedenen Kyrstallmasse erhaltene Filtrat mit starker Kalilauge versetzt über Nacht stehen gelassen wurde. Es schied sich hierbei in geringer Menge eine Substanz aus, welche in grösserer Quantität erhalten wurde, als das freie Kaliumhydrat durch Einleiten von Kohlensäure in Carbonat verwandelt worden war.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3$, krystallisirt zunächst mit $2\,H_2O$ in Prismen, die auch beim Umkrystallisiren aus Essigäther ihr Krystallwasser behalten, schmilzt wasserhaltig, wenn schnell erhitzt, schon unter 80°, verliert aber schon bei der gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmung sein Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 131°.

Analyse: 1. Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$.

Procente: C 75.34, H 5.83, N 18.83.
Gef. » » 75.05, » 5.84, » 20.14.

2. Ber. für $C_{14}H_{13}N_3 + 2\,H_2O$.

Procente: C 64.86, H 6.56, N 16.22.
Gef. » » 64.82, » 6.76, » 16.38.

Das Wasser geht beim Erwärmen leicht fort. Aber da die Substanz etwas flüchtig ist, kann die Wasserbestimmung auf directem Wege nicht zu scharfen Zahlen führen. So verlor die lufttrockene Substanz nach 2stündigem Erhitzen auf etwa 90° 15.36 pCt., während die Substanz nur 13.90 pCt. Wasser enthält, nach abermals 2stündigem Erhitzen hatte sie schon 17.3 pCt. und nach im Ganzen 6stündigem Erhitzen 19.7 pCt. an Gewicht verloren und war verharzt.

Eine Verbindung der Formel $C_{14}H_{13}N_3$ könnte in derselben Weise durch Einwirkung von Alkali auf das Dibenzenylhydrazidin entstehen, wie die Osotriazone Pechmann's aus den Osotetrazonen[1]) durch Einwirkung von Säuren:

$$C_{14}H_{14}N_4 + H_2O = C_{14}H_{13}N_3 + NH_3 + O.$$

Der entstehende Sauerstoff würde sofort für die Oxydation einer entsprechenden Menge der Hydrazoverbindung verbraucht werden. Alsdann würde der Verbindung die Constitution

[1]) vergl. diese Berichte 21, 2756.



zukommen, d. h. dieselbe, welche ich auf Grund von falschen Analysen vor einer Reihe von Jahren dem Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf Benzamidin zugeschrieben habe[1]). Ich möchte deshalb den Namen »Dibenzimidin« auf diese Verbindung übertragen.

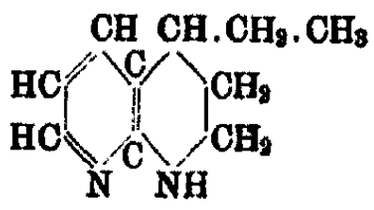
Mit den sechs hier beschriebenen Producten der Wechselwirkung zwischen Benzimidoäther und Hydrazin scheint die Zahl der thatsächlich entstehenden noch nicht erschöpft zu sein. Aber bei der grossen Zahl der entstandenen Verbindungen, bei der verhältnissmässig geringen Menge, in welcher einzelne bis jetzt erhalten worden sind, wird das Studium derselben voraussichtlich längere Zeit in Anspruch nehmen. Die Gesammtausbeute ist die von der Theorie geforderte, aber die Hydrazoverbindung ist weitaus das Hauptproduct und kann und wird am eingehendsten erforscht werden. Beiläufig sei bemerkt, dass die aus Acetimidoäther z. B. entstehenden Producte ausserordentlich flüchtig sind, und dass weit leichter fassbar die aromatischen Verbindungen sind.

Auch bei dieser Untersuchung hat mich Hr. N. Caro mit grossem Eifer und Geschick unterstützt.

---

407. A. Pinner: Ueber die Constitution des Nicotins.

In den Compt. rend. (Bd. 117, S. 170) hat Hr. A. Étard eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher wiederum die ganz unmögliche Constitutionsformel für Nicotin



als »eine mit den bisher über Nicotin bekannt gewordenen Thatsachen im Einklang befindliche« aufgestellt wird. Hr. Étard sucht seine Ansicht durch neue Experimente zu stützen und namentlich zu beweisen, dass das eine Stickstoffatom im Nicotin noch Wasserstoff enthält. Er hat, wie er angiebt, eine »Acetylverbindung« des Nicotins durch Erhitzen des Alkaloïds mit Essigsäureanhydrid auf 150° dargestellt, hat das erhaltene Product nach Neutralisation mit Soda etc. entweder durch fractionirte Fällung in das Platinsalz übergeführt, oder

[1]) vergl. diese Berichte 11, 8 u. 25, 1624.

zunächst im Vacuum destillirt und dann in das Platinsalz verwandelt. Dieses Platinsalz soll die wunderliche Zusammensetzung besitzen: $C_{14}H_{21}N_2O_3 . HCl . PtCl_4$ (leider ist der Stickstoffgehalt nicht ermittelt worden) und soll eine Verbindung sein von Nicotin mit Essigsäureanhydrid: $C_{10}H_{14}N_2 . C_4H_6O_3$. Allein selbst zugegeben, dass Verbindungen der Formel: Base + ein HCl + $PtCl_4$ möglich wären, enthält die Base $C_{14}H_{21}N_2O_3$ ein Atom Wasserstoff mehr als die Summe $C_{10}H_{14}N_2 + C_4H_6O_3$. Es ist deshalb wenigstens im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass Hr. Étard eine einheitliche Substanz von der erwähnten Zusammensetzung in Händen gehabt hat. Dazu kommt, dass gerade bei Nicotin und dessen nächsten Derivaten die Platinsalze äusserst leicht veränderlich und deshalb sehr wenig für sich allein zur Feststellung der Zusammensetzung einer Verbindung geeignet sind. Und diese sonderbare Verbindung soll beweisen, dass im Nicotin eine Imidgruppe vorhanden ist.

Schon vor mehreren Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wolffenstein die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nicotin studirt, ohne zu entscheidenden Resultaten zu gelangen. Wir haben, da bei der Kochtemperatur des Anhydrids Nicotin nicht verändert wird, die beiden Stoffe bei 160—170° auf einander wirken lassen, also nahezu unter denselben Bedingungen gearbeitet wie Étard, haben die entstandene, dunkel gefärbte Flüssigkeit zunächst von Essigsäureanhydrid befreit und dann im Vacuum destillirt und verschiedene Fractionen verschiedener Darstellung direct analysirt. Die von uns gefundenen Zahlen lassen auf eine Verbindung von Nicotin mit Essigsäure schliessen, welche in gleicher Weise constituirt sein mag, wie die von uns beschriebene Verbindung von Nicotin mit Benzoylchlorid. So haben wir bei einer Hauptfraction folgende Zahlen gefunden:

C 64.4, 65.01, H 7.9, 8.0, N 12.0, 12.5 pCt.,
Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2 + C_2H_4O_2$: C 64.9, H 8.1, N 12.5 pCt.,

aber wir haben den Analysen keine entscheidende Bedeutung beigelegt, weil die Substanzen nicht die Garantie der Einheitlichkeit darboten. Ich halte es jedoch gegenüber der Étard'schen Veröffentlichung für geboten, nachträglich diese Thatsache zu erwähnen.

Wenn demnach die von Étard beschriebene Platinverbindung in keiner Weise als Material für die Behauptung, im Nicotin sei ein Stickstoffatom als Imid vorhanden, gelten kann, wenn vielmehr alle bisherigen sicher ermittelten Thatsachen dafür sprechen, dass im Nicotin beide Stickstoffatome nur mit Kohlenstoff verbunden sind, so ist die von Étard aufgestellte Constitutionsformel noch besonders als mit den Thatsachen nicht im Einklang stehend zu betrachten. Denn abgesehen davon, dass die verschiedenen Zersetzungen, welche die Bromderivate des Nicotins erleiden, alsdann durchaus nicht erklärt

werden können, scheint Hr. Étard auch übersehen zu haben, dass schon 1891 Hr. Blau in unseren Berichten (Bd. 24, S. 328) mit Recht darauf aufmerksam gemacht hat, dass, wenn Nicotin die von Étard ihm zugeschriebene Constitution oder eine dieser ähnliche besässe, man bei der Oxydation nicht Nicotinsäure, $C_5H_4N.CO_2H$, sondern eine Oxynicotinsäure oder Amidonicotinsäure erhalten müsste. Wenn man überhaupt berechtigt ist, aus den chemischen Veränderungen einer Substanz Rückschlüsse auf deren Constitution zu ziehen, so kann die von Étard von Neuem wieder aufgestellte Constitutionsformel unmöglich richtig sein, da sie im Widerspruch mit den chemischen Thatsachen steht.[1])

---

408. Arnold Reissert: Ueber Di-(γ-amidopropyl)essigsäure (Diamino.1.7.heptanmethylsäure.4) und ihr inneres Condensationsproduct, das Octohydro.1.8.naphtyridin.

[I. Mittheilung.]

[Aus dem I. chemischen Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli vom Verfasser.)

In derselben Weise, wie sich das Chinolin vom Naphtalin ableiten lässt, entsteht aus dem ersteren eine hypothetische Substanz, welche zwei Pyridinkerne in naphtalinartiger Verkettung an einander gebunden enthält, und welche ich daher als Naphtyridin bezeichne.



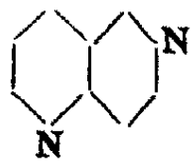
Naphtalin. Chinolin. Naphtyridin.

Eine Substanz von diesem Typus ist bisher nicht erhalten worden, dagegen haben neuerdings Rosenheim und Tafel[2]) einen Abkömmling eines isomeren Naphtyridins, nämlich der Verbindung

---

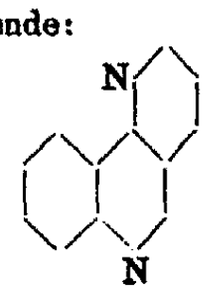
[1]) Neuerdings hat Hr. Étard eine Benzoylverbindung des Nicotins beschrieben (Compt. rend. 117, 278), welche das Zersetzungsproduct der von mir und Wolffenstein beschriebenen Verbindung des Nicotins mit Benzoylchlorid zu sein scheint. Von dieser letzteren Abhandlung habe ich erst bei der Correctur dieser Notiz Kenntniss bekommen. Ich hoffe nach Anstellung einiger naheliegender Versuche demnächst hierauf zurückzukommen.

[2]) Diese Berichte 26, 1503.



und zwar die der Isocarbostyrilcarbonsäure entsprechende Substanz durch Einwirkung von Ammoniak auf das Pyridylglycerincarbonsäurelacton dargestellt.

Im weiteren Sinne kann man in diese Körperklasse auch die von Marckwald dargestellten Verbindungen rechnen, welche nach der Skraup'schen resp. Döbner-Miller'schen Methode aus γ-Amidochinaldin entstehen[1]). Dieselben sind jedoch tricyclisch, sie bestehen aus einem Benzol- und zwei Pyridinringen; der ihnen zu Grunde liegende Kern ist der folgende:



Die Nomenclatur für die Naphtyridine gestaltet sich sehr einfach, wenn man die Zahlen 1—8, durch welche die Kohlenstoffatome des Naphtalinringes bezeichnet werden, beibehält, diese aber nicht nur für die Substituenten, sondern auch für die Stickstoffatome des Kerns braucht. Im letzteren Falle sind die Zahlen stets unmittelbar vor das Wort »Naphtyridin« zu stellen. Die oben erwähnte Verbindung von der Structur  , wäre demnach als 1.8. Naphtyridin zu bezeichnen.[2])

Es ist mir nun gelungen, ein Hydroderivat des mehrfach erwähnten 1.8. Naphtyridins, u. z. das Octohydro.1.8. naphtyridin auf folgende Weise darzustellen:

Der zuerst von Gabriel[3]) aus γ-Brompropylphtalimid und Natriummalonsäureester dargestellte γ-Phalimidopropylmalonsäureester, $C_8H_4O_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, liefert bei nochmaliger Einwirkung eines Moleküls γ-Brompropylphtalimid und eines Atoms Natrium in alkoholischer Lösung die Verbindung

---

[1]) s. Marckwald: »Zur Constitution der Ringsysteme«, Ann. d. Chem. 274, 374.

[2]) Diese Regeln sind nach Rücksprache mit Hrn. Marckwald aufgestellt worden und wird derselbe für die von ihm aufgefundenen Körper eine analoge Nomenclatur benutzen.

[3]) Diese Berichte 23, 1767; vgl. auch Gabriel und Aschan, diese Berichte 24, 1364.

$$\begin{matrix} C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C(CO_2C_2H_5)_2$$

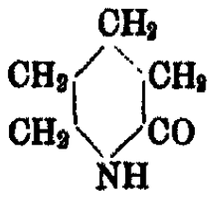
Di(γ-phtalimidopropyl)malonsäureester.[1])

Wird der letztgenannte Ester nach der von Gabriel angegebenen Methode mit Salzsäure im Rohr erhitzt, so spaltet er sich in 2 Mol. Phtalsäure, Kohlensäure, Chloräthyl und Di(γ-amidopropyl)essigsäure:

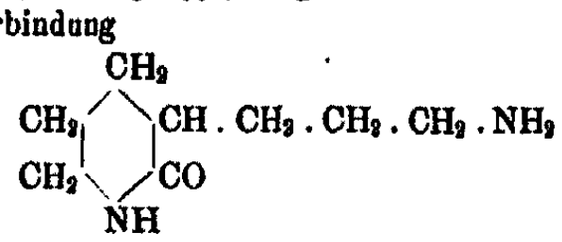
$$(C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 C(CO_2C_2H_5)_2 + 2HCl + 4H_2O$$
$$= 2C_8H_6O_4 + (NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 CH \cdot COOH + CO_2 + 2C_2H_5Cl$$

Phtalsäure Di(γ-amidopropyl)essigsäure.

Wie Gabriel (loc. cit.) gezeigt hat, liefert die γ-Amidopropylessigsäure bei der Destillation leicht ihr inneres Anhydrid, das Piperidon,

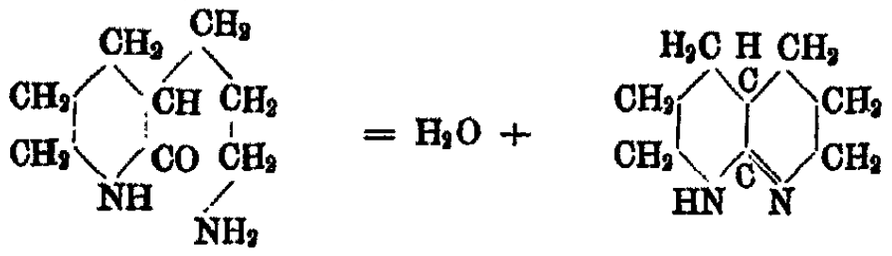


Aus der Di(γ-amidopropyl)essigsäure sollte in analoger Weise zunächst die Verbindung



β-(γ-Amidopropyl)piperidon.

entstehen. Dieser Körper konnte aber unter nochmaliger Wasserabspaltung Octohydronaphtyridin in folgender Weise liefern:



Wahrscheinlicher ist es wohl, dass die erstere Substanz in ihrer Lactimform reagirt, wodurch diese zweite Phase der Reaction mit der Ueberführung α-substituirter Chinoline in die Abkömmlinge des α-Amidochinolins in Analogie treten würde. Das entstehende Product müsste in beiden Fällen die gleiche Structurformel besitzen.

In der That erhält man bei der Destillation der Di(γ-amidopropyl)essigsäure direct das Hydronaphtyridin, ohne dass es gelingt, das hypothetische Zwischenproduct zu fassen.

---

[1]) Herr Professor Gabriel hat mir auf meine Bitte die Benutzung seiner schönen Phtalimidmethode bereitwilligst gestattet, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Experimenteller Theil.

Di(γ-phtalimidopropyl)malonsäureäthylester (Diphtalylamino.1.7.heptandimethylsäureäthylester.4.4),

$C_6H_4.C_2O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.C(COOC_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CH_2.N:O_2C_2.C_6H_4$.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Verbindung dient der γ-Phtalimidopropylmalonsäureester, welcher sich bei Anwendung der von der Theorie geforderten Mengenverhältnisse an Natrium, Malonsäureester und γ-Brompropylphtalimid in einer Ausbeute von circa 90 pCt. der berechneten Menge gewinnen lässt.

Je 30.6 g dieses Esters werden in eine Lösung von 2 g Natrium in 20 g Alkohol eingetragen, darauf 23.6 g γ-Brompropylphtalimid zugesetzt und am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht, bis neutrale Reaction eintritt, was meistens schon nach einer Stunde der Fall ist. Während des Kochens scheidet sich Bromnatrium ab und beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt eine weisse Substanz in reichlicher Menge aus. Aus dem alkoholischen Filtrat lassen sich durch freiwilliges Verdunsten noch geringe Mengen des Productes abscheiden, ein Theil jedoch wird stets als nicht erstarrendes dickes Oel erhalten, aus dem nichts Fassbares mehr isolirt werden konnte. Aus diesem Grunde bleiben die Ausbeuten an dem Reactionsproduct stets beträchtlich hinter der theoretisch zu erwartenden Menge zurück.

Es ist nicht nothwendig, den Phtalimidopropylmalonsäureester in Substanz darzustellen, man kann vielmehr die alkoholische Lösung desselben, welche beim Kochen von Natriumäthylat, Malonsäureester und γ-Brompropylphtalimid entsteht, direct zur Weiterverarbeitung benutzen, doch sind die Ausbeuten an Di-γ-phtalimidoester alsdann geringer.

Der so gewonnene Körper wird zunächst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen, wobei das Bromnatrium und sonstige Nebenproducte in Lösung gehen, und darauf aus 96procentigem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Man erhält so weiche, voluminöse, rein weisse Nädelchen vom Schmp. 155.5° corr.

Analyse: Ber. für $C_{29}H_{30}N_2O_8$.

Procente: C 65.17, H 5.62, N 5.24.

Gef. » » 64.99, 65.47, » 5.92, 6.08, » 5.49.

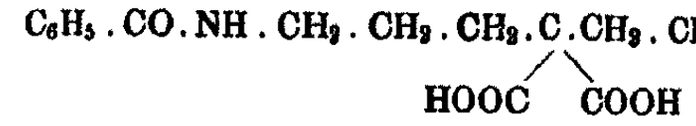
Der Ester löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Aether, schwer in Ligroïn und ist unlöslich in Wasser.

Verseifung durch Alkali.

Beim längeren Kochen mit wässriger Kalilauge geht der Diphtalimidopropylmalonsäureester in Lösung. Um ihn in dieser Weise zu

verseifen, kocht man ihn mit der zehnfachen Menge 30procentiger Kalilauge 3—5 Stunden lang, filtrirt die Lösung nöthigenfalls nach dem Verdünnen und säuert mit einer gemessenen Menge Salzsäure an. Die Flüssigkeit bleibt zunächst klar, bald aber scheidet sich Phtalsäure daraus ab. Das Filtrat davon enthält die sehr leicht in Wasser lösliche Diamidopropylmalonsäure, welche nicht in Substanz abgeschieden, sondern in Gestalt ihres Benzoylderivats, der

Di(γ-benzamidopropyl)malonsäure
(Dibenzoylamino.1.7.heptandimethylsäure.4.4),



auf folgende Weise gewonnen wurde.

Der Lösung wird soviel Natronlauge zugesetzt, als zur Bindung der überschüssigen Salzsäure erforderlich ist, und ausserdem 4 Mol. Natron (auf das Ausgangsmaterial berechnet), dann werden 2 Mol. Benzoylchlorid zugefügt und bis zum Verschwinden des Geruchs geschüttelt. Es entsteht ein geringer alkaliunlöslicher Niederschlag, von dem abfiltrirt wird. Das Filtrat giebt beim Ansäuern einen anfangs klebrigen, bald zu einer sandigen Krystallmasse erstarrenden Niederschlag, welcher in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er eine mikrokrystallinische, rein weisse, sandige, elektrische Masse, die sich leicht und klar in Alkalien löst.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{20}N_2O_6$.

Procente: C 64.79, H 6.10, N 6.57.
Gef. » » 64.73, » 6.40, N 6.86.

Die Säure löst sich in Mineralsäuren selbst beim Kochen nicht auf; längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler lässt sie unverändert. Der Schmelzpunkt ist kein scharfer; die Säure schmilzt nach vorherigem Sintern bei 188—189° corr.

Die Salze der Dibenzamidopropylmalonsäure werden aus der neutralen Lösung, welche man durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Einengen erhält, durch doppelte Umsetzung gewonnen.

Magnesium- und Kalksalz sind schon in kaltem Wasser löslich; das Kupfersalz stellt blaugrüne, unlösliche Flocken dar; das Silbersalz löst sich in kochendem Wasser ohne Zersetzung und scheidet sich beim Erkalten der Lösung flockig ab.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{24}N_2O_6Ag_2$.

Procente: Ag 33.75.
Gef. » » 33.47.

Das Baryumsalz fällt in der Kälte allmählich, rasch beim Kochen als schwerer, weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag aus.

Analyse: Ber. für $C_{33}H_{34}N_2O_6Ba$.

Procente: Ba 24.42.

Gef. » » 23.87.

Verseifung mit Salzsäure.

Je 5 g Diphtalimidopropylmalonsäureester werden mit 25 g 26procentiger Salzsäure 3 Stunden lang im Einschlussrohr auf circa 180° erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck, es entweichen Kohlensäure und Chloräthyl.

Die saure Flüssigkeit wird von der reichlich gebildeten Phtalsäure abfiltrirt (die aus 5 g Ester gewonnene Phtalsäure wog 3 g, berechnet 3.1 g), letztere mit Wasser ausgewaschen, die Waschwässer mit dem Filtrat vereinigt und eingedampft.

Man erhält als Rückstand einen honiggelben Syrup, welcher nach mehrwöchentlichem Stehen im Vacuumexsiccator über Chlorcalcium und Kalk zu einer strahligen, harten, fast weissen Masse erstarrt. Die Substanz ist das

Hydrochlorat der Di-γ-amidopropyleessigsäure,

$C_8H_{18}N_2O_2 . 2HCl$.

Das Salz ist äusserst hygroskopisch, an feuchter Luft zerfliesst es, seine wässrige Lösung röthet blaues Lakmuspapier.

Analyse: Ber. für $C_8H_{20}N_2O_2Cl_2$.

Procente: Cl 28.74.

Gef. » » 29.12, 28.43.

Di(γ-benzamidopropyl)essigsäure

(Dibenzoylamino.1.7.heptanmethylsäure.4),

$C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$.

COOH

Diese Säure wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes der Diamidopropylessigsäure (1 Mol.) mit 6 Mol. Natron in wässriger Lösung versetzt, 2 Mol. Benzoylchlorid hinzufügt und bis zum Verschwinden des Geruchs schüttelt. Es entsteht ein geringer Niederschlag, der sich in überschüssigem Alkali nicht löst, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder aus viel Wasser seideglänzende, kleine Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 145.6° corr. bildet und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn sehr leicht löslich ist. Die Natur dieses Nebenproducts konnte wegen der geringen davon zur Verfügung stehenden Menge bislang nicht aufgeklärt werden. Die von dieser Verbindung abfiltrirte Lösung lässt beim Ansäuern eine weiche, allmählich zu weissen, matten, sehr voluminösen Krystallen erstarrende Masse ausfallen, welche durch Umkrystallisiren aus viel Wasser leicht

rein erhalten wird. Das Product schmilzt bei 149.5° (corr.) nach vorherigem Sintern, ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, Aether, Ligroïn und Wasser.

In concentrirten und verdünnten Mineralsäuren löst es sich in der Hitze, um beim Erkalten der Lösung unverändert wieder auszufallen. Die Analyse zeigte, dass 2 Benzoylgruppen in das Molekül der Diamidopropylessigsäure eingetreten sind.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_4$.

Procente: C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » » 69.39, » 7.11, » 7.83.

Beim Erhitzen der Säure mit Wasser im Rohr auf 170° bleibt sie unverändert.

Die Salze dieser Säure sind wenig charakteristisch. Magnesium-, Calcium- und Baryumsalz sind leicht löslich; das Bleisalz bildet eine voluminöse, käsige Masse. Das Kupfersalz ist ein blaugrüner Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser theilweise schmilzt, Zinn- und Quecksilberoxydsalz stellen weisse, pulvrige, schwer lösliche und schwer sich absetzende Niederschläge dar. Das Silbersalz fällt flockig aus; es löst sich nicht in kochendem Wasser und färbt sich beim Kochen damit sowie beim Trocknen schwach rosa.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{25}N_2O_4Ag$.

Procente: Ag 22.09.

Gef. » » 21.94, 22.30.

Wird die Dibenzamidopropylessigsäure in einer Retorte erhitzt, so destilliren zunächst reichliche Mengen von Benzoësäure über, darauf folgt etwas Benzaldehyd und bei einer oberhalb der Thermometergrenze gelegenen Temperatur geht unter theilweiser Zersetzung ein gelbes, dickes Oel von stark alkaloïdartigem Geruch über, das jedoch keine einheitliche Substanz darstellt. Durch Vermischen der alkoholischen Lösung dieser Substanz mit alkoholischer Pikrinsäurelösung erhält man einen gelben Niederschlag, welcher sich durch fractionirtes Auskrystallisiren aus Eisessig in zwei Pikrate zerlegen lässt. Wegen der schlechten Ausbeuten wurde diese Reaction bisher nicht eingehender studirt.

Di(γ-amidopropyl)essigsäure,
(Diamino.1.7.heptanmethylsäure.4)

$$NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . \underset{\displaystyle COOH}{CH} . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$$

Die freie Amidosäure wird auf folgende Weise erhalten: 24.7 g ihres salzsauren Salzes werden in Wasser gelöst, hierzu die zur Ausfällung des Chlors genau berechnete Menge frisch gefällten Silberoxyds (aus 34 g Silbernitrat) gefügt, einige Zeit in der Wärme digerirt, dann filtrirt, das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt

und das Filtrat eingedampft. Die Amidosäure bleibt alsdann als gelber, auch nach mehrmonatlichem Stehen im Vacuum nicht erstarrender Syrup zurück. Sie löst sich äusserst leicht in Wasser; die Lösung bläut rothes Lakmuspapier. An feuchter Luft zieht sie Kohlensäure an, ohne jedoch zu erstarren.

Unter einem Druck von 35—40 mm ist die Verbindung unzersetzt als dickes, gelbes Oel flüchtig; bei Atmosphärendruck erhitzt spaltet sie dagegen Wasser ab, und bei weiterem Erhitzen destillirt unter theilweiser Verkohlung das Octohydronaphtyridin als gelbes, alkaloïdartig riechendes Oel über, das mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, in Wasser etwas löslich ist und dessen Lösung alkalisch reagirt.

Die freie Base wurde wegen der geringen Menge, in der sie mir bisher rein zu Gebote stand, noch nicht analysirt; die ganz reine Verbindung scheint übrigens zu krystallisiren.

Octohydronaphtyridinplatinchlorid, $(C_8H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6$, wird erhalten durch Lösen der Base in starker Salzsäure und Zusatz starker Platinchloridlösung. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure erhält man das Salz in centimeterlangen, breiten, orangefarbigen Nadeln, die sich bei 220° schwärzen und bei 227° (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{30}N_4PtCl_6$.

Procente: C 27.89, H 4.36, N 8.13, Cl 30.94, Pt 28.68.

Gef. » » 28.08, » 4.63, » 8.04, » 30.68, » 28.57.

Das Salz ist nicht sehr schwer löslich in Wasser. Aus seiner Zusammensetzung geht hervor, dass das Octohydronaphtyridin als einsäurige Base aufzufassen ist, was auf eine ungleiche Bindungsart der beiden darin enthaltenen Stickstoffatome hindeutet.

Ich hoffe sehr bald in der Lage zu sein, weitere Mittheilung über diese neue Base machen zu können.

---

409. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Oxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. August.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Jensen[1]) nachgewiesen, dass Benzaldehyd auf Oxalessigester ebenso leicht, aber in etwas anderer Weise einwirkt, als auf Acetessigester[2]). Die Conden-

[1]) Diese Berichte 25, 3448.

[2]) Claisen und Matthews, Ann. d. Chem. 218, 270.

sation erfolgt nicht unter Austritt von Wasser, sondern von Alkohol

$$C_8H_{12}O_5 + C_7H_6O = C_{13}H_{12}O_5 + C_9H_6O$$

Oxalessigester Benzaldehyd

Die Verbindung $C_{13}H_{12}O_5$ zeigt so stark saure Eigenschaften, dass wir in ihr eine Säure vermutheten, die durch Verseifung des erwarteten Benzylidenoxalessigesters entstanden sein konnte. Als wahrscheinlichste Formel erschien uns die folgende:

$$\begin{array}{l} CO.COOH \\ \cdot \\ COOC_2H_5.C{:}CH.C_6H_5. \end{array}$$

Bei der weiteren Untersuchung der Substanz, an der A. Jensen verhindert war, sich zu betheiligen, hat sich diese Formel nicht bestätigt.

Die Condensation von Oxalessigester und Benzaldehyd verläuft vielmehr in folgender Weise:

$$\begin{array}{l} CO.COOC_2H_5 \\ \cdot \\ COOC_2H_5.CH_2 \end{array} + CHO.C_6H_5$$

Oxalessigester Benzaldehyd

$$= \begin{array}{l} CO.COOC_2H_5 \\ \cdot \\ COOC_2H_5.CH.CH(OH).C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO.CO \\ \cdot \quad >O \\ COOC_2H_5.CH.CH.C_6H_5 \end{array}$$

hypothet. Zwischenproduct Keto-phenylparaconsäureester.

Auf die Möglichkeit dieses Verlaufes bin ich durch eine briefliche Mittheilung von L. Claisen aufmerksam gemacht worden, der in Gemeinschaft mit Kerstiens[1]) bei der Einwirkung von Aldehyden auf Acetonoxalester schon vor längerer Zeit derartige Lactone erhalten hatte. Das aus Oxalessigester und Benzaldehyd entstehende Product habe ich als »Ketophenylparaconsäureester« bezeichnet, da es nach Constitution und Entstehungsweise der Phenylparaconsäure[2])

$$\begin{array}{l} CH_2.CO \\ \cdot \quad >O \\ COOH.CH.CH.C_6H_5 \end{array}$$

aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure völlig analog ist.

Ich habe mich bemüht, für die neue Formel Beweise herbeizuschaffen und glaube, dass folgende Thatsachen dafür angesehen werden können.

Die Substanz ist trotz ihrer stark sauren Natur keine Säure, denn sie lässt sich durch Alkohol und Chlorwasserstoffsäure nicht in einen Ester überführen. Sie enthält keine doppelte Bindung, denn

---

[1]) Kerstiens, Beiträge zur Kenntniss der aus Ketonen und Oxaläther entstehenden Ketonoxaläther. Inaug.-Diss., München 1890. Eine kurze Andeutung der Resultate dieser noch nicht publizirten Arbeit gab Claisen in diesen Berichten 24, 116.

[2]) Jayne, Ann. d. Chem. 216, 108.

sie addirt kein Brom. Beides hätte der Fall sein müssen, wenn die erste Formel richtig wäre. Bei der Reduction nimmt sie nur 2 Atome Wasserstoff auf und giebt das erwartete Lacton $C_{13}H_{14}O_5$

$$\begin{array}{l} CH(OH).CO \\ \cdot \qquad\quad >O \\ COOC_2H_5 . CH - CH . C_6H_5 \end{array},$$

das durch Verseifung in die Säure $C_{11}H_{12}O_6$

$$\begin{array}{l} CH(OH) . COOH \\ \cdot \\ COOH . CH - CH(OH) . C_6H_5 \end{array}$$

übergeführt werden kann. Wäre die Säureformel richtig, so hätte eine Estersäure $C_{13}H_{16}O_5$ und durch Verseifung derselben eine Säure $C_{11}H_{12}O_5$ entstehen sollen.

Dass die Verbindung theilweise unzersetzt destillirt, dass die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird und dass die Kupferverbindung aus Alkohol umkrystallisirt werden kann und einen scharfen Schmelzpunkt zeigt, stimmt ebenfalls besser auf einen Ester von der angegebenen Constitution. Im Folgenden beschreibe ich meine Versuche.

Ketophenylparaconsäureester, $\begin{array}{l} CO . CO \\ \cdot \qquad\quad >O \\ COOC_2H_5 . CH . CH . C_6H_5 \end{array}$.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind schon in der früheren Mittheilung von Jensen und mir (a. a. O.) angegeben worden. Nachzutragen ist nur noch ihr Verhalten zu Natriumäthylat. Bringt man sie in alkoholischer Lösung mit der alkoholischen Lösung von 1 Atom Natrium zusammen, so fällt eine weisse Natriumverbindung aus, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}O_5Na$.

Procente: Na 8.52.

Gef. » » 8.26 und 8.42.

Beim Behandeln des Esters mit Brom in Chloroformlösung und mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung bleibt er völlig unverändert und kann nach dem Verdunsten der Lösungsmittel im Vacuum neben Aetzkalistücken wiedergewonnen werden. Dem entsprechend entsteht er auch, wenn man in eine alkoholische Lösung von Oxalessigester und Benzaldehyd Chlorwasserstoff einleitet.

Verseift kann der Ester nicht werden, da er zu leicht in Benzaldehyd und Oxalessigsäure-monoäthylester zerfällt.

Eine Probe des Esters wurde mit einer alkoholischen Lösung von einer 2 Atomen entsprechenden Menge Natrium und einer Spur Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Es fiel ein Natriumsalz aus, während die alkoholische Lösung Benzaldehyd enthielt, der als Natriumbisulfit-Verbindung isolirt wurde. Das Natriumsalz lieferte

beim Ansäuern den von mir früher[1]) durch Verseifung von Oxalessigester dargestellten »Oxalessigsäuremonoäthylester« (Schmp. 97—98°, rothe Eisenchloridreaction).

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_5$.

Procente: C 45.00, H 5.00.

Gef. » » 44.68, » 5.15.

Phenyloxyparaconsäureester, $COOC_2H_5.CH_2-\underset{\displaystyle\cdot}{CH}(OH).CO>O$ / $CH.C_6H_5$.

Der Ketophenylparaconsäureester wurde in derselben Weise reducirt, wie früher der Oxalessigester und der Methyloxalessigester[2]). Absichtlich wurde ein grosser Ueberschuss von Natriumamalgam angewendet (auf 5 g 160 g 2½ procentiges Amalgam). Die nach der Reduction vom Quecksilber abgegossene und genau neutralisirte Flüssigkeit gab an Aether nichts ab, schied aber beim Ansäuern ein Oel ab, das erst nach längerem Stehen im Exsiccator erstarrte. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol liess sich die Masse in feine weisse Nädelchen verwandeln, die bei 86—88° schmolzen, und in allen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich waren. Die alkoholische Lösung wurde durch Eisenchlorid nicht mehr roth gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O_5$.

Procente: C 62.40, H 5.60.

Gef. » » 62.35, » 5.87.

Phenyloxyitamalsäure, $\underset{\displaystyle\cdot}{CH}(OH).COOH$ / $COOH.CH.CH(OH).C_6H_5$.

Durch Kochen mit Natronlauge geht der Phenyloxyparaconsäureester in das Natriumsalz obiger Säure über. Ob diese Säure in freiem Zustande existirt oder, was wahrscheinlicher ist, in ihr Lacton — Phenyloxyparaconsäure — übergeht, wurde nicht untersucht. Aus dem Natriumsalz wurde das Silbersalz bereitet, das ein weisses, vollkommen unlösliches Pulver darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}O_6Ag_2$.

Procente: C 29.07, H 2.20, Ag 47.58.

Gef. » » 29.01, » 2.46, » 47.67.

Ich habe mich auf die Untersuchung des Condensationsproductes von Oxalessigester und Benzaldehyd beschränkt, da Claisen nach brieflicher Mittheilung beabsichtigt, die Einwirkung von Fettaldehyden auf den Oxalessigester zu studiren. Bei den in diesen Zeilen beschriebenen Versuchen bin ich von meinem Assistenten, Hrn. Dr. Bernhard Deicke, unterstützt worden, wofür ich demselben meinen Dank auch an dieser Stelle sage.

[1]) Ann. d. Chem. 246, 323. [2]) Diese Berichte 24, 3416; 25, 189.

410. A. Magnus-Levy: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Benzolsulfonamid.

(Eingegangen am 10. August.)

Im Jahre 1874 stellte Nencki[1]) durch Condensation von (einem Molekül) Acetaldehyd mit (2 Molekülen) Benzamid einen Körper dar, der sich als Aethylidendibenzamid erwies. Vor Kurzem wies Pulvermacher[2]) nach, dass Formaldehyd in gleicher Weise mit Benzamid reagirt; er erhielt so das bereits bekannte »Hipparaffin«, die Dibenzoylverbindung des nur in Derivaten bekannten, im freien Zustand wohl nicht existenzfähigen Methylendiamins. Es lag nahe, zu versuchen, ein zweites Molekül Formaldehyd auf das Hipparaffin resp. seine Homologen (Aethylen-Pentamethylendiamindibenzoyl etc.) einwirken zu lassen, und so unter abermaligem Austritt von Wasser zu einem ringförmigen Gebilde, zu einem Iminderivat zu gelangen, nach folgendem Schema:

$$CH_2{<}\begin{matrix}NH\,.\,CO\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,CO\,.\,C_6H_5\end{matrix} + CH_2O = H_2O + CH_2{<}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}{>}CH_2\begin{matrix}CO\,.\,C_6H_5\\CO\,.\,C_6H_5\end{matrix}.$$

Eine derartige Reaction konnte trotz Anwendung der verschiedenartigsten Reactionsbedingungen nicht erzielt werden. Das am Stickstoffatom der Benzoylderivate befindliche Wasserstoffatom ist, — auch unter anderen Bedindungen, — nicht mehr durch Aethylradicale ersetzbar. — Dagegen hat Hinsberg[3]) jüngst gezeigt, dass in den Benzolsulfonsäurederivaten der Amine, auch das zweite Wasserstoffatom vertretbar ist, durch Metalle sowohl, wie durch organische Radicale. Hier war die Möglichkeit gegeben, dass bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Benzolsulfonamid beide Wasserstoffatome des Amids mit dem Aldehyd-Sauerstoff austreten werden, und zwar war nach Analogie der Condensation zwischen Formaldehyd und Benzamid zu erwarten, dass die beiden Wasserstoffatome die mit dem Sauerstoff einer Aldehydgruppe als Wasser austreten, nicht einem, sondern zwei verschiedenen Molekülen des Amids entstammen, und dass deren restirende Wasserstoffatome mit anderen Aldehydgruppen reagiren würden, so dass je 2 oder je 3 Moleküle des Aldehyds und des Amids mit einander unter Ringbildung sich in folgender Weise condensirten:

$$3\,CH_2O + 3\,H_2N\,.\,SO_2\,.\,C_6H_5 = CH_2{<}\begin{matrix}N\,.\,CH_2\\N\,.\,CH_2\end{matrix}{>}N\,.\,SO_2\,C_6H_5 + 3H_2O.$$

$SO_2\,.\,C_6H_5$ (oben) und $SO_2\,.\,C_6H_5$ (unten)

[1]) Diese Berichte 7, 159. [2]) Diese Berichte 25, 311.
[3]) Ann. d. Chem. 265, 178.

In der That konnten aus dem Reactionsproduct zwei (alkaliunlösliche) Körper isolirt werden, denen die gleiche empirische Zusammensetzung $CH_2 . N . SO_2 . C_6H_5 = C_7H_7NSO_2$ zukam; der eine besitzt die dreifache Moleculargrösse der empirischen Formel, der andere, der weniger genau untersucht ist, mit grosser Wahrscheinlichkeit die doppelte.

Es handelt sich in diesen Producten um Benzolsulfoderivate eines sechs- resp. viergliedrigen, abwechselnd aus C- und N-Atomen zusammengesetzten Ringes, um ein

Tri-benzolsulfon-trimethylen-triimid, resp. ein
Di-benzolsulfon-dimethylen-diimid.

Der freie sechsgliedrige Ring kann, wenn er überhaupt beständig ist (er kann als ein reducirter Triazinring aufgefasst werden) aus diesem Derivat durch Verseifen mit Salzsäure nicht dargestellt werden, er zerfällt dabei in Ammoniak und Formaldehyd.

Experimenteller Theil.

Benzolsulfonamid wird in alkoholischer Lösung mit einem starken Ueberschuss von 40procentiger, wässeriger Formaldehydlösung und etwas Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, und diese Procedur 1—2 Mal wiederholt. Aus dem Reactionsproduct wird mit wässriger Natronlauge unverändertes Benzolsulfonamid extrahirt, der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen, es bleibt ein krystallisirtes Product a) ungelöst, fast rein zurück, von dem nur kleine Mengen in den Alkohol übergehen, das alkoholische Filtrat enthält in der Hauptsache einen Körper b), der durch Einengen und fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol von den Beimengungen des Körpers a) leicht befreit wird.

a) Dieser Körper, in Wasser und Alkali unlöslich, in heissem Alkohol schwer löslich, wird, aus Eisessig umkrystallisirt, in schönen weissen Nadeln vom S. P. 217° erhalten. Die Elementaranalyse zeigt, dass zu seiner Bildung gleiche Moleküle Formaldehyd und Benzolsulfonamid zusammengetreten sind:

$$(CH_2O)_x + (H_2N . SO_2 . C_6H_5)_x = (CH_2 . N . SO_2 . C_6H_5)_x + (H_2O)_x.$$

Analyse: Ber. für $(C_7H_7NSO_2)_x$.

Procente:	C 49.70,	H 4.14,	N 8.28,
Gef.	» » 49.90, 49.89,	» 4.32, 4.72,	» 8.17, 8.16,

Ber. Procente: S 18.94, O 1894.
Gef. » » 18.75, 18.75.

Die Molecularbestimmung nach Raoult in Naphtalin ergab, dass für diesen Körper die empirische Formel zu verdreifachen ist:

Ber. für $(CH_2 . N . SO_2 . C_6H_5)_3$: 507,
Gef.: 479 u. 510.

Es handelt sich bei diesem ›Tribenzolsulfon-trimethylen-triimid‹ jedenfalls um einen sechsgliedrigen Ring, analog den im Trioxymethylen, in den Trithioaldehyden vorhandenen, nur dass hier die ringförmige Bindung statt durch Sauerstoff- oder Schwefelatome durch Stickstoffatome vermittelt wird. Ob dieser Körper bei Anwendung des Trioxymethylens an Stelle des Formaldehyds ebenfalls und vielleicht ausschliesslich entsteht, wurde nicht untersucht, da Versuche mit Benzamid ergeben hatten, dass stets das gleiche (hier monomoleculare) Product, das Methylendiamindibenzoyl entsteht, gleichgültig, ob man Formaldehydlösung oder festes Oxymethylen benutzt.

Beim Verseifen mit concentrirter Salzsäure im Druckrohr bei 160° wird der Körper vollständig gespalten in Ammoniak (als Salmiak gewonnen), Formaldehyd (Reduction von Silbernitrat) und die Componenten der Benzolsulfosäure; eine organische Base war in den Zersetzungsproducten nicht aufzufinden.

Der alkaliunlösliche Körper b) ist in Alkohol leicht löslich und zeigt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in schönen glänzenden Nadeln gewonnen, den Schmelzpunkt 132°. Er besitzt die gleiche empirische Zusammensetzung wie der Körper a, nämlich $C_7H_7.NSO_2$. (Obgleich die Zahlen hier trotz sorgfältigster Umkrystallisation nicht scharf stimmen, liegt die Möglichkeit einer anderen Zusammensetzung wohl kaum vor).

Analyse: Ber. für $C_7H_7.N.SO_2$.

Procente:	C 49.70,		H 4.14,		N 8.28,	
Gef.	»	» 49.08, 49.33, 49.38,	»	4.55, 4.82, 4.92,	»	8.29, 7.78,

Ber. Procent: S 18.94, O 18.94.
Gef. » » 18.73.

Der Körper besitzt die doppelte Moleculargrösse der empirischen Formel:

Ber. für $(C_7H_7NSO_2)_2$: 338,
Gef.: 375 u. 388.

Ein Körper, dem die einfache Moleculargrösse zukäme, wurde nicht beobachtet; ebensowenig ein Körper, in dem nach Analogie der Reaction zwischen Formaldehyd und Benzamid ein Molekül des Aldehyds mit zwei Molekülen des Amins in Verbindung getreten wäre; ein solcher Körper, ein Dibenzolsulfo-methylen-diamid müsste nach der Hinsberg'schen Regel in Alkali löslich sein, da er zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome besitzen würde.

Freiburg, Laboratorium von Prof. Baumann.

411. E. Schulze und S. Frankfurt: Ueber das Vorkommen von Betaïn und Cholin in Malzkeimen und im Keim des Weizenkorns.

(Eingegangen am 11. August.)

Aus Malzkeimen [1]) und aus Weizenkeimen [2]) lassen sich Betaïn und Cholin in folgender Weise gewinnen: Man extrahirt die genannten Materialien mit Wasser [3]), versetzt die Extracte mit Bleiessig, so lange noch ein Niederschlag entsteht, säuert die Filtrate mit Schwefelsäure an und fügt, nach nochmaliger Filtration, Phosphorwolframsäure zu. Die durch dieses Reagens hervorgebrachten Niederschläge werden, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, mit Kalkmilch in der Kälte zersetzt. Die von den unlöslichen Calcium-Verbindungen abfiltrirten Flüssigkeiten behandelt man zur Entfernung des gelösten Calciumhydroxyds mit Kohlensäure, neutralisirt sie nach der Filtration mit Salzsäure, dunstet zum Syrup ein und extrahirt letzteren mit heissem 90—95procentigem Weingeist. Den Extracten fügt man alkoholische Quecksilberchlorid-Solution zu. Es scheiden sich Qecksilberdoppelsalze aus, welche nach mehrtägigem oder mehrwöchentlichem Stehen von der Mutterlauge getrennt und sodann aus Wasser umkrystallisirt werden. Der am schwersten lösliche Theil der Krystalle schliesst das Cholin ein, während sich das Betaïn in dem leichter löslichen Theil vorfindet. Man kann demgemäss durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Wasser die Quecksilberdoppelsalze des Cholins und des Betaïns von einander trennen; man kann aber auch so verfahren, dass man die nur ein oder zweimal aus Wasser umkrystalli-

---

[1]) Als Malzkeime bezeichnet man bekanntlich die beim Trocknen und Sieben des Malzes abfallenden Wurzelchen der Gerstekeimlinge. Wir erhielten dieselben aus einer hiesigen Brauerei in sehr guter Qualität.

[2]) Weizenkeime werden als Abfall in der Müllerei erhalten. Doch haften den auf mechanische Weise von den Weizenkörnern abgelösten Keimen stets Theilchen des Mehlkörpers an; auch sind ihnen meistens noch Unreinigkeiten anderer Art beigemengt. Die Quantität der letzteren betrug jedoch in dem von uns verwendeten Material nur ungefähr 5 pCt. des Gewichts.

[3]) Wir verwendeten bei den Weizenkeimen Wasser von 25° C., bei den Malzkeimen solches von ungefähr 50° C. Die aus letzterem Material dargestellten Extracte filtrirten sehr schlecht. Wir haben daher auch einen besser filtrirenden Extract verarbeitet, welcher aus Malzkeimen mittels heissen 90procentigen Weingeists dargestellt worden war; auch aus diesem liessen sich die eben genannten Basen gewinnen. Doch war das Resultat nur ein gutes, wenn man die Basen durch Phosphorwolframsäure ausfällte; eine Verarbeitung des weingeistigen Extracts nach dem von E. Schulze (Diese Berichte 22, S. 1827) auf die Wickensamen angewendeten Verfahren lieferte nach den von Dr. J. B. Lindsey in unserem Laboratorium ausgeführten Versuchen höchst unreine Producte.

sirten Salze durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die dabei erhaltenen Chlorhydrate durch Behandlung mit kaltem absolutem Alkohol trennt; salzsaures Cholin löst sich in letzterem auf, während salzsaures Betaïn zurückbleibt [1]).

Die Identificirung der genannten Basen geschah in folgender Weise:

1. Betaïn aus Malzkeimen. Das Chlorhydrat krystallisirte aus Wasser in schönen durchsichtigen Tafeln und gab die dem salzsauren Betaïn zukommenden Reactionen [2]): Die Analyse lieferte Resultate, welche der Formel $C_5H_{11}NO_2 . HCl$ entsprechen [3]):

Analyse: Ber. Procente: N 9.12, Cl 23.12.
Gef. » » 9.30, » 23.08, 23.04.

Eine krystallographische Untersuchung, welche wir der Güte des Herrn Professor K. von Haushofer in München verdanken, ergab, dass das Salz in den Krystallformen mit salzsaurem Betaïn vollständig übereinstimmt [4]).

2. Betaïn aus Weizenkeimen. Das aus wässriger Lösung krystallisirte Chlorhydrat stimmte sowohl im Aussehen wie in den Reactionen mit dem aus den Malzkeimen gewonnenen Salz überein. Die Analyse lieferte Zahlen, welche der Formel $C_5H_{11}NO_2 . HCl$ entsprechen:

Analyse: Ber. Procente: N 9.12, Cl 23.12.
Gef. » » 9.13, 9.47, » 23.14, 23.31.

Das Chloraurat der Base krystallisirte in glänzenden Blättchen. Dieselben schmolzen im Capillarröhrchen gleichzeitig mit einem Präparat des Chloraurats, für dessen Darstellung Betaïn aus Wickensamen [5]) gedient hatte. Der Goldgehalt des Chloraurats betrug 43.26 pCt., während die Theorie 43.06 pCt. verlangt.

3. Cholin aus Malzkeimen. Das Chlorhydrat wurde in bekannter Weise in das Chlorplatinat übergeführt. Letzteres schien nicht völlig rein zu sein; denn beim Behandeln der Krystalle mit kaltem Wasser blieb eine freilich nur geringe Menge einer in Wasser

---

[1]) Damit die Trennung eine vollständige wird, ist die weingeistige Lösung des salzsauren Cholins wieder einzudampfen, der Verdampfungsrückstand im Exsiccator völlig auszutrocknen und dann wieder in kaltem absolutem Alkohol aufzunehmen.

[2]) Vgl. in Betreff derselben Zeitschr. f. physiologische Chemie 15, 145.

[3]) Die hier und im Folgenden aufgeführten Stickstoffbestimmungen sind nach der volumetrischen Methode ausgeführt worden.

[4]) Sehr charakteristisch ist für diese Krystalle nach der Mittheilung des Herrn Prof. v. Haushofer der von den früheren Beobachtern nicht angegebene Umstand, dass die Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene ist und dass eine der optischen Axen in der basischen Fläche austritt.

[5]) Diese Berichte 22, 1827.

ziemlich schwer löslichen, nur schwach gelb gefärbten Substanz zurück. Zur Reinigung behandelten wir daher das Salz mit heissem verdünnten Weingeist, dunsteten die filtrirte Lösung im Wasserbade ein und krystallisirten den Verdampfungsrückstand aus Wasser um. Das Chloroplatinat krystallisirte nun bei langsamem Verdunsten seiner wässrigen Lösung in orangerothen Tafeln, welche im Aussehen mit dem aus anderem Material dargestellten Chloroplatinat des Cholins übereinstimmten; aus heissem verdünnten Weingeist schied es sich beim Erkalten in Krystallen aus, welche unter dem Mikroskop das Aussehen von Octaëdern zeigten [1]). Das bei Zerlegung des Chloroplatinats erhaltene Chlorhydrat, welches in kaltem absolutem Alkohol löslich war, krystallisirte in zerfliesslichen Nadeln und gab die dem salzsauren Cholin zukommenden Reactionen [2]), von denen besonders die krystallinische Fällung mit Kaliumquecksilberjodid zu beachten ist. Das in Wasser schwer lösliche Chloraurat gab bei der Analyse 44.31 pCt. Gold, während die Theorie für Cholingoldchlorid 44.43 pCt. verlangt.

4. Cholin aus Weizenkeimen. Das Chloroplatinat krystallisirte beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in orangerothen Tafeln, welche im Aussehen dem Cholinplatinchlorid anderer Herkunft glichen. Das Chlorhydrat krystallisirte in zerfliesslichen Nadeln, welche in kaltem absolutem Alkohol leicht löslich waren; es gab die dem salzsauren Cholin zukommenden Reactionen. Das Chloraurat gab bei der Analyse 44.55 pCt. Gold, während die Theorie 44.43 pCt. verlangt.

Bekanntlich ist das Cholin nach den neueren Untersuchungen verbreitet in den Pflanzen und findet sich insbesondere in vielen Pflanzensamen vor. Betaïn ist ausser in den Rüben und in Lycium barbarum bisher in den Samen von Gossypium [3]), Vicia sativa [4]) und Artemisia Cina [5]) gefunden worden [6]). Es ist bemerkenswerth, dass diese beiden in der chemischen Constitution einander ähnlichen Stickstoffverbindungen häufig neben einander gefunden worden sind, so z. B. in den oben genannten Samen, sowie in den jetzt von uns untersuchten Objecten. Dabei ist noch zu beachten, dass die Quanti-

[1]) Was mit den für Cholinplatinchlorid gemachten Angaben übereinstimmt.

[2]) Vgl. in Betreff derselben Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, 144.

[3]) Ritthausen und Weger, Journ. f. prakt. Chem. 20, 32. Als Material für die Darstellung dienten die im Handel vorkommenden Baumwollsamenkuchen.

[4]) E. Schulze, diese Berichte 22, 1827.

[5]) E. Jahns, diese Berichte 26, 1493.

[6]) Auch fand es Brieger (Ueber Ptomaïne, 3, 77) in der Miesmuschel

täten, in denen jene Stoffe sich neben einander vorfinden, im gleichen Material wechselnde zu sein scheinen [1]).

Nach C. Scheibler[2]) und O. Liebreich[3]) ist das Betaïn in den Rüben und in der Rübenmelasse wahrscheinlich nicht frei oder in Form von Salzen, sondern in festerer Verbindung, ähnlich dem Cholin im Lecithin, enthalten. Ob das Gleiche auch für das in anderen Objecten vorhandene Betaïn gilt, weiss man bis jetzt nicht. Was das Cholin betrifft, so ist es zwar denkbar, dass dasselbe während der Verarbeitung vegetabilischer Substanzen durch Abspaltung aus Lecithin entsteht; findet man es jedoch, wie es in den jetzt von uns beschriebenen Versuchen der Fall war, in wässrigen Extracten vor, so kann es nicht während der Verarbeitung dieser Extracte aus Lecithin entstanden sein, da letzteres bekanntlich in Wasser unlöslich ist.

Was die Ausbeute an Betaïn und Cholin aus Malz- und Weizenkeimen betrifft, so können wir darüber nur approximative Angaben machen. Aus 3 Kilo Weizenkeimen erhielten wir 5—6 g salzsaures Betaïn; die gleichzeitig erhaltene Cholinquantität war bedeutend geringer. Bei den Malzkeimen war die Ausbeute an Betaïn etwas geringer, diejenige an Cholin etwas grösser, als aus den Weizenkeimen.

Da die von uns verwendeten Weizenkeime kein ganz reines Material waren, so bedurfte es noch eines Beweises dafür, dass die von uns zur Abscheidung gebrachten stickstoffhaltigen Basen aus den Keimen, und nicht aus den Beimengungen stammten. Dass die Basen nicht aus den, den Keimen anhängenden, Partikelchen des Mehlkörpers stammten, zeigte ein mit weissem Weizenmehl ausgeführter Versuch; ein aus solchem Mehl dargestellter Extract gab, als wir ihn in der oben beschriebenen Weise behandelten, nur einen sehr schwachen, erst beim Stehen der Flüssigkeit sich ausscheidenden Niederschlag mit Phosphorwolframsäure und konnte also nur eine höchst geringe Menge von Basen enthalten. Wir haben ferner eine kleine Quantität der Keime durch Auslesen so weit als möglich von den Beimengungen befreit und

[1]) Böhm (Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmacologie, 19, 60 und 87) untersuchte Baumwollsamenkuchen, welche soviel Cholin enthielten, dass diese Kuchen bei der Verfütterung an Kühe schädlich wirkten; Rittthausen und Weger (loc. cit.) erhielten aus Baumwollsamenkuchen Betaïn, erwähnen aber nicht die gleichzeitige Anwesenheit von Cholin; W. Maxwell (American Chem. Journ. 93, 469) fand in den genannten Kuchen Cholin und Betaïn neben einander, jedoch mehr Betaïn als Cholin. In den Samen von Vicia sativa fand E. Schulze (loc. cit.) neben Betaïn eine relativ beträchtliche Quantität von Cholin; J. B. Lindsey erhielt bei einer in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchung aus einem anderen Muster der gleichen Samenart Cholin nur in kaum nachweisbarer Menge, dagegen eine relativ beträchtliche Quantität von Betaïn.

[2]) Diese Berichte 3, 159. [3]) Diese Berichte 3, 161.

sodann in der oben angegebenen Weise behandelt. Wir erhielten wieder einen starken Niederschlag mit Phosphorwolframsäure und bei Verarbeitung desselben konnten wir wieder Betaïn und Cholin, welche mit Hülfe ihrer Reactionen identificirt wurden, gewinnen. Es ist also zweifellos, dass die von uns dargestellten Basen, wenn nicht ausschliesslich, so doch zum grössten Theil, aus den Keimen selbst stammten.

Zürich, Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

412. A. Michaelis und G. Schröter: Ueber das Thionylbenzylhydroxylamin und den Dibenzyloxyharnstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

Nachdem von dem Einen[1]) von uns gezeigt war, dass sich sowohl in den Hydrazinen wie in den primären Aminen die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Thionyl ersetzen lassen, war es mit grosser Wahrscheinlichkeit zu erwarten, dass sich auch in das Hydroxylamin oder in dessen Derivate das Thionyl einführen lassen würde. Wir haben Versuche in dieser Richtung zunächst mit dem relativ leicht darzustellenden α-Benzylhydroxylamin, $C_7H_7.O.NH_2$, angestellt und sind auch zu dem gewünschten Resultat gelangt.

Das salzsaure α-Benzylhydroxylamin wurde nach der Methode von Behrend und Leuchs[2]) durch Verseifen des Benzylacetoxims, $C_7H_7ON:C(CH_3)_2$, mit concentrirter Salzsäure dargestellt und aus diesem die freie Base durch Zersetzung in wässriger Lösung mit Natronlauge und wiederholtes Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie bildete eine farblose, bei 123° unter 50 mm Druck siedende Flüssigkeit.

Während das salzsaure Salz weder in Benzollösung noch unverdünnt mit Thionylchlorid gekocht in Reaction tritt, wird das freie α-Benzylhydroxylamin in normaler Weise von Thionylchlorid angegriffen. 30 g der Base wurden mit viel absolutem Aether gemischt und tropfenweise eine ätherische Lösung von 10 g Thionylchlorid zugegeben, wobei sich sofort unter Erwärmung eine reichliche Menge des salzsauren Salzes der Base voluminös ausscheidet. Nach mehrstündigem Stehen wird die ätherische Lösung abfiltrirt; mit Aether nachgewaschen und von der gesammten Flüssigkeit, die, falls sie sich nachträglich getrübt hat, eventuell nochmals filtrirt worden ist, der

[1]) Ann. d Chem. 270, 108; 274. 173. [2]) Ann. d. Chem. 257, 203.

Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Thionylbenzylhydroxylamin wird dann durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt, da es bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt übergeht. Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_7ON:SO$.

Ber. Procente: C 49.70, H 4.14, N 8.28, S 18.93[1]).
Gef. » » 49.60, 50.20, » 3.79, 4.37, » 8.54, 7.94, » 18.59.

Das Thionylbenzylhydroxylamin, $C_7H_7ON:SO$, bildet eine schwach gelb gefärbte, dem Thionylanilin sehr ähnlich sehende Flüssigkeit, die bei 153—154° unter 50 mm Druck siedet und von schwachem, dem α-Benzylhydroxylamin ähnlichen Geruch ist. Von Wasser wird die Verbindung erst beim Kochen allmählich unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt, doch geht immer ein Theil derselben unzersetzt mit Wasserdämpfen über und kann dem Destillat mit Aether entzogen werden. Mit Natronlauge wird sie sehr leicht zersetzt, indem die freie Base und schwefligsaures Salz entstehen:

$$C_7H_7.O.N:SO + 2NaOH = C_7H_7.O.NH_2 + Na_2SO_3.$$

Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt daher der Geruch nach der freien Base auf, während sich beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure reichlich schweflige Säure entwickelt (Thionylaminreaction).

Beim längeren Stehen an feuchter Luft, sowie beim Vermischen mit feuchtem Aether geht das Thionylbenzylhydroxylamin allmählich in einen festen krystallinischen Körper über, der sich als die Verbindung des α-Benzylhydroxylamins mit Schwefeldioxyd, $2(C_7H_7ONH_2), SO_2$, erwies, oder als das benzylthionhydroxylaminsaure Benzylhydroxylamin[2])

$$NH<\begin{matrix}SO_2NH_3OC_7H_7\\ OC_7H_7\end{matrix}.$$

Dieselbe Verbindung entsteht leicht, wenn man trockenes Schwefeldioxyd in mit wenig Aether verdünntes α-Benzylhydroxylamin einleitet.

Analyse: Ber. Procente: S 10.32.
Gef. » » 10.03.

Die Verbindung bildet weisse Blättchen, die bei 84—85° unter Zersetzung und theilweiser Sublimation schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich sind. Versetzt man eine alkoholische Lösung mit Benzaldehyd, so wird Schwefeldioxyd frei und es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols ein Oel, das offenbar aus α-Benzylbenzaldoxim, $C_7H_7ONCH.C_6H_5$, besteht.

---

[1]) Die Verbindung enthält leicht geringe Mengen einer schwefelfreien Substanz, so dass die Schwefelbestimmungen anfangs zu niedrig ausfielen.

[2]) Vgl. Michaelis, Ann. d. Chem. 274, 183.

Versetzt man eine Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin in absolutem Alkohol mit Thionylbenzylhydroxylamin, so scheidet sich nach kurzer Zeit ziemlich reichlich Thionylphenylhydrazon aus:

$$C_7H_7ON:SO + C_6H_5NH.NH_2 = C_7H_7ONH_2 + C_6H_5NHN:SO.$$

Das Thionylbenzylhydroxylamin verhält sich also gegen Phenylhydrazin ganz ähnlich wie das Thionylanilin, doch scheint die Reaction nicht so schnell und so glatt zu verlaufen als bei diesem.

Es nimmt daher das Thionylbenzylhydroxylamin seiner Stabilität nach eine Mittelstufe zwischen Thionylanilin und Thionylphenylhydrazon ein.

Zum Vergleich mit der Wirkungsweise des Thionylchlorids haben wir auch die des Carbonylchlorids $COCl_2$ auf α-Benzylhydroxylamin studirt. Versetzt man eine Benzollösung der Base mit Phosgen in Toluollösung, so tritt auch hier schon in der Kälte Reaction ein und es scheidet sich unter spontaner Erwärmung salzsaures α-Benzylhydroxylamin ab. Das Filtrat hiervon hinterläßt nach dem Verdunsten des Benzols und Toluols eine krystallinische Masse, die durch Auflösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther rein erhalten wird. Sie ergab sich als der Dibenzyloxyharnstoff, $CO<\begin{matrix}NH(OC_7H_7)\\NH(OC_7H_7)\end{matrix}$.

Analyse: Ber. Procente: C 66.17, H 5.88, N 10.29,
Gef. » » 65.96, » 6.02, » 10.16.

Der Harnstoff bildet sehr feine verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 88°, die in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. leicht, in Petroleumäther unlöslich sind. Von Wasser wird der Harnstoff in der Kälte schwer, in der Hitze leichter gelöst und läßt sich unverändert aus demselben umkrystallisiren. Beim Erhitzen im Reagensglas über freier Flamme zersetzt er sich unter Gasentwickelung, scheint aber sonst sehr beständig zu sein.

Der Dibenzyloxyharnstoff schliesst sich dem von Behrend und Leuchs[1]) dargestellten Monobenzyloxyharnstoff, sowie dem von Voltmer[2]) aus Carbanil und Benzylhydroxylamin erhaltenen Phenylbenzyloxyharnstoff an.

Auch gegen das α-Benzylhydroxylamin verhält sich das Thionylchlorid also charakteristisch verschieden vom Carbonylchlorid. Während ersteres stets nur Verbindungen liefert, bei denen SO mit einem Stickstoffatom doppelt gebunden ist, tritt das Carbonyl am leichtesten mit zwei Stickstoffatomen durch eine Bindung zusammen.

Rostock, im August 1893.

---

[1]) Ann. d. Chem. 257, 203. [2]) Diese Berichte 24, 378.

413. A. Michaelis und W. Jacobi: Ueber die Thionylamine ungesättigter Basen und über Thionylphenylpropylamin [1].

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

Durch den Einen von uns ist kürzlich das Verhalten des Thionylchlorids gegen primäre Amine verschiedener Art festgestellt [2]). Es fehlten jedoch noch Erfahrungen über das Verhalten der Amine mit ungesättigten Radicalen gegen das genannte Chlorid. Wir haben nun in dieser Richtung Untersuchungen ausgeführt und dabei zunächst die Reactionsfähigkeit des Allylamins und des Butylallylmethylcarbinamins studirt, sowie aus unten anzugebenden Gründen ein Thionylphenylpropylamin dargestellt.

1. Thionylchlorid und Allylamin.

Gemäss der allgemeinen Darstellungsmethode der Thionylamine der aliphatischen Reihe wurden 3 Mol. reines (aus Senföl nach der Methode von A. W. v. Hofmann erhaltenes) Allylamin in wasserfreiem Aether gelöst und unter Eiskühluog 1 Mol. mit Aether verdünntes Thionylchlorid hinzugefügt. Es schied sich sofort ein weisser bald gelb bis gelbbraun werdender Körper aus, von dem nach einiger Zeit abfiltrirt wurde. Das Filtrat hinterliess beim Abdestilliren des Aethers eine bräunliche halbflüssige Masse, welche sich bei 100° auch im luftverdünnten Raum unter heftigen Reactionserscheinungen zersetzte, ohne ein Destillationsproduct zu geben. Auch durch Erhitzen von Thionylchlorid mit in Benzol suspendirtem salzsaurem Allylamin oder durch Einwirkung von Thionylanilin auf Allylamin konnte kein Thionylallylamin erhalten werden. In allen Fällen entstand ein Product, das sich schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade unter lebhafter Reaction zersetzte. Das Allylamin verhält sich also ganz anders gegen Thionylchlorid wie das Propylamin, die entsprechende gesättigte Verbindung, die leicht ein bei 104° unzersetzt siedendes Thionylamin bildet.

2. Thionylchlorid und Butallylmethylcarbinamin.

Als zweite ungesättigte Base wählten wir das Butallylmethylcarbamin, $CH_2 : CH . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3) . NH_2$, weil bei dieser die Amingruppe sehr weit von der doppelten Bindung entfernt ist. Das Butallylmethylcarbinamin war nach den Angaben von G. Merling [3]) dargestellt und bildete eine farblose, bei 117—118° siedende, nach Piperidin riechende Flüssigkeit.

[1]) Auszug aus einem Theil der Inauguraldissertation des Hrn. Jacobi: Einwirkung von Chlorwasserstoffgas und von Thionylchlorid auf ungesättigte Basen. Rostock 1893.

[2]) Michaelis, Ann. d. Chem. 274, 173. [3]) Ann. d. Chem. 264, 323.

Butallylmethylcarbinthionylamin,
$CH_2 : CH . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)N : SO$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden drei Mol. der Base und ein Mol. Thionylchlorid in Aetherlösung zusammengebracht, vom sofort ausgeschiedenen salzsauren Salz abfiltrirt und das Filtrat destillirt. Nach Entfernung des Aethers ging eine farblose Flüssigkeit über, welche sich als reines Butallylmethylcarbinthionylamin erwies.

Analyse: Ber. Procente: N 9.65, S 22.06.
Gef. » 9.99, » 21.98.

Die Verbindung bildet eine farblose schwach rauchende Flüssigkeit von süeslich-aromatischem Geruch. Sie siedet bei 156—158° völlig unzersetzt und hat das spec. Gew. 0.9986 bei 15°. Von Wasser wird sie langsam, von Alkali rasch zersetzt.

Das Allylamin, bei dem die NH_2-Gruppe in der Nähe eines Kohlenstoffatoms sich befindet, das mit dem folgenden durch doppelte Verbindung vereinigt ist, verhält sich also vollkommen verschieden gegen Thionylchlorid, wie das Butallylmethylcarbinamin, bei welchem, wie schon gesagt, die NH_2-Gruppe von der doppelten Bindung weit entfernt ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier eine allgemeine Beziehung vorliegt, doch sind zur Aufstellung sicherer Schlüsse noch weitere Versuche erforderlich.

Da im Allgemeinen die aromatischen Thionylamine beständiger sind als die aliphatischen, so war es von Interesse, das Verhalten des Phenylallylamins, d. h. des Styrylamins, $C_6H_5CH : CH . CH_2 . NH_2$, gegen Thionylchlorid zu erforschen. Ein solches Amin, das kürzlich von Th. Posner[1]) nach der schönen Methode von Gabriel dargestellt worden ist, war jedoch zur Zeit der Ausführung unserer Versuche noch nicht bekannt und auch nach Methoden wie sie zur Darstellung anderer ungesättigter Basen angewandt werden, nicht zu erhalten. Das Zimmtaldehydphenylhydrazon wird z. B. nach Tafel[2]) durch Natriumamalgam nicht in Phenylallylamin, sondern in Phenylpropylamin übergeführt. Wir haben die Versuche von Tafel wiederholt und können dessen Angaben bestätigen. Da wir auf diese Weise in Besitz grösserer Mengen von Phenylpropylamin gelangt waren, so haben wir auch die Einwirkung des Thionylchlorides auf diese Verbindung untersucht, weil dieselbe in Hinsicht auf das merkwürdige Verhalten des Phenylmethylamins, d. h. des Benzylamins (s. d. folgende Mittheilung) von Interesse war.

Zur Darstellung des Phenylpropylamins verfuhren wir in verschiedenen Einzelnheiten anders wie Tafel. Da wir auf diese Weise eine gute Ausbeute erhielten, halten wir es für zweckmässig, unser Verfahren genauer anzugeben.

[1]) Diese Berichte 26, 1856. [2]) Diese Berichte 19, 1926 u. 1930.

Darstellung des Phenylpropylamins.

Das Cinnamylidenphenylhydrazon wird leicht durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Zimmtaldehyd und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gewonnen und scheidet sich sofort unter Erwärmung als schwefelgelbes, fein krystallinisches Pulver aus.

Es schmilzt aus heissem Alkohol umkrystallisirt bei 169 — 170° und ist in Aether oder in Wasser völlig unlöslich, in Eisessig und in heissem Alkohol löslich.

Zur Gewinnung des Phenylpropylamins werden am besten 60 g des rohen Hydrazons in 500 ccm Alkohol und 150 ccm Eisessig aufgeschlemmt und bei 40—50° 48 g Natrium in Form von 2 procentigem Amalgam langsam und unter beständigem Rühren (am besten mit Hülfe einer kleinen Turbine) eingetragen. Nachdem die Reduction beendet, destillirt man den Alkohol ab, scheidet durch Natronlauge das Gemenge von Phenylpropylamin und Anilin ab und setzt zu diesem verdünnte Schwefelsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Das freie Anilin wird dann durch Ausschütteln mit Aether entfernt und das Phenylpropylamin aus dem schwefelsauren Salz durch Alkali abgeschieden[1]). 100 g Zimmtaldehyd liefern 47 g der reinen Base.

Phenylpropylamin ist eine klare ölige farblose Flüssigkeit, die einen unangenehmen, schwach aromatischen Geruch besitzt und bei 216—218° siedet. Sie besitzt das spec. Gew. 0.951 bei 15°, ist in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich, in Wasser fast unlöslich und zieht an der Luft rasch Kohlensäure an, indem sich ein festes krystallinisches Salz bildet. Durch Salzsäuregas fällt in Aetherlösung das seideglänzende, luftbeständige salzsaure Salz aus.

Goldchlorid giebt in salzsaurer Lösung der Base einen schön blättrig-krystallinischen Niederschlag, welcher sich jedoch rasch unter Reduction zu Gold zersetzt. Platinchlorid bildet dagegen ein beständiges Doppelsalz, $(C_6H_5CH_2.CH_2CH_2.NH_2, HCl)_2PtCl_4$, von blassgelber Farbe. Es is kleinblättrig-krystallinisch und in Wasser schwer löslich. Umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, liegt der Schmelzpunkt desselben bei 233°, indem Zersetzung und Schwärzung eintritt.

Analyse: Ber. Procente: Pt 28.61.
Gef. » » 28.60, 28.98.

Zur näheren Charakterisirung der Base haben wir noch den Sulfoharnstoff derselben dargestellt. Giebt man gleiche Volume Phenylpropylamin und Phenylsenföl zusammen, so entsteht unter starker Erwärmung ein dickflüssiges klares Oel, aus dessen heisser alkoholischer Lösung sich beim Erkalten schöne Krystalle des

[1]) vergl. G. Merling, Ann. d. Chem. 264, 324.

Phenylpropylphenylsulfoharnstoffs,

$$CS<^{NHC_6H_5}_{NH.CH_2.CH_2CH_2C_6H_5}$$

ausscheiden.

Analyse: Ber. Procente: S 11.85.
Gef. » » 11.25, 11.87.

Der Harnstoff ist luftbeständig, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich, und schmilzt bei 95—96°.

Phenylpropylthionylamin, $C_6H_5CH_2CH_2CH_2.N:SO$.

Diese Verbindung liess sich am besten durch Einwirkung von Thionylchlorid auf das salzsaure Salz erhalten. 10 g Phenylpropylamin wurden in dem fünffachen Volum Benzol gelöst und bis zur Sättigung unter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Das in Form schneeweisser Nädelchen ausgeschiedene Salz wurde unter Zusatz von mehr Benzol mit 7.5 g (ber. 7.02 g) Thionylchlorid längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, bis unter Entwicklung von Salzsäure fast völlige Lösung eingetreten war, filtrirt und das Benzol unter 23 mm Druck bei 30° abdestillirt. Der Rückstand wurde mit (bei 50°) siedendem Petroläther ausgeschüttelt und die gelbrothe, vom Bodensatz abgegossene Lösung im Wasserbade unter Einleiten von Wasserstoff vom Petroläther befreit. Es hinterblieb eine braungelbe, klare Flüssigkeit, welche ihrem Verhalten und einer Schwefelbestimmung nach das Thionylphenylpropylamin, gefärbt durch eine geringe Menge einer Verunreinigung, darstellte.

Analyse: Ber. Procente: S 17.70.
Gef. » » 17.36.

Phenylpropylthionylamin besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, ist schwerer als Wasser und wird durch Alkali unter Bildung von Phenylpropylamin und schwefligsaurem Salz zersetzt. Es lässt sich weder unter gewöhnlichem noch vermindertem Luftdruck destilliren, sondern zersetzt sich hierbei, ohne Entstehung eines Aldehydes (s. die folgende Mittheilung).

Phenylpropylthionaminsäure, $NH<^{SO_2H}_{CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5}$.

Setzt man zu einer Lösung des Phenylpropylamins in trocknem Aether Schwefeldioxyd, so fällt diese Verbindung als weisses amorphes Pulver aus, das luftbeständig ist und sich in Wasser und Alkohol leicht löst.

Analyse: Ber. Procente: S 16.08.
Gef. » » 15.98, 16.14.

Versetzt man die Lösung der Säure in Alkohol mit der molecularen Menge von Phenylpropylamin, so scheiden sich aus der klaren Lösung nach einiger Zeit schöne glänzende Krystallblättchen aus, die mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, das

phenylpropylthionaminsaure Phenylpropylamin,

$$NH<\begin{matrix}SO_2NH_3C_3H_6 . C_6H_5\\ C_3H_6 . C_6H_5\end{matrix},$$

darstellen.

Analyse: Ber. Procente: S 9.48.
Gef. » » 9.63.

Die Verbindung beginnt sich bei 290° zu zersetzen ohne zu schmelzen.

Benzaldehyd-Phenylpropylthionaminsäure,

$$SO_2HN<\begin{matrix}C_3H_6 . C_6H_5\\ CH<OH\\ \quad C_6H_5\end{matrix}.$$

Fügt man zu der wässrigen Lösung der Phenylpropylthionaminsäure die berechnete Menge Benzaldehyd, so scheidet sich diese Verbindung in schönen quadratischen Blättchen allmählich aus.

Analyse: Ber. Procente: S 10.48.
Gef. » » 10.23, 10.52.

Die Verbindung schmilzt bei 105—106°.

Rostock. August 1993.

414. A. Michaelis: Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylamin und dessen Homologen, sowie über einige Derivate der letzteren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

Michaelis und Storbeck[1]) haben gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylamin nicht ein Thionylbenzylamin sondern Benzaldehyd entsteht und dass dementsprechend durch Einwirkung von Thionylanilin auf das genannte Amin Benzylidenanilin gebildet wird.

Es musste nun von Interesse sein, festzustellen, wie sich die Homologen des Benzylamins, also einerseits die isomeren Tolubenzylamine, anderseits die isomeren Phenyläthylamine und Phenylpropylamine, verhalten würden.

Ich habe die Reaction des Thionylanilins mit den genannten Aminen zunächst hinsichtlich des ganzen Vorganges der Reaction speciell am Benzylamin in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. G. Schröter aufzuklären gesucht, während Hr. Linow auf meine Veranlassung die

[1]) Ann. d. Chem. 274, 197.

Reaction des Thionylchlorides mit den Homologen des Benzylamins, speciell hinsichtlich der Bildung von Aldehyden und Ketonen verfolgt hat. Ausserdem hat Hr. Linow einige neue Derivate der von ihm dargestellten Amine untersucht.

1. Thionylanilin und Benzylamin.

von A. Michaelis und G. Schröter.

Bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Benzylamin entstand, wie früher gezeigt, neben Benzylidenanilin eine unlösliche schwefelhaltige Verbindung, deren Natur noch nicht aufgeklärt war und die mit Wasser zusammengebracht eine Lösung lieferte, in der thioschwefelsaures Ammonium, vielleicht neben trithionsaurem Salz enthalten war. Wir haben zunächst diese schwefelhaltige Verbindung näher untersucht. Dieselbe liess sich als solche schwer rein erhalten, da sie auch bei fortgesetztem Auswaschen mit Aether nicht frei von organischen Verbindungen zu erhalten war; sie ergab z. B. nach Tage langem Waschen mit Aether und sorgfältigem Trocknen noch 2.7 Proc. Kohlenstoff. Zur weiteren Untersuchung wurde die Verbindung in Wasser gelöst und der Gehalt an thioschwefelsaurem Salz durch Titration mit einer Jodlösung ermittelt. 0.2694 g Substanz verbrauchten in wässriger Lösung z. B. 5.1 ccm einer Jodlösung, welcher im ccm 0.0122 g Jod entsprach. Die Verbindung enthielt also 28.12 Proc. Ammoniumthiosulfat und dieser Gehalt liess sich durch weiteres Auswaschen mit Aether nur auf 29.27 Proc. steigern. Um festzustellen, woraus die Hauptmenge der schwefelhaltigen Verbindung bestände, wurde eine grössere Menge derselben in Wasser gelöst und die wässrige Lösung neben Schwefelsäure im Exsiccator concentrirt. Es schied sich so nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von farblosen Krystallen aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurden. Diese ergaben sich als reines trithionsaures Ammonium $(NH_4)_2 S_3 O_6$.

Analyse: Ber. Procente: S 42.10, N 12.28.
Gef. » » 42.12, 41.68, » 11.86, 11.52.

Thioschwefelsaures Ammonium würde dagegen verlangen

Ber. Procente: S 43.24, N 18.91.

Das trithionsaure Ammonium das bis jetzt nicht bekannt war, krystallisirt wie das Kaliumsalz wasserfrei und bildet wie dieses prismatische Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind, aber nicht an der Luft zerfliessen. Es bildet mit Säure erwärmt Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure und zeigt auch alle anderen Reactionen der trithionsauren Salze.

Das thioschwefelsaure Ammonium, das nach Rammelsberg an der Luft zerfliesslich, also leichter löslich ist als das trithionsaure Salz, musste sich in der Mutterlauge angesammelt haben. In der

That enthielt der Trockenrückstand jetzt zufolge Titration mit Jodlösung 42.73 Proc. dieses Salzes.

Danach ist mit Sicherheit festgestellt, dass in der wässrigen Lösung der bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Benzylamin entstehenden schwefelhaltigen Verbindung der Hauptmenge nach trithionsaures, in geringerer Menge thioschwefelsaures Ammonium enthalten ist, und zwar ersteres zu etwa $^7/_{10}$, letzteres zu $^3/_{10}$.

Das ätherische Filtrat enthielt, wie schon angeführt, Benzylidenanilin. Wurde dieses durch verdünnte Salzsäure in Anilin und Benzaldehyd gespalten und letzteres destillirt, so wurden immer neben demselben höher siedende schwefelhaltige Producte erhalten. Ueber diese erhielten wir Klarheit, als wir die Lösung des Benzaldehyds (in Benzol) nicht unmittelbar destillirten, sondern im Exsiccator neben Schwefelsäure concentrirten; es krystallisirte dann eine nicht unbeträchtliche Menge eines festen Körpers aus, der sich als reiner Schwefel erwies. Von diesem getrennt ergab die Flüssigkeit bei der Destillation nun fast reines Bittermandelöl.

Will man sich von der Bildung der so festgestellten Körper Rechenschaft geben, so ist dies nicht anders möglich, als dass man annimmt, es seien statt der genannten polythionsauren Salze ursprünglich wasserärmere Verbindungen, also Amide, bezw. Ammoniumsalze von Amidosäuren vorhanden gewesen, die erst durch Wasseraufnahme in die gefundenen Salze übergingen, und zwar statt:

$$N_2H_8S_2O_3 \text{ die Verbindung } N_2H_6S_2O_2 = SO_2{<}^{SNH_4}_{NH_2}$$

und statt

$$N_2H_8S_3O_6 \text{ die Verbindung } N_2H_6S_3O_5 = S{<}^{SO_2ONH_4}_{SO_2NH_2}.$$

In diesem Fall wird die Umsetzung unter Bildung von $SO_2{<}^{SNH_4}_{NH_2}$ durch die schon früher angegebene einfache Gleichung ausgedrückt:

$$2\,C_6H_5CH_2NH_2 + 2\,C_6H_5NSO = 2\,C_6H_5N:CHC_6H_5 + SO_2{<}^{SNH_4}_{NH_2},$$

während bei der Bildung von dem Amid der Trithionsäure auch Ammoniak neben Schwefel entstehen muss.

$$5\,C_6H_5CH_2NH_2 + 5\,C_6H_5N:SO = 5\,C_6H_5CH:NC_6H_5 + 3NH_3 + S_2 + S{<}^{SO_2NH_2}_{SO_2ONH_4}.$$

Beim Zusammenbringen mit Wasser geben die genannten Amide als thioschwefelsaures und trithionsaures Ammonium in Lösung.

2. Thionylchlorid und die Homologen des Benzylamins

von E. Linow.

Die Tolubenzylamine wurden nach den Angaben von Th. Kröber[1]) aus den entsprechenden Toluidinen durch Ueberführung in das Nitril und Reduction desselben nach Ladenburg's Methode erhalten.

Die Einwirkung des Thionylchlorids auf die Tolubenzylamine erfolgt immer so, dass zunächst das Thionylamin entsteht und auch das erst gebildete salzsaure Salz zersetzt wird. Man bringt daher zur Ausführung der Reaction zur Lösung von 1 Mol. der Base in Benzol 1 Mol. Thionylchlorid und erhitzt so lange, bis das zuerst abgeschiedene salzsaure Salz fast ganz verschwunden und die Salzsäureentwicklung beendet ist.

Das Filtrat wird dann durch Destillation aus dem Wasserbade, zuletzt im luftverdünnten Raum von Benzol befreit.

Es hinterbleibt eine trübe dunkle Flüssigkeit, die sich weder bei gewöhnlichem noch bei vermindertem Druck unzersetzt destilliren lässt. Eine Reinigung gelingt jedoch auch hier nach der in der vorhergehenden Mittheilung angegebenen Methode, indem man die rückständige Flüssigkeit in trockenem unter 50° siedendem Petroleumäther löst, filtrirt und den Aether durch Erhitzen im Wasserbade unter vermindertem Druck und wiederholtem Ein- und Austritt von Wasserstoff vollständig vertreibt. Die Thionylamine hinterbleiben dann als hellbräunliche, vollkommen klare, aromatisch riechende Flüssigkeiten, die alle Eigenschaften und Reactionen, die dieser Körperklasse im Allgemeinen zukommen, besitzen. Die Orthoverbindung zeigte fast genau den richtigen Schwefelgehalt:

Analyse: Ber. für C_8H_9N : SO.

Procente: S 19.16.

Gef. » » 18.01.

während die Paraverbindung erheblich zu wenig Schwefel lieferte, nämlich 13.73 pCt., was sich daraus erklärt, dass sich die letzten Mengen von Benzol oder Petroleumäther dieser Verbindung nicht ohne Zersetzung derselben entziehen lassen.

Erhitzt man diese Thionyltolubenzylamine auf 130—140°, so verwandeln sie sich in eine dickflüssige, dunkle Masse, aus welcher durch Destillation mit Wasserdampf die entsprechenden Aldehyde, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten werden konnten.

Die *o*-Verbindung lieferte bei weitem mehr Aldehyd, als die *p*-Verbindung. Die Aldehyde wurden einerseits durch ihre Reactionen als solche, andererseits durch ihre Ueberführung in die entsprechenden Tolylsäuren nachgewiesen. Während also das Benzylamin direct mit Thionylchlorid Aldehyd liefert, gehen die Tolubenzylamine

[1]) Diese Berichte 23, 1026.

zunächst in die leicht veränderlichen Thionylverbindungen über, die dann bei höherer Temperatur Aldehyde liefern. Man kann die Umsetzung durch die Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CH_2N:SO\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix} + NHS.$$

Die Verbindung NHS, die nicht isolirt werden kann, giebt mit Wasser entweder direct thioschwefelsaures Ammonium ($2NHS + 3H_2O = N_2H_8S_2O_3$) oder trithionsaures Salz ($5NHS + 6H_2O = N_2H_8S_3O_6 + 3NH_3 + S_2$), bezw. die Zersetzungsproducte dieser Verbindungen.

Thionyl-β-phenyläthylamin, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . N:SO$.

Das β-Phenyläthylamin, $C_6H_5CH_2 . CH_2NH_2$, wurde in bekannter Weise aus dem Benzylcyanid durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten. Bringt man 1 Mol. desselben in Benzollösung mit 1 Mol. Thionylchlorid zusammen und erhitzt einige Zeit, so entsteht das Thionylphenyläthylamin, dass sich bei grosser Vorsicht unter vermindertem Druck destilliren lässt.

Analyse: Ber. Procente: S 19.15.
Gef. » » 19.46.

Das Thionylphenyläthylamin bildet eine gelbe bei 170—173° unter 25 mm Druck siedende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch und wird von Wasser beim Erhitzen in die Base und Schwefeldioxyd zerlegt, welches bei Zusatz einer Mineralsäure entweicht. Sie giebt beim Erhitzen für sich keinen Aldehyd.

Phenyläthylthionaminsäure, $C_6H_5CH_2 . CH_2N<\begin{matrix}SO_2H\\H\end{matrix}$.

Fällt als weisses amorphes Pulver, wenn man Schwefeldioxyd in eine ätherische Lösung des Amins einleitet. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und sublimirt, ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 17.30.
Gef. » 17.12.

Versetzt man die wässrige Lösung mit der äq. Menge von Phenyläthylamin, so krystallisirt leicht das

Phenyläthylthionaminsaure Phenyläthylamin,

$$C_6H_5CH_2 . CH_2 . N<\begin{matrix}SO_2NH_3CH_2 . CH_2 . C_6H_5\\H\end{matrix},$$

in rhombischen Prismen aus, die in Wasser schwer löslich sind und beim Erhitzen sublimiren, ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 10.46,
Gef. » » » 10.24.

Auch mit Anilin bildet die Phenyläthylthionaminsäure leicht ein krystallisirendes Salz. Versetzt man ihre wässerige Lösung mit Benzaldehyd, so scheidet sich die entsprechende Verbindung

$C_6H_5CH_2.CH_2.N<^{SO_3H}_{CH<^{OH}_{C_6H_5}}$

in weissen Krystallen aus, die bei 114° schmelzen.

Das Acetylphenyläthylamin, $C_6H_5CH_2.CH_2.NHCOCH_3$ aus Essigsäureanhydrid und der Base erhalten, bildet bei 51° schmelzende Krystalle, während die Benzoylverbindung bei 116° schmilzt.

Analysen: Ber. für $C_6H_5C_2H_4NHCOCH_3$.
Procente: C 73.62, H 7.97.
Gef. » » 73.55, » 7.54.
Ber. für $C_6H_5C_2H_4NHCOC_6H_5$.
Procente: N 6.22,
» » 6.42.

Mit Phenylsenföl bildet die Base leicht den Sulfoharnstoff $CS<^{NHC_6H_5}_{NHCH_2.CH_2.C_6H_5}$, welcher bei 106° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: S 12.50,
Gef. » » 12.51.

Das Pikrat des β-Phenyläthylamins scheidet sich auch aus der verdünnten Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz einer concentrirten Pikrinsäurelösung aus und schmilzt aus Alkohol umkrystallisirt bei 168°.

Thionyl-α-phenyläthylamin, $C_6H_5.\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}H.N:SO$.

Das α-Phenylätbylamin wurde aus dem Phenylhydrazon des Acetophenons theils nach der Methode von Tafel[1]) durch Reduction mit Natriumamalgam, theils durch Reduction mit Natrium in absolutalkoholischer Lösung erhalten. Letztere Methode liefert recht befriedigende Resultate. Die Base siedete bei 185° unter 756 mm Druck und hat ein spec. Gew. von 0.9395 bei 15°. Das wie oben angegeben erhaltene Pikrat schmilzt bei 189°.

Die Thionylverbindung wurde wie bei dem β-Phenyläthylamin angegeben erhalten, liess sich aber nicht destilliren, sondern nur vermittelst niedrig siedenden Petroleumäthers reinigen. Sie bildet eine bräunlich-gelbe, angenehm riechende Flüssigkeit, die mit Alkali sofort in die Base und schwefligsaures Salz zerfällt.

Analyse: Ber. Procente: S 19.15,
Gef. » » 18.82.

Beim Erhitzen des Thionyl-α-phenyläthylamins im zugeschmolzenen Rohr auf 130° blieb es noch völlig unverändert, bei 200° aber hatte es sich in eine dicke dunkle Masse verwandelt, aus welcher durch Destillation mit alkalischem Wasser Acetophenon isolirt werden

[1]) Diese Berichte 19, 1929.

konnte. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und durch Ueberführen in das Phenylhydrazon identificirt.

$$C_6H_5CH(CH_3).N:SO = C_6H_5CO(CH_3) + NHS.$$

α-Phenyläthylthionaminsäure, $C_6H_5CH(CH_3).NH.SO_2H$.

Die Verbindung wird ganz wie die Thionaminsäure des β-Phenyläthylamins erhalten und gleicht dieser durchaus.

Analyse: Ber. Procent: S 17.30,
Gef. » » 17.27.

Die Bildung einer Benzaldehydverbindung gelang nicht.

Der α-Phenyläthylthioharnstoff $CS<^{NHC_6H_5}_{NHCH(CH_3).C_6H_5}$ entsteht in bekannter Weise aus der Base und Phenylsenföl und bildet aus Alkohol umkrystallisirt seidenglänzende, wie die isomere Verbindung bei 106° schmelzende Krystalle.

Analyse: Ber. Procente: S 12.50.
Gef. » » 12.48.

Der Di-α-Phenyläthylthioharnstoff, $CS<^{NHCH<^{CH_3}_{C_6H_5}}_{NHCH<^{CH_3}_{C_6H_5}}$, entsteht beim Erhitzen der Base mit Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Alkohol und schmilzt aus Alkohol krystallisirt bei 163°. Ohne Zusatz von Alkohol entsteht dagegen das phenyläthylthiocarbaminsaure Phenyläthylamin (Schmp. 143°).

Analyse: Ber. Procente: S 11.26.
Gef. » » 11.07.

Thionylbenzhydrylamin, $(C_6H_5)_2CH.N:SO$.

Das Benzhydrylamin, $(C_6H_5)_2CH.NH_2$, wurde zuerst von Balsohn und Friedel[1]) durch Einwirkung von conc. wässriger Ammoniakflüssigkeit auf Diphenylbrommethan, $(C_6H_5)_2CHBr$, dargestellt und später von Goldschmidt[2]) aus Benzophenonoxim durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten. Ich habe es durch Reduction von Benzophenonphenylhydrazon vermittelst Natrium in heisser alkoholischer Lösung gewonnen. Trägt man hierbei das Natrium schnell ein, so erhält man viel Diphenylmethan und Ammoniak, während beim langsamen Eintragen des Natriums eine gute Ausbeute an Benzhydrylamin erhalten wird. Neben diesem entsteht das indifferente Dibenzhydrylamin (Schmp. 136—137°). Zur Trennung von diesem und vom

[1]) Bull. soc. chim. 33, 587. [2]) Diese Berichte 19, 3232.

Anilin versetzt man mit nicht zu viel Wasser, wodurch allein das Dibenzhydrylamin ausgeschieden wird und destillirt das Filtrat mit Wasserdampf, wobei man ziemlich lange erhitzen muss, um das Benzhydrylamin überzutreiben. Das Destillat wird mit Lakmus gebläut, bis zur Rothfärbung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das Anilin ausgeschüttelt, worauf man das Benzhydrylamin leicht isoliren kann. Es siedet bei 288°, zieht an der Luft leicht Kohlensäure an unter Bildung eines festen Carbonats und giebt mit den meisten Mineralsäuren schwer lösliche, gut krystallisirende Salze.

Das Sulfat schmilzt bei 244°, das ebenfalls leicht krystallisirende Acetat bei 141°.

Das Thionylbenzhydrylamin wird leicht erhalten, indem man 1 Mol. des Benzhydrylamin in Benzollösung mit 1 Mol. Thionylchlorid so lange erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, das Benzol auf dem Wasserbade entfernt und den Rückstand unter vermindertem Druck destillirt. Es geht alsdann unter 35 mm Druck bei 88° über.

Analyse: Ber. Procente: S 13.97.
Gef. » » 13.65.

Die Verbindung bildet eine hellgelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch und wird von Wasser langsam, von Alkali rasch zersetzt. Erhitzt man sie unter gewöhnlichem Druck auf 150° bis 200°, so erhält man eine fast feste Masse, aus welcher durch Alkohol Benzophenon und eine schwefelhaltige Substanz erhalten wurden, deren Schwefelgehalt auf eine Verbindung (oder ein Gemisch) von Benzophenon und Thiobenzophenon, $CS(C_6H_5)_2$, stimmte. Sie schmolz bei 151°.

Das Thiobenzhydrylamin zersetzt sich also beim Erhitzen zum Theil nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2CH.N:SO = (C_6H_5)_2CO + NHS.$$

Das Benzhydrylamin condensirt sich ausserordentlich leicht mit Aldehyden (nicht mit Ketonen) zu festen, schön krystallisirenden Verbindungen. Dieselben werden schon durch verdünnte Säuren sehr leicht in die Componenten gespalten und entstehen nicht, wenn man das essigsaure Salz in wässriger Lösung mit dem Aldehyd versetzt.

Benzylidenbenzhydrylamin, $(C_6H_5)_2CH.N:CHC_6H_5$.

Vermischt man moleculare Mengen von Benzaldehyd und Benzhydrylamin, so entsteht unter lebhafter Erwärmung und Wasseraustritt eine feste krystallinische Masse. Diese liefert durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol die reine Benzylidenverbindung, welche bei 98—99° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: N 5.16.
Gef. » » 5.38.

Orthooxybenzylidenbenzhydrylamin,

$(C_6H_5)_2CH.N:CH.C_6H_4.OH$.

Die Verbindung wird wie die vorhergehende unter Anwendung von Salicylaldehyd erhalten und krystallisirt aus heissem Alkohol in langen gelben Nadeln, die bei 131° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 4.88.
Gef. » » 5.05.

Methoxybenzylidenbenzhydrylamin,

$(C_6H_5)_2CH.N:CHC_6H_4(OCH_3)$.

Anisaldehyd condensirt sich leicht mit dem Benzhydrylamin zu dieser Verbindung, die kleine Krystalle vom Schmp. 110—111° bildet. Sie ist in Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 4.65.
Gef. » » 4.77.

Cinnamylidenbenzhydrylamin, $(C_6H_5)_2CH.N:CH:CH.C_6H_5$.

Unter Anwendung von Zimmtaldehyd erhalten, bildet diese Verbindung röthlich-weisse Krystalle, die bei 128° schmelzen und in Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 4.71.
Gef. » » 4.97.

Versetzt man die Eisessiglösung mit der molecularen Menge Brom, so verschwindet die Farbe desselben sofort und es scheidet sich das

Dibromcinnamylidenbenzhydrylamin,

$(C_6H_5)_2CH.N:CH.CHBr.CHBr.C_6H_5$,

in farblosen, schwer auch in Eisessig löslichen Nadeln aus, die sich bei 170—180° unter starker Bräunung zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 35.01.
Gef. » » 34.82.

Der Phenylbenzhydrylaminthioharnstoff, $CS<^{NHC_6H_5}_{NH.CH(C_6H_5)_2}$, entsteht leicht durch Erhitzen des Benzhydrylamins mit Phenylsenföl und ist auch in heissem Alkohol, leichter in Eisessig löslich. Er schmilzt bei 180.5°.

Analyse: Ber. Procente: S 10.06.
Gef. » » 9.85.

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich kurz dahin zusammenfassen:

1. Thionylanilin bildet mit Benzylamin Benzylidenanilin neben den Ammoniumsalzen der Amidosäuren der Thioschwefelsäure und der Trithionsäure. Ausserdem entsteht freier Schwefel und wahrscheinlich Ammoniak.

2. Thionylchlorid bildet mit den Tolubenzylaminen zunächst Thionyltolubenzylamine, die erst beim Erhitzen Aldehyde liefern.

3. Mit denjenigen Homologen des Benzylamins, bei welchen das Phenyl durch mehr als ein Kohlenstoffatom mit der Amidogruppe verbunden ist, bildet das Thionylchlorid glatt Thionylamine, die keine Aldehyde liefern.

4. Mit denjenigen substituirten Benzylaminen, bei denen in der CH_2-Gruppe 1 Wasserstoffatom durch CH_3 oder C_6H_5 ersetzt ist, bildet Thionylchlorid Thionylamine, aus denen erst bei relativ hoher Temperatur Ketone entstehen.

Rostock. August 1893.

---

415. G. Schroeter und M. Lewinski: Ueber die Einwirkung des Thionylchlorids auf Carbaminsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

Nach den Untersuchungen von Michaelis und Siebert[1]) wirkt Thionylchlorid auf Säureamide wasserentziehend unter Bildung von Nitrilen: $CH_3CONH_2 + SOCl_2 = CH_3CN + SO_2 + 2HCl$.

Wir erwarteten demnach bei Einwirkung von Thionylchlorid auf Carbaminsäureester zu Cyanätholinen resp. Isocyansäureäthern zu gelangen: $CONH_2.OR \xrightarrow{SOCl_2} CNOR \longrightarrow CONR$. — Die Reaction verläuft jedoch in einer anderen Richtung insofern, als nicht Wasser, sondern Alkohol austritt, und sich 2 Moleküle des Carbaminsäureesters zu dem entsprechenden Allophansäureester vereinigen. Da diese Umsetzung glatt von statten geht, so dürfte sie bei der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien eine der bequemsten Darstellungsmethoden von Allophansäureestern bilden.

1. Thionylchlorid und Urethan.

30 g Urethan (2 Mol.) wurden in der 4—5fachen Menge Benzol gelöst und mit 20 g Thionylchlorid (1 Mol.) am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es beginnt bald ein Gasgemenge zu entweichen, in welchem Salzsäure, schweflige Säure und Chloräthyl nachgewiesen wurden, und aus der kochenden Flüssigkeit scheidet sich allmählich ein krystallinisches Pulver aus. Nach 3—4stündigem

[1]) Ann. d. Chem. 274, 312.

Kochen vermehrt sich die Krystallabscheidung nicht mehr; man lässt daher erkalten, filtrirt und wäscht mit Benzol nach. Kocht man das Filtrat nochmals mit etwas Thionylchlorid, so wird besonders nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Benzols noch eine zweite Krystallisation von derselben Reinheit wie die erste erhalten. Der so gewonnene Körper zeigt das Verhalten des reinen Allophansäureäthylesters (Schmp. 193—194°).

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_2O_3$.

Procente: C 36.36, H 6.06.
Gef. » » 36.36, » 5.85.

Die Ausbeute an diesem Ester betrug 15 g (statt 21 g ber.), also etwa 70 pCt. der Theorie.

Die Mutterlauge enthält gewöhnlich noch etwas unverändertes Urethan. Hat man dieses durch Destillation im luftverdünnten Raum entfernt, so hinterbleibt eine halbfeste Schmiere, der man durch Auskochen mit Wasser einen schwefelhaltigen, schwer schmelzbaren Körper entziehen kann, mit dem wir uns nicht weiter beschäftigt haben. Cyanursäure, welche wir zu finden erwarteten, konnten wir nicht nachweisen.

Die Umsetzung verläuft daher im Wesentlichen nach folgendem Schema:

$$2COOR.NH_2 + SOCl_2 = COOR.NHCONH_2 + HCl + SO_2 + ClR.$$

Michaelis und Siebert[1]) halten es für nicht unwahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Säureamide intermediär die Wallach'schen Amid- und Imidchloride entstehen. Man könnte darnach annehmen, dass auch aus dem Urethan sich zunächst ein Chlorourethan, $CCl_2OC_2H_5.NH_2$, bildet, welches nun aber nicht unter Salzsäureabspaltung in das unbeständige Cyanätholin, sondern unter Chloräthylabgabe in das Harnstoffchlorid übergeht. Dieses letztere bildet aber nach den Untersuchungen von Gattermann[2]) mit überschüssigem Urethan sehr leicht Allophansäureester. — Indessen ist die Entstehung von Amidchloriden durch Thionylchlorid nicht sicher nachgewiesen, wie auch Michaelis und Siebert hervorheben. Ausserdem sollte man, die Richtigkeit obiger Interpretation zugegeben, erwarten, das Phenylurethan mit Thionylchlorid in analoger Weise Diphenylallophansäureester bildete. Das ist jedoch, wie wir uns durch mehrfache Versuche überzeugten, nicht der Fall. Phenylurethan wird von Thionylchlorid bei niederer Temperatur nur wenig angegriffen, beim Erhitzen im Druckrohr aber grösstentheils verkohlt. Es ist daher wohl anzunehmen, dass Thionylchlorid auf Urethan nur alkoholentziehend wirkt, wobei zunächst Aethylschwefligsäurechlorid[3])

[1]) loc. cit. [2]) Ann. d. Chem. 244, 29.
[3]) vgl. Michaelis und Wagner, diese Berichte 7, 1074.

enteteht, welches entsprechend seiner geringen Beständigkeit weiter in Chloräthyl und schweflige Säure zerfällt.

2. Thionylchlorid und Carbaminsäureamylester.

Ganz in derselben Weise wie auf den Aethylester der Carbaminsäure wirkt das Thionylchlorid auf den Amylester. Da der entstehende Allophansäureamylester indessen leichter in Benzol löslich ist als der entsprechende Aethylester, so ist die Ausbeute an jenem nicht ganz so gut wie an diesem; sie beträgt 50—55 pCt. der Theorie. Der Allophansäureamylester krystallisirt erst nach dem Erkalten der Reactionsflüssigkeit in glänzenden Blättchen oder Nadeln heraus und ist sofort vollkommen rein (Schmelzpunkt 162°).

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}N_2O_3$.

	Procente:	C 48.27, H 8.08.
Gef.	»	» 48.35, » 8.31.

3. Allophansäureester und Thionylchlorid.

Wie schon oben erwähnt, hatten wir erwartet, unter den Reactionsproducten von Thionylchlorid auf Carbaminsäureester Cyanursäure aufzufinden, welche aus dem Allophansäureester durch weitere Alkoholabspaltung leicht entstehen konnte. Indessen wirkt das Thionylchlorid beim Kochen in Benzollösung auf Allophansäureester noch nicht ein. Erst wenn man im Druckrohr arbeitet und die Temperatur auf 140 bis 150° steigert unter Anwendung von Xylol als Verdünnungsmittel, wird nach 3—4stündigem Erhitzen eine ziemlich glatte Umsetzung des Allophansäureesters zu Cyanursäure erreicht. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Salzsäure, schweflige Säure und Chloräthyl; 5 g Allophansäureäthylester gaben auf diese Weise 2 g aus Wasser umkrystallisirte, reine Cyanursäure, welche durch ihre Krystallform, das Verhalten beim Erhitzen und Ueberführung in das Cuprammonium- und Natriumsalz identificirt wurde.

Es war uns schliesslich von Interesse festzustellen, ob diese oben ausgeführte, alkoholentziehende Wirkung des Thionylchlorids auch noch anderen, sonst ähnlich wirkenden Verbindungen zukomme. Organische Säurechloride acidyliren bekanntlich die Carbaminsäureester. Carbonylchlorid aber bildet nach einer Angabe von Morris Loeb[1]) mit Urethan allerdings Allophansäureester in geringer Menge; indessen verdankt letzterer wahrscheinlich hier seine Entstehung der secundären Zersetzung complicirterer Verbindungen.

Wir brachten nun Phosphortri- und oxychlorid mit Urethan in Reaction, ohne indessen eine ähnliche Wirkung wie mit Thionyl-

[1]) Diese Berichte 19, 2344.

chlorid, oder überhaupt irgend eine glatte Umsetzung zu erzielen. Ebenso resultatlos verliefen Versuche, die Alkoholabspaltung durch Chlorwasserstoff zu bewirken. So z. B. trat beim Erwärmen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung des Urethans in Eisessig, auf 90—100° im Druckrohr glatte Spaltung in Chlorammonium, Chloräthyl und Kohlendioxyd ein.

Rostock, August 1893.

416. A. Michaelis und K. Luxembourg [1]): Ueber einige Derivate des unsymmetrischen Allylphenyl- und Allyl-Tolylhydrazins.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

In einer früheren Mittheilung ist von Claessen [2]) und dem Einen von uns mit Sicherheit gezeigt worden, dass das durch Einwirkung von Allylbromid auf Phenylhydrazin entstehende Allylphenylhydrazin der Hauptmenge nach ein unsymmetrisches Hydrazin $C_6H_5NC_3H_5.NH_2$ ist [3]), das aus dem in Benzol löslichen salzsauren Salze in reinem Zustand erhalten werden konnte. Durch Einwirkung von Eisenchlorid entstand aus diesem ein Tetrazon, durch Einwirkung von Quecksilberoxyd ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, das entweder eine durch moleculare Umlagerung entstandene Azoverbindung $C_6H_5N:NC_3H_5$ oder ein Pyrazolderivat sein konnte. Wir fügen hinzu, dass nach weiteren Untersuchungen des Hrn. Claessen das erstere wahrscheinlich ist, da bei der Behandlung des genannten Oeles mit Natrium-

[1]) Diese Berichte 22, 2233.

[2]) Inzwischen ist dies auch durch die Untersuchung von O. Allendorf bestätigt, welcher fand, dass das Allylphenylhydrazin sich mit Phtalaldehydsäure genau so umsetzt wie mit anderen secundären unsymmetrischen Hydrazinen, während das Hydrazobenzol als symmetrisches Hydrazin in ganz anderer Weise reagirt. Hr. Allendorf hatte zuerst die Abhandlung von Claessen und mir übersehen und daher der Allylphenylhydrazonphtalaldehydsäure die abweichende Formel $C_6H_4{<}^{COOH}_{CH{<}^{NC_6H_5}_{NC_3H_5}}$ gegeben. (Diese Berichte 24, 2352). Von mir auf obige Abhandlung aufmerksam gemacht, hat er seine Angaben in der Inaug.-Dissert. Rostock 1892, S. 34 berichtigt. Der oben genannten Säure kommt darnach in Uebereinstimmung mit der Methylphenyl- und Diphenylhydrazonphtalaldehydsäure die Formel $C_6H_4{<}^{COOH}_{CH:N.N{<}^{C_3H_5}_{C_6H_5}}$ zu.

[3]) Auszug aus der Inaug.-Dissert. des Hrn. Luxembourg, Rostock 1893.

amalgam in alkoholischer Lösung, in derselben Weise, nach welcher E. Fischer aus Azophenyläthyl das symmetrische Aethylphenylhydrazin erhielt, eine Base entstand, die als oxalsaures Salz abgeschieden, Fehling's Lösung in der Kälte stark reducirte. Die Menge derselben war jedoch zur Analyse zu gering. Durch Reduction der entsprechenden, früher beschriebenen Styrylverbindung gelang es Claessen jedoch, etwas grössere Mengen eines Oxalates zu erhalten, dessen Stickstoffgehalt der Verbindung $C_6H_5NC_9H_9NH_2$, $C_2H_2O_4$ entsprach. Der Auffassung des fraglichen Oxydationsproductes als Pyrazolderivat $\left(\begin{matrix}CH\,.\,NH\\ \vdots\\ CH\,.\,CH_2\end{matrix}\!\!>NC_6H_5\right)$ steht entgegen, dass dieses Product durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure reichliche Mengen von Anilin liefert. Es ist darnach wahrscheinlich, dass durch die Einwirkung des Quecksilberoxyds *zuerst die labile Verbindung* $C_6H_5\underset{\vdots}{N}C_3H_5$ entsteht, welche durch Umlagerung in die stabilere Azoverbindung $C_6H_5N:NC_3H_5$ übergeht.

Zur weiteren Charakterisirung des Allylphenylhydrazins als unsymmetrische Base haben wir eine Reihe von Derivaten desselben dargestellt, sowie das nächste Homologe desselben, das Allyl-*p*-tolylhydrazin, untersucht.

Thionylallylphenylhydrazon, $C_6H_5NC_3H_5N:SO$.

Die Bildung von Thionylverbindungen ist, wie die Untersuchungen von Ruhl[1]) und dem Einen von uns ergeben haben, für die secundären *α-Hydrazine charakteristisch*. In der That wird eine solche mit dem Allylphenylhydrazin aufs Leichteste erhalten. Zur Darstellung derselben wurde das Hydrazin in verdünnter Essigsäure gelöst, längere Zeit mit etwas mehr wie der berechneten Menge Thionylanilin geschüttelt, das abgeschiedene, röthlich gefärbte Oel mit Wasser gewaschen und zuletzt mit Wasserdämpfen destillirt. Durch Ausschütteln mit Aether, Trocknen mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers wurde es in reinem Zustande erhalten.

Analyse: Ber. Procente: S 16.50.
Gef. » » 16.13, 16.40.

Das Thionylallylphenylhydrazon bildet ein hellgelbes, aromatisch riechendes Oel, das mit Alkali sofort in Allylphenylhydrazin und schwefligsaures Salz übergeführt wird. Es ist nicht für sich, wohl aber mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig.

Allylindolderivate.

Das Allylphenylhydrazin lässt sich ebenso leicht wie alle unsymmetrischen Hydrazine in Indolcarbonsäure, bezw. ein Indol überführen.

[1]) Michaelis und Ruhl, Ann. d. Chem. 270, 114.

Löst man 10 g reines Allylphenylhydrazin in verdünnter Essigsäure und fügt 6 g Brenztraubensäure hinzu, so scheidet sich das entsprechende Hydrazon $C_6H_5NC_3H_5N:C<^{COOH}_{CH_3}$ in einigen Stunden vollständig als rothes Oel ab. Da dasselbe nicht zum Erstarren zu bringen war, oder sich in anderer Weise weiter reinigen liess, so wurde es ohne Weiteres durch Erwärmen mit der 15 fachen Gewichtsmenge 20 proc. Salzsäure auf dem Wasserbade nach der Methode von E. Fischer in

Pr. 1^n. 2. Allylindolcarbonsäure, $C_6H_4<^{N.C_3H_5}_{CH}>C.COOH$

übergeführt, die sich als weisse voluminöse, krystallinische Masse ausscheidet. Dieselbe wurde mit kaltem Wasser gewaschen und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig rein erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 6.97, C 71.64, H 5.47.
Gef. » » 6.99, 7.11, » 71.63, » 5.78.

Die Allylindolcarbonsäure bildet weisse Nädelchen, die bei 182° schmelzen in verdünntem Alkali, heissem Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser, Aether oder Benzol schwer löslich sind und erst nach dem Kochen mit conc. Salzsäure die Fichtenspahnreaction geben. Beim Erhitzen beginnt die Säure bei 120° zu sublimiren, eine Eigenschaft, die auch die von Raschen[1]) dargestellte B 3 Pr 2-Methylindolcarbonsäure zeigt; man erhält so bis zu 1 cm lange, feine, filzige Nadeln der Carbonsäure, deren Schmelzpunkt (177°) um 5° niedriger liegt als der durch Krystallisation erhaltenen. Ueber 185° erhitzt spaltet sie Kohlensäure ab und geht in Allylindol über.

Allylindolcarbonsaures Baryum, $(C_{11}H_{10}NCO.O)_2Ba + 2H_2O$. Löst man Allylindolcarbonsäure in der gerade erforderlichen Menge Ammoniakflüssigkeit und versetzt mit Chlorbaryum, so scheiden sich nach einiger Zeit grosse röthlich gefärbte Blättchen dieses Salzes aus. Es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und enthält zwei Mol. Krystallwasser, die sich nicht ohne Zerstörung des Salzes entfernen lassen.

Analyse: Ber. Procente: Ba 23.91.
Gef. » » 24.10, 23.83.

Pr 1^n-Allylindol, $C_6H_4<^{NC_3H_5}_{CH}>CH$

Man erhält diese Verbindung am besten durch Erhitzen der Allylindolcarbonsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 190—200°. Die

[1]) Ann. d. Chem. 239, 226.

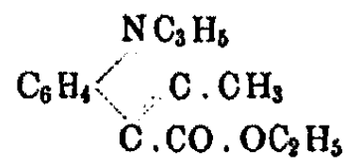
Reaction verläuft so quantitativ, während beim Erhitzen im offenen Rohr viel Säure sublimirt. Man kann die rohe, nicht umkrystallisirte Säure zur Darstellung des Indols anwenden, nur muss dieselbe frei von anhaftender Salzsäure sein, da diese zersetzend wirkt. Das rohe Allylindol bildet eine gelbbraune Flüssigkeit und wird durch Destillation bei gewöhnlichem Druck leicht rein erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 84.08, H 7.01,
Gef. » » 84.06, 83.95, » 6.94, 7.09.

Das Allylindol ist eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, welche selbst bei längerem Stehen in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrt und bei 252° siedet. Es färbt einen mit alkoholischer Salzsäure getränkten Fichtenspahn dunkelroth und verbindet sich mit Pikrinsäure zu einem rothen festen Körper, der aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Das Indol ist unlöslich in verdünnter, anfangs klar löslich in conc. Salzsäure, doch scheidet sich nach einiger Zeit ein weisser flockiger Niederschlag aus. Versetzt man die Lösung des Allylindols in Aether mit der berechneten Menge Brom (1 Mol.) so wird dies sofort aufgenommen, es gelingt aber nicht das Bromadditionsproduct in reinem Zustand zu erhalten.

Allylmethylindolderivate.

Mit Acetessigester condensirt sich das Allylphenylhydrazin leicht zu einem Hydrazon, das eine dicke dunkelrothe Flüssigkeit bildet, welche auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht erstarrt. Es wurden zur Darstellung desselben 10 g des Hydrazins in verdünnter Essigsäure gelöst, 9 g Acetessigester hinzugefügt und das nach kurzer Zeit abgeschiedene Hydrazon mit Aether ausgeschüttelt. Aus demselben wurde direct der Pr 1^{n}, 2, 3-Allylmethylindolcarbonsäureäthylester



dargestellt. Man mischt zu diesem Zweck das Hydrazon mit der 10 bis 15fachen Menge frisch geschmolzenen, fein gepulverten Chlorzinks in einem grossen Porzellantiegel und erwärmt anfangs im Wasserbade, zuletzt im Oelbade auf 130°. Die Schmelze wird hierauf mit viel heissem, schwach angesäuertem Wasser zur Lösung des Chlorzinks versetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt. Aus diesem krystallisirt der Allylmethylindolcarbonsäureäthylester in kleinen Blättchen aus, die in Aether, Benzol und Alkohol leicht, schwerer in Petroläther löslich sind und am besten aus einer Mischung von Alkohol und Petroläther umkrystallisirt werden. Die Ausbeute ist nur gering.

Pr 1^n, 2, 3-Allylmethylindolcarbonsäure



Zum Verseifen des Esters kocht man denselben mit 20 procentiger alkoholischer Kalilauge 15 Minuten lang am Rückflusskühler, verdünnt mit Wasser, verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade und übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure. Die Carbonsäure scheidet sich als eine zähe Masse aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, nach vorheriger Behandlung mit Thierkohle gereinigt, weisse Nadeln vom Schmp. 167—168° liefert.

Analyse: Ber. Procente: C 72.56, H 6.19, N 6.51.
Gef. » » 72.26, » 6.16, » 6.48.

Die Säure löst sich schwer in Wasser, Aether, Benzol, leichter in heissem Alkohol; sie besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch.

Pr 1^n, 2-Allylmethylindol 

Erhitzt man die Säure auf 170—180°, so spaltet sie glatt Kohlensäure ab; das rückständige Indol wurde mit Wasserdampf destillirt und dem Destillat mit Aether entzogen. Beim Verdunsten der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt es als hellgelbes hochsiedendes Oel.

Analyse: Ber. Procente: N 8.14.
Gef. » » 8.26.

Einen mit alkoholischer Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn färbt das Indol kirschroth, mit Pikrinsäure verbindet es sich in normaler Weise und addirt in ätherischer Lösung Brom.

Entsprechende Indolderivate vermittelst der Hydrazone des Styrylphenylhydrazins[1]) zu erhalten gelang nicht.

Allyl-*p*-tolylhydrazin, $pCH_3 . C_6H_4NC_3H_5 . NH_2$.

Da die Darstellung eines Natriumtolylhydrazins Schwierigkeiten bereitet, stellten wir das Allyltolylhydrazin nach dem Verfahren

[1]) Michaelis und Claesson, diese Berichte 1889, 2239. Das zur Darstellung dieser Verbindung nöthige Styrylbromid stellten wir, um es im reinen Zustand zu erhalten, nicht wie früher aus Styrylalkohol und Bromwasserstoffsäure, sondern aus dem genannten Alkohol in Chloroform gelöst und der berechneten Menge PBr_3 (unter tropfenweisem Zusatz desselben) dar. Nachdem die gebildete phosphorige Säure durch Schütteln mit Wasser entfernt ist, trocknet man die Chloroformlösung mit Chlorcalcium und lässt das Filtrat verdunsten. Das Styrylbromid hinterbleibt dann als dichte Krystallmasse vom Schmp. 29° im nahezu reinen Zustande.

von Fischer und Knoevenagel [1]) zur Bereitung des Allylphenylhydrazins dar. 100 g (2 Mol.) frisch destillirtes *p*-Tolylhydrazin wurden in ungefähr 1½ L Aether gelöst und 50 g (1 Mol.) Allylbromid hinzugefügt. Nach 12 Stunden wurde von dem abgeschiedenen bromwasserstoffsauren Tolylhydrazin abfiltrirt, die ätherische Lösung eine Zeit lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit Wasser geschüttelt, um gebildetes Diallyltolylazoniumbromid zu entfernen. Hierauf wurde der Aether abdestillirt und das zurückbleibende röthlich gefärbte Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es wurden so 22 g eines hellgelben Oeles erhalten, welches das gesuchte Allyl-*p*-tolylhydrazin neben anderen Producten enthalten musste. Um daraus das reine Hydrazin zu erhalten, wandten wir die schon früher von Claessen und dem Einen von uns benutzte Eigenschaft der salzsauren α-Hydrazine an, in heissem Benzol löslich zu sein. Das getrocknete Oel wurde mit Benzol gemischt, unter Kühlung mit trockener Salzsäure gesättigt, das als grauweisses Pulver abgeschiedene Hydrochlorat abfiltrirt, ausgewaschen und in heissem Benzol gelöst. Beim Erkalten schieden sich sofort 20 g reines

Salzsaures Allyl-*p*-tolylhydrazin,

$p . CH_3C_6H_4NC_3H_5 . NH_2, HCl$,

aus. Zur Analyse wurde das Salz noch einmal aus Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 17.83.
Gef. » » 17.83.

Das salzsaure Allyltolylhydrazin bildet weisse, voluminöse Blättchen, die sich an der Luft leicht roth färben und bei 129° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen, nachdem sie bei 120° sich etwas geschwärzt und zusammengezogen haben. Sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol, heissem Benzol und Chloroform.

Aus der wässrigen Lösung des reinen salzsauren Salzes wurde durch Alkali das reine Allyltolylhydrazin als Oel abgeschieden, das mit Aether aufgenommen, mit Kali getrocknet und im luftverdünnten Raum destillirt wurde.

Das Allyltolylhydrazin bildet so erhalten ein hellgelbes Oel, das bei 90 mm Druck zwischen 160 und 170° siedet und sich an der Luft rasch dunkel färbt. Es reducirt Fehling's Lösung in der Wärme, mischt sich mit den meisten Lösungsmitteln und löst sich leicht auch in verdünnten Säuren. Nur bei sehr sorgfältiger Reinigung zeigt die salzsaure Lösung mit Kaliumbichromat keine rothe Färbung mehr, welche das Rohproduct sehr stark giebt.

Analyse: Ber. Procente: C 74.07, H 8.64, N 17.28.
Gef. » » 73.98, » 8.83, » 17.20.

[1]) Ann. d. Chem. 239, 194.

Das Allyl-*p*-tolylhydrazin giebt leicht die von einem unsymmetrischen secundären Hydrazin zu erwartenden Derivate.

Benzylidenallyl-*p*-tolylhydrazon,

$p \cdot CH_3C_6H_4NC_3H_5 \cdot N : CHC_6H_5$.

Dieses Hydrazon lässt sich auch mit dem rothen Hydrazin und Benzaldehyd leicht erhalten. Es wurde durch Vermischen der Componenten und Umkrystallisiren der bald unter Wasseraustritt entstandenen Krystallmasse aus heissem Alkohol dargestellt.

Analyse: Ber. Procente: N 11.20.
Gef. » » 11.43.

Die Verbindung bildet weisse Nadeln, die bei 61° schmelzen.

Cinnamylidenallyl-*p*-tolylhydrazon,

$CH_3C_6H_4NC_3H_5N : CH \cdot CH : CHC_6H_5$.

Die Verbindung scheidet sich auf Zusatz von Zimmtaldehyd zu der mit essigsaurem Natrium versetzten Lösung des salzsauren Allyltolylhydrazins als gelbe Masse ab, die aus Alkohol umkrystallisirt Nädelchen liefert, die bei 118° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.15.
Gef. » » 10.59.

Diallyldi-*p*-tolyltetrazon, $\left.\begin{matrix}CH_3C_6H_4\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N \cdot N : N \cdot N\left\{\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_3H_5\end{matrix}\right.$.

Schüttelt man das Allyltolylhydrazon mit einer verdünnten Eisenchloridlösung, so färbt sich das Ganze dunkelroth; Aether entzieht dem Gemisch das gebildete Tetrazon, das beim Verdunsten des Aethers als blättrig-krystallinische Masse hinterbleibt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird es rein erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 17.50.
Gef. » » 17.80.

Das Tetrazon schmilzt bei 104°, verpufft höher erhitzt schwach und ist in Aether und heissem Alkohol leicht löslich. Es verändert sich beim längeren Erhitzen mit Alkohol leicht.

Azoallyltolyl, $C_3H_5N : NC_6H_4 \cdot CH_3$.

Löst man Allyltolylhydrazin in der zwanzigfachen Menge Aether und fügt allmählich gelbes Quecksilberoxyd hinzu, so wird es leicht oxydirt, indem metallisches Quecksilber entsteht. Tritt auch bei wiederholtem Zusatz von Quecksilberoxyd keine Veränderung desselben ein, so filtrirt man, schüttelt den Aether mit schwach angesäuertem Wasser, trocknet mit Aetzkali und destillirt den Aether ab. Es hinterbleibt ein fester rothbrauner Körper, der in den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w., leicht löslich ist und aus denselben in Blättchen krystallisirt, denen aber

leicht Verunreinigungen anhängen. Es ist von dem Tetrazon ganz verschieden, da es sich im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliren lässt. Bei 20—30 mm Druck ging bei 110° eine Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. Zuletzt gingen einige dunkle Tropfen über, die leicht durch Abwaschen mit sehr wenig Petroläther entfernt werden konnten. Die Verbindung schmilzt bei 96—97°.

Analyse: Ber. Procente: C 75.00, H 7.50, N 17.50.
Gef. » » 74.78, » 8.16, » 17.29.

Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode mit dem Beckmann'schen Apparat unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel ergaben die Zahlen 140 und 174, im Mittel 157, während die Formel $C_3H_5C_7H_7N_2$ die Zahl 160 verlangt. Nach dem im Eingange dieser Abhandlung Ausgeführten ist diese Verbindung als eine durch Umlagerung entstandene Azoverbindung zu betrachten.

Rostock, im August 1893.

---

417. A. Michaelis: Ueber die Einwirkung der Chloride zweibasischer Säuren auf salzsaures Phenyl- und Tolylhydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

Hermens[1]) und der Eine von uns haben gezeigt, dass durch Einwirkung von Succinylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin das β-Succinylphenylhydrazin oder Phenylorthopiperazon entsteht. Schon damals wurde ausgesprochen, dass wahrscheinlich die Chloride vieler zweibasischer Säuren in dieser Weise wirken würden. Weitere Untersuchungen haben dies in der That bestätigt. Durch Erhitzen von Brenzweinsäurechlorid mit salzsaurem Phenylhydrazin in Benzol suspendirt erhielt Hr. Creutz das aus heissem Benzol schön krystallisirende Phenylmethylorthopiperazon $\begin{matrix}CH_3CH\,.\,CO\,.\,N\,.\,C_6H_5\\ CH_2\,.\,CO\,.\,NH\end{matrix}$, das bei 204° schmilzt und durch Essigsäureanhydrid leicht in die bei 174° schmelzende Acetylverbindung übergeführt wird. Hr. Klamroth erhielt durch Einwirkung von Dibromsuccinylchlorid auf in Benzol suspendirtes salzsaures p-Tolylhydrazin unter Entweichen von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure eine in Blättern krystallisirende Verbindung, deren Analyse zu der Formel $\begin{matrix}CH\,.\,CO\,.\,N\,.\,C_7H_7\\ CH\,.\,CO\,.\,NH\end{matrix}$ führte,

[1]) Diese Berichte 26, 674.

während durch Einwirkung von Fumarylchlorid auf salzsaures Phenyl- oder Tolylhydrazin nur unkrystallinische Substanzen erhalten wurden. Ebenso setzt sich das Phtalylchlorid leicht mit salzsaurem Phenylhydrazin (in Benzol suspendirt) um, indem das schon früher dargestellte β-Phtalylphenylhydrazin entsteht, das sich auf diese Weise am besten darstellen lässt. Hr. Eiger erhielt in entsprechender Weise aus Succinylchlorid und salzsaurem *p*-Tolylhydrazin das schön krystallisirende Tolylorthopiperazon $\begin{matrix}CH_2 . CO . NC_7 H_7\\ CH_2 . CO . NH\end{matrix}$ in relativ guter Ausbeute.

Die Einwirkung von Succinylchlorid auf Acetylphenylhydrazin, die deshalb ausgeführt wurde, weil dadurch vielleicht das von Hermens und mir erhaltene 1 . Phenyl . 2 . acetyl . 3 . 6 . orthopiperazon entstehen konnte, lieferte jedoch Verbindungen von ganz anderer Art. Es wirkt hier 1 Mol. Succinylchlorid auf 2 Mol. der Acetylverbindung ein, indem das Acetyl-α-Succinylphenylhydrazin

$$\begin{matrix}C_6 H_5 N . NHCOCH_3\\ C_2 H_4 (CO)_2\\ C_6 H_5 N . NHCOCH_3\end{matrix}$$

entsteht[1]). Die Wirkung des zweibasischen Säurechlorides entspricht also durchaus den Erfahrungen, die Widmann[2]) bei der Einwirkung der einbasischen Säurechloride gemacht hat. Hr. Klamroth hat auch die entsprechende Verbindung vom Tolylhydrazin, sowie die Derivate des Fumarylphenyl- und -tolylhydrazins erhalten, die sich alle durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Ich möchte bitten, mir die weitere Ausarbeitung dieses Gebietes auf einige Zeit zu überlassen.

Rostock, August 1893.

---

418. R. Nietzki und Fr. Moll: Ueber Dinitrobrenzcatechin und seine Ueberführung in Nitranilsäure.

(Eingegangen am 14. August.)

Ausser dem Mononitrobrenzcatechin waren bisher nur einige Nitroderivate der alkylirten Brenzcatechine bekannt. Wir haben nun in ähnlicher Weise, wie es bisher mit Hydrochinon und Resorcin ausgeführt worden war, das Diacetylbrenzcatechin in ein Nitroderivat überzuführen gesucht.

---

[1]) Wie mir Hr. Dr. M. Fr und mittheilte, hat auch Hr. Dr. S. Wischewiansky dieselbe Verbindung erhalten.

[2]) Diese Berichte 26, 945.

Das von Nachbaur [1]) beschriebene Diacetylbrenzcatechin wurde in die achtfache Menge höchstconcentrirter Salpetersäure (es wurde mit Schwefelsäure destillirte, sogenannte absolute Säure angewendet) eingetragen, und die Temperatur des Gemisches stets in der Nähe des Nullpunktes gehalten. Giesst man die entstandene Lösung auf Eis, so fällt ein gelber krystallinischer Körper aus, welcher aus Alkohol in hübschen, bei 124° schmelzenden Nadeln zu erhalten ist.

Die Verseifung dieses Acetylderivats lässt sich am glattesten durch Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser bewerkstelligen.

Es wird so ein Dinitrobrenzcatechin erhalten, welches aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 164° krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 36.00, H 2.00, N 14.00.
Gef. » » 36.35, » 2.53, » 14.51.

Trägt man das Dinitrobrenzcatechin in sehr gut gekühlte Salpeterschwefelsäure ein und versetzt die entstandene Lösung mit Eis, so scheidet sich keine feste Substanz aus. Uebersättigt man die entstandene gelbe Lösung mit Kaliumcarbonat, so fällt ein gelber, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Die erhaltene Substanz erwies sich mit dem Kaliumsalz der Nitranilsäure als identisch. Krystallform und Löslichkeit zeigten völlige Uebereinstimmung und durch partielle Reduction mit Zinnchlorür konnte daraus das sehr charakteristische, in stahlblauen Nadeln krystallisirende Nitroamidotetraoxybenzol erhalten werden.

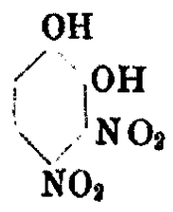
Vor längerer Zeit erhielt Gruber [2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure eine Substanz, welche er durch Analyse des schwer löslichen Natriumsalzes als Dinitrodioxychinon charakterisirte. Der Eine von uns (R. N.) sandte nach Erscheinen der diesbezüglichen Abhandlung ein Präparat der 2 Jahre früher entdeckten Nitranilsäure behufs Vergleichung an Hrn. Gruber. Letzterer hatte das Salz nur in sehr kleinen Quantitäten in Händen gehabt und konnte nicht mit Bestimmtheit über die Identität oder Verschiedenheit beider Körper entscheiden. Seitdem figurirt in den chemischen Handbüchern neben der Nitranilsäure noch immer das Dinitrodioxychinon von Gruber.

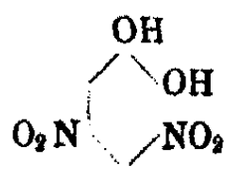
Der Umstand, dass aus Brenzcatechin die Nitranilsäure entsteht, lässt keinen Zweifel zu, dass der aus seiner Carbonsäure, der Protocatechusäure entstehende Körper ebenfalls nichts Anderes ist als Nitranilsäure, und das Gruber'sche Dinitrodioxychinon wäre somit aus der Reihe der chemischen Individuen zu streichen.

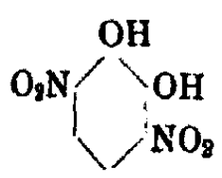
Nitranilsäure bildet sich übrigens auch, wenn statt des Dinitrobrenzcatechins direct das Diacetylbrenzcatechin in Salpeterschwefel-

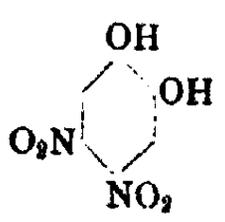
[1]) Ann. d. Chem. 107, 246. [2]) Diese Berichte 12, 519.

säure eingetragen wird. Dem Dinitrobrenzcatechin kann eine der nachstehenden Constitutionsformeln zukommen:

I 

II. 

III. 

IV. 

Die an und für sich unwahrscheinlichen Formeln I und IV werden durch das Verhalten der unten beschriebenen Amidoverbindung ausgeschlossen. Die Thatsache, dass beim Nitriren der Acetylderivate von Hydrochinon und Resorcin die Nitrogruppen stets zu einander in die Metastellung treten, macht Formel II wahrscheinlich.

In allen Fällen, Formel III ausgenommen, muss bei dem Uebergang in Nitranilsäure eine Wanderung der Nitrogruppe stattfinden, und auch hier lässt sich dieselbe nur ungezwungen durch Annahme der Bildung eines Tetranitroderivats, welches zwei Nitrogruppen nach Art der Chloratome des Chloranils austauscht, erklären.

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Dinitrobrenzcatechin in die Amidoverbindung übergeführt. Vortheilhaft bedient man sich zur Darstellung dieser Substanz direct des Dinitrodiacetylderivates.

Der Körper wird durch Einleiten von Salzsäure in die Reductionsflüssigkeit als zinnfreies Chlorhydrat ausgefällt.

Die exsiccatortrockene Substanz ergab analytische Resultate, welche zu der Formel $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2 + 2\,HCl$ führten.

Analyse: Ber. Proc.: C 33.8, H 4 69, N 13.14, Cl 33.33.
Gef. » » 34.16, 33.85, » 5.21, 5.16, » 13.27, » 33.42, 33.76.

Versucht man aus dem Salz durch Zusatz von Ammoniak die Base frei zu machen, so findet sofort Oxydation an der Luft statt, die Flüssigkeit färbt sich blau und es scheiden sich stahlblaue Nadeln einer Imidverbindung aus, welche der von Typke aus dem Diamidoresorcin in gleicher Weise erhaltenen Verbindung sehr ähnlich sehen.

Die Analyse führte zu der Formel eines Diimidobrenzcatechins, $C_6H_2(NH)_2(OH)_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 48.97, H 4.76, N 19.04.
Gef. » » 48.93, 48.41, » 4.5, » 18.71.

Durch Einwirkung von Alkalilauge wurde der Körper zersetzt, ohne dass eine gut charakteristische Substanz erhalten werden konnte.

Das Diamidobrenzcatechin reagirt nicht auf Orthodiketone, die Orthostellung der Amidogruppen ist somit ausgeschlossen.

Basel. Universitätslaboratorium.

419. R. Nietzki und Fr. Moll: Ueber einige Derivate des Phloroglucins.

(Eingegangen am 14. August.)

Anknüpfend an die vorstehend beschriebene Nitrirung des Brenzcatechins haben wir das Acetylderivat des Phloroglucins einer ähnlichen Behandlung unterworfen. Es hat sich gezeigt, dass Triacetylphloroglucin beim Auflösen in höchst concentrirter Salpetersäure in ein Acetylderivat des von Benedikt beschriebenen Trinitrophloroglucins übergeht.

Trägt man das Trimethylphloroglucin in die 5—6fache Menge absoluter Salpetersäure unter Eiskühlung ein und versetzt nach vollständiger Lösung mit Eiswasser, so scheiden sich nur geringe Mengen des entstandenen Nitrokörpers ab.

Uebersättigt man die Mutterlaugen mit Kalilauge, so fallen schöne goldgelbe Nadeln eines schwerlöslichen Kaliumsalzes aus. Dasselbe Kaliumsalz entsteht durch Behandlung des aus der Salpetersäure direct abgeschiedenen Nitrokörpers mit Kaliumhydrat.

Die Analyse zeigte, dass hier das Trikaliumsalz des Trinitrophloroglucins, $C_6(NO_2)_3(OK)_3$, vorlag.

Analyse: Ber. für $C_6K_3N_3O_9$.

Procente: C 19.35, H 0.00, N 11.20, K 31.20.
Gef. » » 19.22, 19.06, » 0.62, 0.52, » 11.50, » 30.92.

Das dem Kaliumsalz entsprechende Trinitrophloroglucin schmilzt bei 150° und zeigt sich in allen Stücken identisch mit dem von Benedikt aus dem Trinitrosophloroglucin erhaltenen Trinitrokörper.

Die Darstellung eines Mono- oder Dinitrophloroglucins wollte auf obigem Wege nicht gelingen. Triacetylphloroglucin wurde von Salpetersäure entweder nicht verändert, oder direct in das Trinitroderivat übergeführt.

Durch vorsichtige Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich der Nitrokörper in ein farbloses Reductionsproduct überführen. Aus der durch Abdampfen etwas concentrirten Lösung krystallisiren nahezu farblose Nadeln eines Zinndoppelsalzes.

Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff, Concentriren der Lösung im Vacuum und Einleiten von Salzsäuregas in dieselbe konnte das Chlorhydrat des Reductionsproductes in nahezu farblosen Nadeln erhalten werden. Dieselben färben sich an der Luft ziemlich schnell braun. Im Exsiccator über Kalk getrocknet, entsprach ihre Zusammensetzung der Formel: $C_6H_3(OH)_3(NH_2HCl)_3$.

Analyse: Ber. für $C_6O_3H_{12}N_3Cl_3$.

Procente: C 25.66, H 4.27, N 14.97, Cl 37.27.
Gef. » » 26.49, » 5.20, » 15.25, » 37.27.

Augenscheinlich hatte das Salz etwas Salzsäure verloren, weshalb die Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen etwas zu hoch, die Chlorzahlen etwas zu niedrig gefunden wurden. Einen Zweifel an der obigen Formel lassen diese Zahlen jedoch nicht zu. Das Triamidophloroglucin lässt sich auch durch Reduction des Trinitrosophloroglucins erhalten.

Triamidophloroglucin ist ein vollständig substituirtes Benzolderivat, und es war zu erwarten, dass es gegen Oxydationsmittel ein ähnliches Verhalten zeigen würde, wie das Diamidotetroxybenzol, welches bei seiner Oxydation, durch verschiedene wasserstoffärmere Imidkörper hindurch, schliesslich in das Trichinoyl, C_6O_6, bei energischer Oxydation in die Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, übergeht.

Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure etc. wird die Lösung des Triamidophloroglucins braunviolet gefärbt, ohne dass ein charakteristisches Oxydationsproduct erhalten werden konnte. Salpetersäure bewirkt zwar Oxydation, aber nicht die Bildung von Trichinoyl. Dagegen lässt sich das Triamidophloroglucin sehr leicht durch alkalische Oxydation in Krokonsäure überführen. Zur Ausführung dieser Operation versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit einem reichlichen Ueberschuss von Natriumcarbonat, fügt etwas Weldon-Braunstein hinzu und kocht, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat. Man filtrirt, säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an und versetzt mit Chlorbaryum. Es scheiden sich die charakteristischen, schwefelgelben Blättchen des Baryumkrokonats aus, aus welchem leicht die übrigen Salze der Krokonsäure dargestellt werden konnten.

Wir haben uns bei dieser Gelegenheit noch etwas mit dem von Benedikt entdeckten Trinitrosophloroglucin beschäftigt. Versuche, dasselbe durch Behandlung mit Hydroxylamin in das Hexoxim des Hexamethylens überzuführen, schlugen fehl.

Unter allen Umständen findet durch Einwirkung von Hydroxylamin eine Veränderung des Trinitrosokörpers statt; der dabei auftretende intensive Blausäuregeruch lässt jedoch auf eine tiefgehende Zersetzung des Moleküls schliessen.

Ferner versuchten wir nach dem Vorgang von Illinsky und Fischer und Hepp durch Einwirkung von Ammoniak auf den Nitrosokörper ein Oximimid zu erhalten, welches schliesslich zu dem lange vergeblich gesuchten Hexamidobenzol führen konnte. Ammoniak reagirt bei Wasserbadtemperatur leicht auf das Trinitrosophloroglucin; es gelang jedoch bisher nicht, mehr als zwei Sauerstoffatome durch Imidgruppen zu ersetzen.

Erhitzt man das nach Benedikt dargestellte Trinitrosophloroglucinkalium mit wässrigem Ammoniak im Einschlussrohr auf 100°, so geht es zunächst in Lösung. Später scheiden sich grau schillernde

Nadeln aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen lassen.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_6N_4O_5H_2K_2$.

Ber. Procente: C 25.00, H 0.7, N 19.44, K 27.08.
Gef. » » 25.37, » 1.6, » 19.73, » 26.54.

Es liegt somit das Dikaliumsalz eines Monimids von der Formel $C_6\begin{cases}(NOK)_2NH\,.\,O_2\\ NOH\end{cases}$ vor.

Erhitzt man statt des Kaliumsalzes das freie Trinitrosophloroglucin oder das Ammonsalz desselben im Einschlussrohr mit Ammoniak auf 100°, so erfolgt der Eintritt eines zweiten Ammoniakrestes und es entsteht das Ammoniumsalz eines Diimids von der Zusammensetzung: $C_6(NOH)_3(NH)_2O + NH_3$.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_6O_4$.
Procente: C 31.58, H 3.50, N 36.84.
Gef. » » 32.11, » 4.04, » 36.51, 37.14.

Versuche, durch höhere Temperatur und längere Einwirkungsdauer das letzte Sauerstoffatom zu substituiren, führten bisher zu keinem Resultat. Wir hoffen dieselben jedoch später mit grösseren Mengen von Material wieder aufnehmen zu können.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

420. W. Marckwald: Ueber Amido- und Nitroderivate des Pyridins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem II. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli vom Verf.)

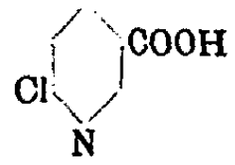
Amido- und Nitroderivate des Pyridins sind bisher, abgesehen von einigen complicirt zusammengesetzten und in ihrer Constitution nicht völlig aufgeklärten Verbindungen, wie z. B. die Nitropyromekazonsäure von Ost[1]) und das Glutazin von v. Pechmann und Stokes[2]), nicht erhalten worden. Den Widerstand, den das Pyridin dem Eintritt einer Nitrogruppe entgegensetzt und an dem bisher alle Nitrirungsversuche gescheitert sind, beruht offenbar auf dem Einfluss des trotz seines basischen Charakters stark acidificirend wirkenden Stickstoffatomes. Das Pyridin verhält sich in dieser Hinsicht wie durch ein äusserst stark negatives Radical substituirtes Benzol. So treten z. B. Substituenten stets in die β-Stellung des Pyridins, also

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 27, 262.
[2]) Diese Berichte 19, 2694.

in die Metastellung zum Stickstoffatom, ein. Lässt sich die Nitrogruppe überhaupt nicht, so lässt sich die ebenfalls stark negative Sulfogruppe nur schwer und unvollkommen ins Pyridin einführen[1]). Auf die gleiche Ursache dürfte es auch zurückzuführen sein, dass der saure Charakter der Imidgruppe im Pyrrol beim Ersatz von Methenylgruppen durch Stickstoffatome mehr und mehr hervortritt, sodass das Tetrazol von Bladin[2]) nicht nur keine basischen Eigenschaften zeigt, sondern sogar blaues Lakmuspapier röthet.

Endlich zeigt sich der acidificirende Einfluss des Stickstoffatomes im Pyridin bei den α- und γ-Chlorsubstitutionsproducten dieser Base. In diesen scheint nämlich das Halogen ähnlich leicht beweglich zu sein, wie in den Ortho- und Parahalogensubstitutionsproducten des Nitrobenzols. Hingegen ist das Chlor im β-Chlorpyridin äusserst fest gebunden, wie es ja auch im *m*-Chlornitrobenzol keinerlei Beweglichkeit zeigt. Bisher liegen nur vereinzelte Beobachtungen vor, welche die Reactionsfähigkeit des in der α- oder γ-Stellung des Pyridins befindlichen Chloratomes beweisen. Es schien daher von Interesse, zu untersuchen, ob das α- und γ-Chlorpyridin und ihre Homologen sich mit Ammoniak in der Weise umsetzen würden, dass man zu den entsprechenden Amidopyridinen gelangen könnte.

Ich hatte Versuche in dieser Richtung zunächst mit dem α-Chlorpyridin in Angriff genommen. Da dasselbe sich aber nicht als ausreichend reactionsfähig erwies, so ging ich zur α'-Chlornicotinsäure,



über, in welcher sich noch die stark negative Carboxylgruppe in Parastellung zum Chloratom befindet und dessen Beweglichkeit erhöht. Diese Säure setzt sich mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak bei 170° glatt um nach der Gleichung.

$$Cl \cdot C_5H_3N \cdot COONH_4 + 2\,NH_3 = NH_4Cl + NH_2 \cdot C_5H_3N \cdot COONH_4.$$

Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung krystallisirt die Amidonicotinsäure, deren Ammoniaksalz sehr unbeständig ist, in feinen, verfilzten Kryställchen aus. Sie lässt sich aus viel siedender verdünnter Essigsäure umkrystallisiren, schmilzt erst weit über 300° und ist in allen neutralen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Mit Basen und Säuren bildet sie zum Theil schön krystallisirende Salze.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3O_2$.

Procente: N 20.29.

Gef. » » 20.32.

[1]) O. Fischer und Renouf, diese Berichte 17, 763.

[2]) Diese Berichte 25, 1411.

Wird die Säure in einer Retorte erhitzt, so spaltet sie, während ein kleiner Theil unzersetzt sublimirt, Kohlensäure ab und es destillirt α-Amidopyridin als theilweise erstarrendes Oel über. Dasselbe ist nach einmaliger Rectification völlig rein und bildet dann eine bei 56° schmelzende, bei 204° siedende Krystallmasse.

Analyse: Ber. für $C_5H_6N_2$.

Procente: N 29.79.

Gef. » » 29.88.

Das Amidopyridin ist in fast allen Lösungsmitteln äusserst leicht, nur in Ligroïn schwer löslich. In letzterem löst es sich beim Kochen und krystallisirt beim Erkalten in Blättchen aus.

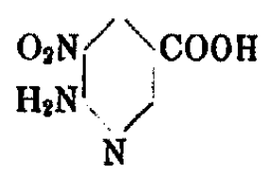
Es ist oben erwähnt worden, dass das Pyridin sich nicht nitriren lässt. Der Eintritt von Nitrogruppen ins Pyridin könnte aber vielleicht durch solche Substituenten ermöglicht werden, welche die Nitrirung allgemein zu erleichtern pflegen, wie Hydroxyl- oder Amidogruppen oder Alkylreste. Es wurde daher versucht, die oben beschriebene Amidonicotinsäure zu nitriren. Dies gelingt glatt, wenn man dieselbe in concentrirter Schwefelsäure löst und die berechnete Menge concentrirter Salpetersäure hinzufügt. Man giesst nach einiger Zeit die Lösung in Eiswasser, wobei die Nitroamidonicotinsäure sich zum Teil abscheidet; der Rest wird durch Abstumpfen des grössten Theiles der Schwefelsäure mit Alkali ausgefällt. Die Nitroverbindung ist in concentrirteren Säuren leicht, in sehr verdünnten, sowie in Wasser und fast allen neutralen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und lässt sich aus verdünnten Säuren umkrystallisiren. Man erhält sie so in mikroskopischen, gelben Kryställchen, die gegen 280° schmelzen, schon unter dieser Temperatur stark sublimirend.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3O_4$.

Procente: N 22.95.

Gef. » » 22.81.

Mit Basen bildet die Säure meist schwer lösliche Salze, die zum Theil gut krystallisiren. Die Stellung der Nitrogruppe bleibt noch zu beweisen, doch dürfte es kaum zweifelhaft sein, dass dieselbe der Amidogruppe benachbart ist, der Säure also die folgende Formel zukommt:



Ueber die näheren Eigenschaften der vorstehend skizzirten Verbindungen sowie über ihre Salze und sonstigen Derivate soll später, wenn diese Untersuchungen weiter fortgeschritten sind, im Zusammenhange berichtet werden.

Berlin, im Juli 1893.

421. L. Michaelis: Bromiren der aromatischen Hydrazine und Amine.

[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Vor einiger Zeit fand Hr. Prof. Fischer, dass das Acetylphenylhydrazin direct bromirt werden könne, wenn dasselbe in rauchender Salzsäure gelöst ist[1]). Die Verfolgung dieser Beobachtung, welche er mir übertrug, hat ergeben, dass starke Salzsäure im Allgemeinen die directe Bromirung der aromatischen Hydrazine ermöglicht und auch diejenige der Amine öfters erleichtert. Bei den Hydrazinen wirkt das Brom zunächst substituirend, hinterher aber auch oxydirend auf die Hydrazingruppe. Man erhält infolgedessen in allen später erwähnten Fällen neben der bromirten Base den entsprechenden bromirten Diazokörper. So liefert das Phenylhydrazin unter den später mitgetheilten Bedingungen neben *p*-Bromphenylhydrazin das *p*-Bromdiazobenzol. Das letztere lässt sich aber leicht in bekannter Weise zum Hydrazin reduciren und so ist es denn möglich, den grössten Theil der ursprünglichen Base in das Bromderivat zu verwandeln. Aehnlich verhält sich das Acetylphenylhydrazin, nur nimmt dasselbe auffallender Weise 2 Brom auf; neben Dibromacetylphenylhydrazin entsteht Dibromdiazobenzol.

Bei den einfachen aromatischen Hydrazinen sucht Brom mit Vorliebe die Para-Stellung auf.

Die schützende Wirkung der Salzsäure bewährte sich auch bei den Naphtylaminen, deren Bromderivate man bisher nur mit Hülfe der Acetverbindungen erhalten hat.

Phenylhydrazin.

20 g käufliches Phenylhydrazin werden in 200 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 eingegossen und das abgeschiedene Salz in der Flüssigkeit gleichmässig vertheilt. Man kühlt nun auf 0° ab und lässt unter starker Bewegung der Flüssigkeit in 10—15 Minuten 22.5 g Brom eintropfen. Dasselbe verschwindet sofort und das suspendirte Phenylhydrazinchlorhydrat geht zum Theil als Diazokörper in Lösung, zum anderen Theil verwandelt es sich in das ebenfalls sehr schwer lösliche *p*-Bromphenylhydrazinchlorhydrat. Das letztere wird nach 24 Stunden auf Glaswolle mit der Saugpumpe filtrirt und mit wenig kalter, starker Salzsäure gewaschen, dann in Wasser gelöst und durch Natronlauge zersetzt. Die Base scheidet sich dabei in festen, krystallinischen Flocken ab, welche mit Aether extrahirt und nach Verdampfen des letzteren aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

[1]) Fischer, Ann. d. Chem. 272, 214. Anm.

Die salzsaure Mutterlauge enthält Bromdiazobenzolchlorid, wie später bewiesen wird.

Handelt es sich um die Darstellung von Bromphenylhydrazin, so trägt man in dieselbe ohne besondere Vorsicht 60 g käufliches Zinnchlorür ein. Dasselbe löst sich sofort und es entsteht ein neuer starker Niederschlag von salzsaurem Bromphenylhydrazin, z. T. als Zinndoppelsalz. Der Niederschlag wird ebenfalls filtrirt, mit starker Salzsäure gewaschen und daraus durch überschüssiges Alkali die Base abgeschieden und in der obigen Weise gereinigt.

Die Gesamtausbeute an *p*-Bromphenylhydrazin betrug durchschnittlich 80 pCt vom Gewicht des Phenylhydrazins und ungefähr die Hälfte davon wurde bei der ersten Operation gewonnen.

Die Base wurde durch den Schmelzpunkt (gef. 107° unk.) und durch die Analyse mit dem von Neufeld [1]) aus *p*-Bromanilin dargestellten *p*-Bromphenylhydrazin identificirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_4BrN_2H_3$.

Procente: Br 42.79.

» » 42.83.

Zur genaueren Charakterisirung wurde noch das Acetylderivat und die Verbindung mit der Arabinose dargestellt. Die erstere entsteht durch Auflösen der Base in der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch ab. Sie krystallisirt aus wenig Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 167° (uncorr.), die in Wasser, selbst heissem, sehr schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_6H_4BrN_2H_2C_2H_3O$.

Procente: Br 34.93.

Gef. » » 34.73.

Wie oben erwähnt, geht fast die Hälfte des Phenylhydrazins bei der Bromirung als *p*-Bromdiazobenzol in Lösung. Um den letzteren Körper direct nachzuweisen, habe ich ihn aus der salzsauren Lösung durch weiteren Zusatz von Brom — 1 Mol. auf die ursprüngliche Menge des Phenylhydrazins berechnet — als Perbromid abgeschieden. Dasselbe fällt in gelbrothen Nadeln aus und wurde durch Lösen in Aceton und Fällen mit Aether gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_6H_4BrN_2Br_3$.

Procente: N 6.60, Br 75.47.

Gef. » » 6.79, » 75.29.

Die Verbindung ist bereits von Griess [2]) beschrieben und durch Einwirkung von Ammoniak in das *p*-Bromdiazobenzolimid verwandelt worden. Ich habe auch diesen Versuch noch wiederholt und ein Präparat erhalten, welches ganz die von Griess angegebenen Eigenschaften besass; das durch mehrmalige Destillation im Vacuum ge-

[1]) Neufeld, 248, 94. [2]) Gries, Jahresb. 1866, 456.

reinigte Oel erstarrte bei niedriger Temperatur und bildete dann weisse, bei 20° (uncorr.) schmelzende Schuppen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4BrN_3$.

Procente: N 20.75.
Gef. » » 21.21.

Acetylphenylhydrazin.

Zum Unterschiede vom Phenylhydrazin nimmt die Acetverbindung sofort 2 Bromatome auf und es entsteht dabei ein Acetyldibromphenylhydrazin, welches mit der von P. Meyer[1]) auf anderem Wege dargestellten Substanz identisch ist. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure verwandelt dasselbe sich leicht in das entsprechende Dibromphenylhydrazin, welches nach Meyer die Constitution $N_2H_3 : Br : Br = 1 : 2 : 4$ hat. Partiell findet dieselbe Spaltung der Acetverbindung auch schon bei der Bromirung statt, namentlich wenn die Temperatur nicht sehr niedrig gehalten ist. In diesem Falle ist dasselbe als Hydrochlorat der ausgeschiedenen Acetverbindung beigemengt. Zu gleicher Zeit wird dann durch überschüssiges Brom ein anderer Theil der Base in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt, welche natürlich in der Salzsäure in Lösung bleibt und in der früher beschriebenen Weise entweder durch Reduction in Hydrazin oder durch weiteren Zusatz von Brom in Dibromdiazobenzolperbromid übergeführt werden kann.

Der Versuch wurde so ausgeführt, dass man einen Theil Acetylphenylhydrazin in 10 Th. rauchender Salzsäure löst und unter starker Abkühlung 2 Th. Brom allmählich zufügt. Sehr bald entsteht ein fast farbloser Niederschlag, der nach 24 Stunden abfiltrirt wird. Während die Lösung das oben erwähnte Dibromdiazobenzol enthält, ist der Niederschlag ein Gemenge von Acetyldibromphenylhydrazin und salzsaurem Dibromphenylhydrazin; das letztere geht beim Auslaugen mit Wasser in Lösung. Die Acetylverbindung besass nach der Krystallisation den Schmelzpunkt 146° (uncorr.) und die übrigen von Meyer angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Br_2N_2H_2C_2H_3O$.

Procente: C 31.17, H 2.60, N 9.09, Br 51.95.
Gef. » » 31.25, » 2.74, » 9.35, » 52.01.

Das Dibromphenylhydrazin, das bei 92° (uncorr.) schmilzt, zeigt ebenfalls die von Meyer angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Br_2N_2H_3$.

Procente: Br 60.15.
Gef. » » 60.33.

o-Tolylhydrazin.

Das *p*-Brom-*o*-tolylhydrazin, welches aus *o*-Tolylhydrazin unter gleichen Bedingungen entsteht, wie die Phenylbase, schiesst aus

[1]) Meyer, Ann. d. Chem. 272, 218.

Wasser in Prismen an, die in Alkohol sehr leicht, in Ligroïn schwer löslich sind und bei 104° (uncorr.) schmelzen.

Analyse [1]): Ber. für $C_6H_3BrCH_3N_2H_3$.

Procente: Br 39.80.

Gef. » » 39.74.

Die Salze der bromirten Base krystallisiren aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen; das salzsaure Salz, das bei 183.5° (uncorr.) schmilzt, ergab bei der

Analyse [2]): Ber. für $C_6H_3BrCH_3N_2H_3HCl$.

Procente: Cl 14.96.

Gef. » » 15.10.

Die Acetylverbindung, durch kurzes Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 172° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3BrCH_3N_2H_2C_2H_3O$.

Procente: Br 32.92.

Gef. » » 32.76.

Zur Aufklärung der Constitution $CH_3 : N_2H_3 : Br = 1 : 2 : 5$ wurde die Reduction zur Toluidinbase gewählt.

Zu diesem Zwecke wurde die Base in verdünnter Salzsäure gelöst und so lange auf dem Wasserbade mit Zinkstaub und Salzsäure behandelt, bis eine Probe, mit Alkali übersättigt, Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte. Das Filtrat wurde mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des letzteren blieb ein Oel, das mehrmals in das salzsaure Salz übergeführt und mit Alkali und Aether getrennt wurde. Auch jetzt konnte der Rückstand nicht zum Krystallisiren gebracht werden; es wurde daher mit Wasser überdestillirt. In der Vorlage erstarrte das Oel bald und gab nach der Krystallisation aus Alkohol den für *p*-Brom-*o*-toluidin angegebenen Schmelzpunkt 57° [3]).

Das salzsaure Filtrat wurde auch hier einerseits durch Zinnchlorür zum Bromtolylhydrazin reducirt, andererseits scheidet es durch weitere Einwirkung von Brom das bisher unbekannte Brom-*o*-diazotoluolperbromid aus, welches aus Aceton durch Aether in gelbrothen Nädelchen gefällt wird.

Analyse: Ber. für $C_6H_3BrCH_3N_2Br_3$.

Procente: Br 73.06.

Gef. » » 73.20.

---

[1]) Die Einwirkung der Salpetersäure ist hier besonders heftig; immer fing die Substanz an, im Rohre mit leuchtender Flamme zu brennen. Es ist daher bei dem entstehenden Drucke Vorsicht geboten.

[2]) Die Fällung des Chlorsilbers muss in verdünnter Salpetersäure erfolgen.

[3]) Wroblewsky, Ann. d. Chem. 168, 162.

Durch Ammoniak wird das Perbromid in das ebenfalls neue *p*-Brom-*o*-toluoldiazoimid übergeführt, dass mit Wasserdämpfen überdestillirt und im Vacuum zweimal destillirt wurde. Es bildet eine hellgelbe, angenehm riechende Flüssigkeit, die in der Kälte zu Schuppen erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_6H_3CH_3BrN_3$.

Procente: Br 37.74.

Gef. » » 37.80.

p-Tolylhydrazin.

Die Einführung von Brom in diese Base wird dadurch erschwert, dass die *p*-Stellung, in die Brom am liebsten eintritt, bereits besetzt ist [1]). Gleichwohl gelingt es, bei Anwendung guter Kühlung einen wechselnden Theil der angewendeten Base zu bromiren.

Die Mengenverhältnisse sind wieder die gleichen, wie bei den oben geschilderten Reactionen.

Das Brom-*p*-tolylhydrazin krystallisirt aus Ligroïn in prachtvollen Nadeln, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in heissem Wasser nur mässig löslich sind und bei 94.5—95° (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3BrCH_3N_2H_3$.

Procente: Br 39.80.

Gef. » » 39.45.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz der Base krystallisiren aus Alkohol in weissen, glänzenden Schuppen.

Der Versuch, die Stellung des Broms durch Verwandlung des Hydrazins in ein Bromtoluidin festzustellen, ist misslungen. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wird nämlich nicht allein die Hydrazingruppe verändert, sondern auch das Brom abgelöst, und als einziges Product entsteht *p*-Toluidin vom Schmp. 45°.

Einen analogen Vorgang hat Meyer [2]) bei der Reduction des Dibromphenylhydrazins beobachtet; er erhielt *p*-Monobromanilin; es ist daher nur das in Parastellung befindliche Bromatom bei der Reduction beständig.

Das bisher unbekannte Brom-*p*-toluoldiazoperbromid wurde durch Eintragen von überschüssigem Brom in die oben erwähnte Lösung des Diazotoluols erhalten. Im Gegensatz zu den übrigen Perbromiden ist es ausserordentlich explosiv. Von einer Analyse musste bei der Unmöglichkeit, die Substanz abzuwägen, abgesehen werden; doch lässt die Umwandlung in das Diazoimid über ihre Constitution keinen Zweifel.

---

[1]) Nevile und Winther, diese Berichte 13, 962.

[2]) Meyer, l. c.

Das ebenfalls neue Brom-*p*-toluoldiazoimid riecht unangenehm und ist ein dunkelgefärbtes Oel, das erst in guter Kältemischung erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_6H_3BrCH_3N_3$.

Procente: Br 37.74.

Gef. » » 37.96.

β-Naphtylhydrazin.

Bei der Bromirung des β-Naphtylhydrazins ist wieder der Umstand besonders hindernd, dass die Parastellung bereits besetzt ist; auch hier wirkt Brom daher hauptsächlich oxydirend. Von dem in der Salzsäure suspendirten Salz gehen etwa 50 pCt. als salzsaures Diazonaphtalin in Lösung.

Durch weiteres Eintragen von Brom in das stark salzsaure Filtrat wurde analog den oben geschilderten Reactionen Bromnaphtalindiazoperbromid als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Leider gelang es nicht, den Körper umzukrystallisiren. Beim Uebergiessen mit kaltem Aceton löst er sich wohl, doch entwickeln sich momentan Bromacetone und es fällt eine gelbe, krystallinische Verbindung aus, die im Gegensatz zu dem Perbromid in kaltem Wasser leicht löslich ist, beim Erhitzen äusserst heftig explodirt und beim vorsichtigen Zusatz von Bromwasser das Perbromid zurückbildet, demnach wohl das Bromnaphtalindiazobromid ist. Der gleiche Zerfall tritt bei dem Versuche, aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren, ein. Ich habe mich deshalb begnügt, mit Chloroform und Aether gut auszuwaschen; das etwas hohe Analysenresultat zeigt jedoch, dass noch nicht alles beigemengte Brom entfernt war.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6BrN_2Br_3$.

Procente: Br 64.78.

Gef. » » 65.69.

Bromnaphtalindiazoimid. Diese Verbindung entsteht beim Eintragen des Perbromids in starkes Ammoniak. Sie ist mit Wasserdämpfen nur noch wenig flüchtig, auch lässt sie sich nicht mehr ohne Zersetzung im Vacuum destilliren. Aus 90procentigem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt das Diazoimid — farblose Nädelchen — bei 111°.

Es ist löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6BrN_3$.

Procente: N 16.94.

Gef. » » 16.75.

α-Naphtylamin.

Auch bei dem Versuche, α-Naphtylamin direct zu bromiren, bewährte rauchende Salzsäure ihre schützenden Eigenschaften. Die

Reaction verläuft, indem ein Bromatom aufgenommen wird. Das salzsaure Salz wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen, wobei seine Farbe ins Grauschwarze übergeht. Das Salz dissociirt beim Kochen mit Wasser; es geht theils als solches in Lösung, um beim Erkalten in weissen Prismen auszufallen, theils scheidet es die freie Base in Form eines schwarzen Oeles ab, das beim Erkalten erstarrt. Das salzsaure Salz wurde deshalb aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und bildet so feine weisse Nadeln, die einen Stich ins Bläuliche zeigen. Von 200° ab tritt Zersetzung unter Dunkelfärbung ein, bei 280° ist die Substanz noch nicht geschmolzen. Am besten erhält man das Salz rein durch Umkrystallisiren aus 50proc. Essigsäure. Unlöslich ist es in kaltem Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6BrNH_2HCl$.

Procente: N 5.43.

Gef. » » 5.32.

Die Base wurde gewonnen durch Kochen des salzsauren Salzes mit verdünnter Natronlauge. Durch oftmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man sie rein in feinen, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 118.5°. In Aether, Benzol und Chloroform sind sie leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6BrNH_2$.

Procente: Br 36.03.

Gef. » » 36.37.

Dieses Brom-α-naphtylamin unterscheidet sich von den bisher erhaltenen durch seinen höheren Schmelzpunkt; doch zeigt es gleiche Löslichkeitsverhältnisse, wie die von Rother[1]) beschriebene Base.

β-Naphtylaminchlorhydrat, unter bekannten Bedingungen bromirt, geht in quantitativer Ausbeute in einen zweifach bromirten Körper über.

Das schmutziggrau aussehende Salz wird mit etwas Aceton und Aether gewaschen und durch Natronlauge zerlegt; es fällt auch hier die Base ölig aus, die viel schwerer erstarrt, als die α-Verbindung. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ist sie nur mit grosser Mühe rein zu erhalten. Ich habe deshalb die halbfeste Masse mehrmals mit Ligroïn extrahirt; beim Erkalten scheidet sich die Base in farblosen Nadeln ab, die bei 121° schmelzen und mit der von Lawson und Claus[2]) dargestellten Verbindung identisch sind.

---

[1]) Rother, diese Berichte 4, 850.
Meldola, diese Berichte 11, 1904; 12, 1961.

[2]) Lawson, diese Berichte 18, 2424.
Claus und Philipson, Journ. f. prakt. Chem. 43, 47; Ber. 24, 263.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5Br_2NH_2$.

Procente: Br 53.16.

Gef. » » 52.85.

Auch das salzsaure Salz und die Acetylverbindung zeigen sich mit den bereits bekannten identisch.

422. S. Gabriel und Georg Pinkus: Zur Kenntniss der Amidoketone.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen von S. Gabriel.)

Im Hinblick auf die unlängst erschienene Notiz des Hrn. A. Angeli: »Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketoamine«[1]) theilen wir schon jetzt einige Versuche mit, welche zu Amidoketonen der Fettreihe, und zwar speziell zum Amidoaceton geführt haben. Die Untersuchung wird im nächsten Semester fortgesetzt werden.

I. Amidoaceton.

Nach den Angaben von Ch. Cloëz[2]) soll das genannte Amidoketon als Oel erhalten werden, wenn man trockenes Ammoniak auf Chloraceton wirken lässt, das Reactionsproduct mit absolutem Alkohol behandelt, die alkoholische Lösung verdunstet und den Rückstand mit Aether auszieht. Wir haben bei häufiger Wiederholung dieses Verfahrens beobachtet, dass der dunkelbraun gefärbte Rückstand, welcher nach Verdunsten der alkoholischen Lösung verbleibt, sich in Aether nur zum kleinsten Theile löst; verdunstet man den Aetherauszug, so hinterlässt er ein bräunliches Oel; dasselbe löst sich nur zum kleinsten Theile in Wasser, und die wässrige Lösung reducirt nur sehr schwach Fehling'sche Lösung. Da nun nach dem weiter unten Mitgetheilten Amidoaceton leicht wasserlöslich ist und starkes Reductionsvermögen besitzt, scheint nach dem Verfahren von Cloëz das Amidoaceton entweder günstigstenfalls nur in geringer Menge zu entstehen oder doch sehr bald weitere Umbildungen zu erfahren. Mit dieser Annahme stimmen die Beobachtungen, welche D. Vladesco[3]) bei der Behandlung von Methylchloräthylketon $CH_3.CO.CHCl.CH_3$ mit Ammoniak gemacht hat: er erhielt nur vorübergehend das entsprechende Amin $CH_3COCH(NH_2)CH_3$, und zwar führt er für die Existenz dieser nach seinen Angaben unbeständigen, schwer isolirbaren Base lediglich eine unscharfe, mit unzulänglichem Material ausgeführte Platinbestimmung an. Dagegen konnte er aus dem Reactionsproduct

[1]) Diese Berichte 26, 1715. [2]) Ann. chim. phys. [6], 9, 159.
[3]) Bull. soc. chim. [3], 6, 818 ff.

mit Sicherheit Tetramethylpyrazin isoliren und auf analogem Wege aus Methyl-α-chlorpropylketon das Diäthyldimethylpyrazin gewinnen.

Wir beschreiben im Folgenden zunächst die

1. Darstellung von Amidoaceton, $CH_3COCH_2NH_2$.

a) Spaltung des Acetonylphtalimids. Nach Goedeckemeyer [1]) zerfällt Acetonylphtalimid $CH_3 . CO . CH_2 . N : C_8H_4O_2$ bei der Behandlung mit Salzsäure resp. mit Alkali in der Weise, dass sich der Rest des Acetons $CH_3 . CO . CH_2$ wieder vom Stickstoff trennt; der genannte Autor erhielt nämlich Ammoniak und Phtalsäure resp. Phtalimidkalium statt des Amidoacetons resp. statt der Acetonylphtalaminsäure.

Diese geringe Beständigkeit des Amidoacetons gegen Salzsäure musste überraschen, seit E. Fischer gezeigt hat, dass der voraussichtlich wohl noch unbeständigere Amidoaldehyd von starker Salzsäure weder in der Kälte [2]) noch in der Wärme [3]) zerlegt wird.

Wir haben deshalb die Versuche von Goedeckemeyer wieder aufgenommen und uns zu dem Ende zunächst Acetonylphtalimid rein dargestellt, indem wir es wiederholt aus lauwarmem Benzol umkrystallisirten, wobei das im Rohproduct enthaltene Phtalimid ungelöst zurückbleibt.

Ein derart gereinigtes Präparat schmilzt bei 124° [4]); wird es in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali versetzt, so entsteht keine Fällung von Phtalimidkalium, sondern die Flüssigkeit bleibt klar: Goedeckemeyer's gegentheilige Angabe ist also zweifellos darauf zurückzuführen, dass seiner Substanz Phtalimid beigemischt war.

Wir haben sodann das Verhalten des Acetonylphtalimids gegen starke Salzsäure geprüft; dabei zeigte es sich, dass in der Kälte keine Einwirkung stattfindet, selbst wenn man die beiden Substanzen unter Zusatz von etwas Eisessig — um die Löslichkeit zu erhöhen — monatelang mit einander in Berührung lässt. Dagegen vollzog sich die gewünschte Spaltung, als die Substanz mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, oder — weit bequemer — als sie mit 20procentiger Salzsäure gekocht wurde. Wir verfuhren schliesslich wie folgt.

20 g Acetonylphtalimid werden mit 140 ccm 20procentiger Salzsäure im Oelbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; nach 1 Stunde ist eine klare Lösung entstanden, aus welcher sich beim weiteren Kochen Krystallkugeln von Phtalsäure abscheiden. Nach 4stündigem Sieden lässt man erkalten und dampft die von der aus-

[1]) Diese Berichte 21, 2684. [2]) Diese Berichte 26, 93.

[3]) Gefällige Privatmittheilung.

[4]) Nicht 117°; s. auch Goedeckemeyer, Inaug.-Dissert. (Erlangen) Wetzlar 1889, S. 22.

geschiedenen Säure abfiltrirte, fast farblose Lösung im Vacuum bei 40—45° ein. Es verbleibt ein schwach bräunlicher, dicker Syrup, in welchem sich geringe Mengen von Phtalsäurekryställchen wahrnehmen lassen; er erstarrt über Nacht, im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure aufbewahrt, zu einer radialfaserigen, oder auch blätterigen, äusserst zerfliesslichen Krystallmasse. Letztere enthält sehr geringe Mengen Salmiak (aus 2 g wurden 0.2 g Platinsalmiak erhalten); dass sie im Wesentlichen aus salzsaurem Amidoaceton besteht, soll weiter unten gezeigt werden: zunächst möge eine bequemere Darstellungsweise desselben Productes geschildert werden.

b) Reduction des Isonitrosoacetons. V. Meyer und seine Schüler hatten gefunden, dass bei der Reduction der Isonitrosoketone, $CH_3 . CO . CX : NOH$ (X = H, CH_3 etc.), in saurer Lösung und darauf folgender Behandlung mit Alkali nicht die erwarteten α-Amidoketone, $CH_3 . CO . CHX . NH_2$, sondern Ketine (Aldine), $N\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3):CX\\CX:(CH_3)C\end{smallmatrix}\rangle N$, entstehen.

Nachdem die weiteren Untersuchungen von V. Meyer und E. Braun[1]) jedoch ergeben hatten, dass die Reduction des Isonitrosoacetophenons in saurer Lösung normal verläuft, nämlich zum entsprechenden α-Amidoketon d. h. Esoamidoacetophenon, $C_6H_5COCH_2NH_2$, führt, und erst letzteres, nachdem man es in Freiheit[2]) gesetzt, durch Abgabe von Wasser und Wasserstoff in das zugehörige Aldin (Diphenylaldin) übergeht, liess sich vermuthen, dass auch die Nitrosoketone der Fettreihe durch Reduction in saurer Lösung α-Amidoketone ergeben würden. Die genannten Herren haben deshalb Isonitrosoäthylmethylketon, $CH_3 . CO . C(NOH)CH_3$, in der angedeuteten Richtung untersucht und festgestellt, »dass die Aldine der Fettreihe nicht direct durch Reduction entstehen, wenn in saurer Lösung gearbeitet wird.« Bei Fortführung dieser Versuche hat schliesslich E. Braun[3]) nachgewiesen, dass die salzsaure Lösung, welche man durch Reduction von Isonitrosoäthylmethylketon mit Zinnchlorür und Salzsäure und darauf folgendes Entzinnen mit Schwefelwasserstoff gewinnt, zwar mit Alkali sofort Tetramethylaldin liefert, dass diese Base jedoch in der sauren, niemals alkalisch gemachten Lösung noch nicht enthalten ist; er erhielt nämlich aus letzterer ein Chloroplatinat, welches vom Tetramethylaldinchloroplatinat völlig verschieden war, allerdings auch nicht auf ein Platinsalz des erwarteten Amidoketons, $CH_3COCH(CH_3)NH_2$, stimmte, vielmehr der Formel $(C_4H_7ClN)_2PtCl_2$ entsprach.

---

[1]) Diese Berichte 21, 1269.

[2]) Ueber die verschiedene Wirkung des Ammoniaks und der Natronlauge s. l. c.

[3]) Diese Berichte 22, 556.

Durch die vorher geschilderte Untersuchung des Acetonylphtalimids mit den Eigenschaften des Amidoacetons vertraut, mussten wir leicht entscheiden können, ob das Amidoaceton bei der Reduction des Isonitrosoacetons auftritt.

Hr. Geh. Rath V. Meyer theilte uns auf Anfrage gütigst mit, dass ihm die fraglichen Arbeiten z. Z. fern lägen, und dass wir frei darüber verfügen könnten.

Die Reduction des Isonitrosoacetons mit Zinn und Salzsäure ist schon vor längerer Zeit von Treadwell und Steiger[1]) vorgenommen worden: sie erhielten das Ketin (Dimethylaldin = Dimethylpyrazin, $C_6H_8N_2$), allerdings in sehr unreinem Zustande; erst durch Stöhr's[2]) ausführliche Untersuchung sind die wahren Eigenschaften der Base bekannt geworden.

Die drei genannten Forscher haben zur Gewinnung des Dimethylpyrazins die erhaltene saure Lösung des Reactionsproductes — entzinnt oder auch nicht entzinnt — mit Alkali behandelt. Da es uns darauf ankam, das erste Reductionsproduct zu fassen, vermieden wir, im Hinblick auf die eingangs erwähnten Beobachtungen die Uebersättigung mit Alkali und verfuhren folgendermaassen:

Eine Lösung von 45 g krystallisirtem Zinnchlorür in etwa 65 ccm rauchender Salzsäure (d = 1.19) wird allmählich mit 8.7 g Nitrosoaceton in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt, indem man die eintretende Erwärmung durch Kühlen mit Leitungswasser mässigt. Es empfiehlt sich, die entstandene Lösung alsdann mit gekörntem Zinn etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade zu erwärmen und dadurch das Zinnchlorid in Zinnchlorür überzuführen, damit man bei der nunmehr folgenden Behandlung mit Schwefelwasserstoff — die Lösung wird zuvor mit 1 l heissen Wassers verdünnt — eine Fällung von Zinnmonosulfid erhält, welches sich schneller absetzt und bequemer filtriren lässt als Zinndisulfid. Das zinnfreie Filtrat wird zunächst auf etwa 100 ccm über freiem Feuer und alsdann völlig im Vacuum bei 40—45° eingedampft. Es verbleibt ein schwach bräunlicher Syrup, welcher im Vacuum über Schwefelsäure allmählich zu einer faserigen, zerfliesslichen Krystallmasse erstarrt und auch im Uebrigen alle Eigenschaften des aus Acetonylphtalimid erhaltenen rohen Amidoacetonchlorhydrates zeigt.

Dasselbe Product wird auch gewonnen, wenn man eine Lösung von 1 Th. Isonitrosoaceton in 10 Th. Wasser und 4 Th. Eisessig mit 2 Th. Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt und jedesmal unter Kühlen mit Leitungswasser tüchtig durchschüttelt; die Lösung wird dann verdünnt, mit Schwefelwasserstoff von Zink befreit, filtrirt, mit Salzsäure versetzt und im Vacuum eingedampft.

---

[1]) Diese Berichte 15, 1060. [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 464.

Auch die Reduction mit metallischem Zinn und Salzsäure führt zum Ziel.

2. Salze des Amidoacetons.

Von einer Analyse des salzsauren Amidoacetons musste wegen seiner ausserordentlichen Hygroskopicität Abstand genommen werden. Das Salz ist auch in Alkohol sehr leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Aether als Oelschicht abgeschieden. Das Bromhydrat, welches man analog dem Chlorhydrat aus Acetonylphtalimid und Bromwasserstoffsäure gewinnt, ist ebenfalls eine sehr zerfliessliche Krystallmasse. Das Sulfat wurde aus dem Chlorhydrat und Silbersulfat nur als zähes Oel erhalten. Mit Sublimat, Chlorgold, Chlorplatin, Pikrinsäure und Jodwismuthkalium geben selbst concentrirte wässrige Lösungen des salzsauren Salzes keine Fällung. Schliesslich gelang es, durch die beiden folgenden, wohlkrystallisirten Salze das Amidoaceton zu kennzeichnen.

1. Chloroplatinat, $(CH_3COCH_2NH_2)_2H_2PtCl_6$. Man löst 2 g rohes Chlorhydrat in etwa 5 ccm absolutem Alkohol, fügt 10 ccm 10procentige, alkoholische Platinchloridlösung hinzu und schüttelt das Ganze, bis der unbedeutende, feinpulverige Niederschlag, der im Wesentlichen aus Platinsalmiak besteht, sich zusammengeballt hat. Dann wird filtrirt und das Filtrat mit noch 30 ccm der obigen Platinlösung vermischt.

Die Flüssigkeit bleibt zunächst meist klar, erstarrt aber beim Reiben zu einem Brei feiner orangegelber Nadeln. Letztere lösen sich sehr leicht in Wasser, lassen sich aus siedendem 96proc. Alkohol umkrystallisiren, wobei je nach der Schnelligkeit der Abkühlung entweder wieder gelbe Nadeln oder compacte, mehr bräunlich-gelbe, rhombische, fast quadratische Täfelchen erhalten werden. Dies Platinsalz ist wasserfrei und schmilzt unter Aufschäumen bei 188 bis 189°. Von den nachstehenden Analysen sind die unter I mit einem aus Acetonylphtalimid, und die unter II mit einem aus Isonitrosoaceton hergestellten Salze ausgeführt worden.

	Berechnet für $C_6H_{16}N_2O_2PtCl_6$	Gefunden I.		II.	
C	12.97	13.34	13.18	13.27	pCt.
H	2.88	3.13	2.95	3.04	»
N	5.05	5.06	—	—	»
Pt	34.96	35.03	—	35.04	»

2. Amidoaceton-Natriumpikrat, $C_3H_7NO.C_6H_3N_3O_7 + NaC_6H_2N_3O_7 + H_2O$ scheidet sich in kurzen, derben Säulen ab, wenn man 2 g Amidoetonchlorhydrat mit einer lauwarmen Lösung von 4.6 g Pikrinsäure 20 ccm Normal-Natron und 60 ccm Wasser versetzt und die klare

Mischung stehen lässt; das Doppelsalz kann aus einer geringen Menge warmen Wassers umkrystallisirt werden, erweicht gegen 135°, schmilzt bei 171—173° und wird bei 100° allmählich wasserfrei.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_7NaO_{16}$.

Procente: C 31.42, H 2.45, N 17.16, Na 4.03,
Gef. » » 31.76, » 2.85, » 17.15, » 4.25, 4.24.
Krystallwasser: Ber. 3.15; Gef. 3.36, 3.54.

3. *Verhalten des Amidoacetons.*

Das Amidoaceton besitzt stark reducirende Eigenschaften: Durch eine Lösung des Chlorhydrates wird Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt, aus ammoniakalischer Silberlösung Metall niedergeschlagen, aus einer Mischung von Kupfersulfat und Kalilauge Kupferoxydul und aus einem Gemisch von Kali und Sublimatlösung zunächst Quecksilberoxydul, dann metallisches Quecksilber erzeugt.

Fügt man Kalilauge zu einer concentrirten Lösung des Chlorhydrates, so hebt sich ein braunes, dickflüssiges Oel an die Oberfläche, welches selbst unter vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann: es enthält nachweislich unzersetztes Amidoketon, welches beim Schütteln mit Benzol in Lösung geht, während benzolunlösliche Tropfen zurückbleiben; aus der abgehobenen Benzolschicht lässt sich die Base mit verdünnter Salzsäure ausschütteln, und man gewinnt, wenn nun die saure Schicht im Vacuum verdunstet wird, einen Syrup, aus welchem ein mit dem oben erwähnten identisches pikrinsaures Doppelsalz vom Schmp. 171—173° sich darstellen liess.

Destillirt man die alkalisirte Lösung des Chlorhydrates mit Wasserdampf, so erhält man ein Destillat, welches neben Ammoniak anscheinend geringe Mengen der Aminbase enthält, denn es reducirt Fehling'sche Lösung. Die Base geht jedoch äusserst langsam über. Dass die Hauptmenge des Amidoacetons im Destillirgefäss zurückbleibt, zeigt folgender Versuch: Als Amidoacetonchlorhydratlösung mit überschüssigem Barythydrat längere Zeit gekocht, dann vom gelösten Barium durch die grade nöthige Menge Schwefelsäure befreit, darauf filtirt und im Vacuum eingedampft worden war, verblieb ein Syrup, welcher über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte, und aus welchem in der früher geschilderten Weise mittels alkoholischen Platinchlorids das Amidoacetonchloroplatinat (Analyse: Ber. 34.95, gef. 35.27 pCt. Pt) bereitet werden konnte.

4. *Amidoaceton und Phenylhydrazin.*

Da Amidoaldehyd durch Phenylhydrazin in Glyoxalphenylosazon[1] verwandelt wird, war zu prüfen, ob Amidoaceton unter gleichen Bedingungen in Methylphenylglyoxalosazon, $CH_3C(N_2HC_6H_5)CHN_2HC_6H_5$,

[1]) E. Fischer, diese Berichte 26, 95.

übergehen würde. Zu dem Ende wurde eine Mischung von 1 g Amidoacetonchlorhydrat, 40 ccm Wasser, 1 g Natriumacetat, 3 g Phenylhydrazin und 3 ccm Eisessig 6 Stunden lang auf ca. 50° erwärmt; es schied sich im Verlauf dieser Zeit ein gelblicher, pulvrig-krystallinischer Niederschlag (1.8 g) ab, welcher nach dem Umkrystallsiren aus 96procentigem Alkohol den Schmp. 144—145° zeigte und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

Ber. für $C_{15}H_{16}N_4$.
Procente: C 71.43, H 6.34, N 22.22.
Gef. » » 71.19, » 6.52, » 22.10.

Somit liegt in der That Methylphenylglyoxalosazon vor, welches nach v. Pechmann[1]) resp. F. Japp und Klingemann[2]) bei 145° schmilzt.

5. Amidoaceton und Rhodanwasserstoff.

Eine Lösung von 5 g salzsaurem Amidoaceton und 5 g Rhodankalium in 15 ccm Wasser wird in einem Kölbchen auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt. Aus der anfangs rothen, dann gelben Flüssigkeit schiessen beim Erkalten derbe, gelbliche Krystallnadeln an. Weitere Mengen derselben Substanz lassen sich aus der Mutterlauge gewinnen, wenn man sie auf dem Wasserbade völlig eindampft und mit Alkohol auskocht, welcher das entstandene Chlorkalium zurücklässt. Der neue Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether und warmem, weniger in kaltem Wasser, ferner in fixem Alkali, nicht in Ammoniak, und wird aus seiner Lösung in starker Salzsäure durch Wasser wieder ausgefällt. Die saure Lösung giebt 1) mit Platinchlorid zunächst eine ziegelrothe Trübung, dann eine rothgelbe, Fällung; 2) mit Goldchlorid zunächst eine blutrothe Färbung, dann einen theils schmierigen, theils pulvrigen rothbraunen Niederschlag. Die neue Base ist schwach gelblich gefärbt, schmeckt anhaltend bitter, beginnt gegen 210° zu erweichen und schmilzt bei 242 bis 245°. Den Analysen zufolge besitzt sie die Formel $C_4H_6N_2S$:

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_2S$.
Procente: N 24.56, S 28.07,
Gef. » » 24.42, » 28.01.

Somit ist statt des Acetonylthioharnstoffs, $CH_3.CO.CH_2.NH.CS.NH_2 = C_4H_8N_2SO$, eine um die Elemente des Wassers ärmere Verbindung $C_4H_6N_2S$ entstanden.

Einen gewissen Anhalt für die Beurtheilung der Constitution des neuen Körpers bieten die Ergebnisse, zu welchen A. Wohl und

[1]) Diese Berichte 20, 2543.
[2]) Ebend. 20, 3398. Vgl. a. Laubmann Ann. d. Chem. 243, 248.

W. Marckwald [1]) bei der Untersuchung der Acetalylthioharnstoffe gelangt sind: sie haben nämlich gefunden, dass z. B.

Acetalylphenylthioharnstoff $(C_2H_3O)_2:CH.CH_2.NH.CS.NHC_6H_5$ zu Phenylimidazolylmercaptan $CH{=}N(C_6H_5).CH.N{:}C.SH$

durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure condensirt wird, indem aus der offenbar intermediär sich bildenden Aldehydverbindung die Elemente des Wassers nach folgender Gleichung austreten:

$$O:CH.CH_2.NH.CS.NHC_6H_5 = H_2O + CH{=}N(C_6H_5).CH.N{:}C.SH.$$

Nimmt man an, dass bei unseren oben erwähnten Versuchen die Wasserabspaltung aus dem als Zwischenproduct anzunehmenden Acetonylthioharnstoff in analoger Weise verlaufen ist, so hat man die Bildungsgleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.NH.CS.NH_2 - H_2O =$$

$CH_3.C{=}NH.CH.N{>}C.SH$ oder $CH_3.C{=}N{>}C.SH.CH.NH$,

d. h. den Körper $C_4H_6N_2S$ als

α- oder *β*-Methylimidazolyl-*μ*-mercaptan,

aufzufassen.

Mit dieser Auffassung harmoniren nun nicht nur die oben angegebenen Eigenschaften des Körpers, sondern vor allem sein Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure. Nach Wohl und Marckwald werden durch Erwärmen mit jener Säure die

Imidazolylmercaptane $CH.NR.CH.N{>}C.SH$ in Imidazole $CH.NR.CH.N{>}CH$

und Schwefelsäure verwandelt: Mithin müsste aus dem Amidoacetonderivat, $C_4H_6N_2S$, unter analogen Bedingungen eine Base $C_4H_6N_2$; d.h.

(*α*- oder *β*-) Methylimidazol (Methylglyoxalin),

$CH_3.C{=}N.CH.N{>}CH$ oder $CH_3.C{=}N.CH.N{>}CH$,

entstehen. Diese Umwandlung vollzieht sich in der That mit grösster Leichtigkeit.

---

[1]) Diese Berichte 22, 568, 1353; vergl. auch Marckwald, 25, 2354.

Man trägt 2 g der Verbindung $C_4H_6N_2S$ in 20 ccm 10procentige, heisse Salpetersäure ein, indem man die bald eintretende, lebhafte Entwicklung nitröser Gase vor weiterem Zusatz der Base zu Ende gehen lässt. Alsdann wird die farblose Lösung verdünnt, durch Zusatz der nöthigen Menge Baryumnitrat von Schwefelsäure befreit, filtrirt und eingedampft; es bleibt ein Syrup, der allmählich krystallinisch erstarrt. Die mit Alkoholäther abgewaschenen Blätter oder Krystallnadeln schmelzen bei 110° unter Gasentwicklung, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und sind das Nitrat $C_4H_6N_2 . HNO_3$.

Analyse: Ber. für $C_4H_7N_3O_3$:

Procente: N 28.96.

Gef. » » 28.84.

Das Golddoppelsalz, $C_4H_6N_2 . HAuCl_4$, ist schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich, schmilzt bei 200—201° und bildet derbe goldgelbe Prismen.

Analyse: Ber. für $C_4H_7N_2AuCl_4$:

Procente: Au 46.68.

Gef. » » 46.87.

Das freie Methylimidazol, $C_4H_6N_2$, wird aus der concentrirten Lösung des rohen Nitrats durch festes Kaliumcarbonat als Oel abgeschieden, siedet bei 263° unter 764 mm Druck, löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Wasser mit stark alkalischer Reaction und besitzt einen schwachen, fischartigen Geruch. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_2$.

Procente: C 58.54, H 7.32.

Gef. » » 58.63, » 7.74.

---

6. Ueberführung des Amidoacetons in Dimethylpyrazin.

Stoehr [1]) hat gezeigt, dass Dimethylpyrazin erhalten wird, wenn man die bei der Reduction des Isonitrosoacetons mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Essigsäure entstandene Lösung mit Alkali versetzt und direct destillirt. Da nun nach den oben geschilderten Versuchen in der sauren Lösung Amidoaceton enthalten ist, kann das Dimethylpyrazin nicht direct aus dem Isonitrosoaceton etwa nach der Gleichung

$$2\,C_3H_5NO_2 + 3\,H_2 = 4\,H_2O + C_6H_8N_2$$

hervorgegangen, sondern nur aus dem Amidoaceton entstanden sein. Dass sich diese Umwandlung nicht etwa glatt im Sinne der Zeichen

$$2\,CH_3COCH_2NH_2 = C_6H_8N_2 + 2\,H_2O + H_2$$

vollzieht, war vorauszusehen, und so hat denn auch Stoehr aus 250 g Isonitrosoaceton nur 15 g Dimethylpyrazin, d. h. etwa 10 pCt. der-

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 47, 464 f.

jenigen Menge erhalten, welche sich nach der letzten Gleichung berechnet. Offenbar erleidet also das Amidoaceton eine complexe Zersetzung, wenn man es mit Alkali über freiem Feuer eindampft und destillirt.

Da beim Uebergang des Amidoacetons in Dimethylpyrazin nicht blos Wasser, sondern auch Wasserstoff abgegeben werden muss, und da das Amidoaceton, wie oben gezeigt, stark reducirend auf Metallsalze einwirkt, so lag es nahe, zu versuchen, ob nicht bessere Ausbeuten an Pyrazinbase erzielt werden, wenn man Oxydationsmittel zusetzt, welche den Wasserstoff auf sich fixiren. Zunächst aber war zu prüfen, ob aus einer mit Alkali übersättigten Lösung von Amidoaceton bei der Destillation mit Wasserdampf überhaupt Dimethylpyrazin entweicht und event. in welchen Mengen. Zum Nachweis der Pyrazinbase eignet sich, wie Stoehr gezeigt hat, Sublimat, da das Quecksilbersalz der Base $C_6H_8N_2\,2\,HgCl_2$ in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist und sich selbst aus sehr verdünnten Lösungen ziemlich quantitativ abscheidet.

Als nun durch eine alkalisch gemachte, verdünnte Lösung von salzsaurem Amidoaceton ein Dampfstrom geleitet wurde, ging eine durch etwas Ammoniak alkalisch reagirende Flüssigkeit über, welche, wie ihr Reductionsvermögen verrieth, auch Amidoaceton enthielt; nach dem Neutralisiren mit Salzsäure gab das Destillat auf Zusatz von Sublimatlösung nur Spuren eines krystallinischen Niederschlages; somit sind auf diesem Wege keine nennenswerthen Mengen Dimethylpyrazin entstanden. Genau dieselben Resultate wurden erhalten, als wir eine noch zinnchloridhaltige Lösung des Amidoacetons, so wie sie durch Auflösen von Isonitrosoaceton in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür erhalten wird, nach dem Uebersättigen mit Kalilauge der Dampfdestillation unterwarfen.

Anders gestalteten sich die Ergebnisse, als man die mit Alkali übersättigte Amidoacetonlösung — und zwar sowohl die zinnhaltige wie die zinnfreie — vor der Destillation mit einem Oxydationsmittel, z. B. Ferricyankalium, Wasserstoffsuperoxyd, Kupfersulfat oder Sublimat versetzte. Am besten scheint Sublimat oder auch Kupfersulfat zu wirken: Es genügt daher, von den zahlreich ausgeführten Versuchen nur den folgenden mitzutheilen.

8.7 g Isonitrosoaceton wurden, wie oben angegeben, in einer Lösung von 45 g Zinnchlorür und 65 ccm rauchender Salzsäure gelöst, die klare Flüssigkeit mit 100 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung allmählich mit 240 ccm 33procentiger Kalilauge versetzt; alsdann [1])

[1]) Bemerkenswerth ist der Einfluss der Mischungsfolge auf den Verlauf der Operation: wenn man nämlich die saure, zinnhaltige Lösung zuerst mit dem Sublimat versetzt und dann mit Alkali übersättigt, gehen bei der Destillation mit Wasserdampf nur geringe Mengen Dimethylpyrazin über.

wurde eine Lösung von 30 g Sublimat eingegossen, wobei sich Quecksilber abschied. Nun leitete man Wasserdampf hindurch und fing etwa 100 ccm Destillat auf.

Letzteres enthielt neben geringen Mengen Ammoniak, welche man mit Salzsäure neutralisirte, reichlich Dimethylpyrazin, welches man mit Sublimatlösung in Form der Verbindung $C_6H_8N_2 . 2HgCl_2$ niederschlug; die getrocknete Fällung betrug 20 g, also sind über 60 pCt. der theoretischen Menge an Dimethylpyrazin entstanden. Die Ausbeute ist wohl noch grösser, da bei dem beschriebenen Versuche rohes, nicht umkrystallisirtes Isonitrosoaceton zur Verwendung gekommen war.

Das aus dem Quecksilbersalz durch Destilliren mit Kalilauge abgeschiedene und mit festem Kali getrocknete Dimethylpyrazin siedete constant bei 154° (Faden ganz in Dampf; nach Stoehr bei 155°) und erstarrte in Eiswasser zu einer farblosen Krystallmasse, die bei Zimmertemperatur wieder schmolz; zwei von Hrn. stud. H. Künne ausgeführte Analysen ergaben:

Ber. für $C_6H_8N_2$.

Procente: C 66.67, H 7.40, N 25.92.
Gef. » » 66.31, » 7.80, » 25.70.

Der Körper zeigte auch im Uebrigen alle von Stoehr beschriebenen Eigenschaften, nur war die wässrige Lösung unserer Base sowohl gegen Lakmus wie gegen Methylorange neutral, während das von Stoehr bereitete Product eine auf Lakmus alkalisch reagirende Lösung ergeben hat.

Uebrigens liefern auch das Pyrazin selber und Tetramethylpyrazin nach L. Wolff's[1]) Angaben neutrale Lösungen.

Die Reaction, welche vom Amidoaceton zum Dimethylpyrazin führt, musste, auf den Amidoaldehyd angewandt, zum Pyrazin selber führen.

In der That erhielten wir, als eine verdünnte Lösung von 6 g salzsaurem Amidoaldehyd[2]) mit Alkali und dann mit 18 g Sublimat versetzt und darauf mit Dampf abgeblasen wurde, ein ammoniakhaltiges Destillat, aus welchem sich, nachdem es mit Salzsäure neutralisirt war, auf Zusatz von Sublimatlösung etwa 2.2 g Pyrazinquecksilberchlorid abschied; das aus letzterem isolirte Pyrazin schmolz bei 52—53°, siedete bei 115—116° und lieferte ein Pikrat, $C_4H_4N_2 . C_6H_3N_3O_7$ (ber. Procente: C 38.83, H 2.59; gef. Procente: C 39.29,

---

[1]) Diese Berichte 20, 428; 26, 723.
[2]) E. Fischer, diese Berichte 26, 92.

H 3.13), zeigte also die von L. Wolff[1]) angegebenen Eigenschaften (Schmp. 55°, Sdp. 115°; Schmelzpunkt des Pikrats 157°).

Inzwischen hat L. Wolff, wie wir aus dem letzten Heft dieser Berichte (S. 1830) ersehen, das Amidoacetal in Pyrazin übergeführt und zwar auf einem Wege, der dem von uns eingeschlagenen sehr ähnlich ist. Er kocht nämlich eine salzsaure Lösung des Amidoacetals mit Sublimat (resp. Platinchlorid), wendet also ebenfalls ein oxydirendes Metallsalz an: offenbar wird durch die Wirkung der heissen Salzsäure das Amidoacetal zunächst in Amidoaldehyd verwandelt, und dieser fällt, wie die Abscheidung von Quecksilberchlorür verräth, bereits in der sauren Lösung der Oxydation anheim, während bei dem von uns benutzten Verfahren die Oxydation sich lediglich in der alkalischen Lösung vollzieht.

II. Amidopropylmethylketon, $CH_3 . CO . CH(NH_2)C_2H_5$. (3-Amino-2-pentanon.)

Um zu prüfen, ob unter den nämlichen Bedingungen, welche die Darstellung des Amidoacetons aus dem Isonitrosoaceton ermöglicht hatten, auch andere α-Amidoketone sich würden bereiten lassen, haben wir zunächst die

Reduction des Isonitrosopropylmethylketons, $CH_3 . CO . C(NOH)C_2H_5$,

(= Isonitrosoäthylacetons) vorgenommen. Dieselbe führt, wie Treadwell[2]) gefunden hat, zum Dimethyldiäthylpyrazin (Diäthylketin), $C_{10}H_{16}N_2$, wenn man als Reductionsmittel Natriumamalgam benutzt, oder wenn man die mit Zinn und Salzsäure reducirte Lösung alkalisirt und dann mit Dampf abbläst.

Wir verfuhren dagegen bei der Reduction von 11.5 g Isonitrosoäthylaceton mit 45 g Zinnchlorür und etwa 60 ccm rauchender Salzsäure genau in derselben Weise, wie es weiter oben (S. 2200) für die Reduction des Isonitrosoacetons ausgeführt worden ist. Die entzinnte, fast farblose Lösung erstarrte bereits während des Eindampfens im Vacuum zu einem schwach bräunlich gefärbten Krystallbrei, welcher sich in 15 ccm absolutem, kochendem Alkohol unter Hinterlassung sehr geringer Mengen Salmiak löste. Die heiss filtrirte, alkoholische Lösung gestand beim Erkalten zu einem Filz feiner Nadeln, welche abgesogen und mit eiskaltem Alkohol-Aether gewaschen, blendendweiss erschienen (4 g). Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen desselben Salzes gewinnen. Ueber Schwefelsäure, und dann bei 100° getrocknet, schmilzt es bei 150 — 151° zu einer gelben Flüssigkeit, welche allmählich Gas entwickelt, löst sich sehr leicht in

[1]) Diese Berichte 26, 720. [2]) Diese Berichte 14, 1463, 2158.

Wasser, leicht in warmem, absolutem Alkohol, nicht in Aether, und erwies sich durch die Analysen als salzsaures

Amidopropylmethylketon, $CH_3COCH(NH_2)C_2H_5$.

Analyse: Ber. für $C_5H_{12}NOCl$.

Procente: C 43.63, H 8.73, Cl 25.78.
Gef. » » 43.54, 43.33, » 9.15, 8.99, » 26.10.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Natriumpikrat, Platin- und Goldchlorid keine Fällung. Sie reducirt Fehling'sche Lösung, aber erst beim Erwärmen (Unterschied vom Amidoaceton). Eine alkoholische Lösung des Chlorhydrates liefert mit alkoholischem Platinchlorid ein gelbes Krystallpulver des entsprechenden Chloroplatinates, $(C_5H_{12}NO)_2PtCl_6$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{24}N_2O_2PtCl_6$.

Procente: Pt 31.75.
Gef. » » I. 32.13, II. 31.45.

Das Platinsalz löst sich leicht in Wasser, schiesst daraus beim langsamen Verdunsten der Lösung in schönen orangerothen Krystallen (Analyse II) an und schäumt bei 184° unter Schwärzung auf.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit starker Kalilauge, so scheidet sich die Base als Oel aus, um sofort zu weissen Krystallen zu erstarren. Die Krystalle verwandeln sich beim Erwärmen der Flüssigkeit in ein farbloses Oel und gehen auf Zusatz von mehr Wasser wieder in Lösung.

Wird eine verdünnte Lösung des salzsauren Salzes mit Alkali versetzt und dann mit Dampf destillirt, so geht das Amidopropylmethylketon mit den Wasserdämpfen über, und lässt sich, wenn man das Destillat mit Salzsäure übersättigt und im Vacuum eindampft, als Chlorhydrat vom Schmp. 150—151° (ber. für $C_5H_{12}NOCl$ Procente: Cl 25.78, gef. 26.34) wiedergewinnen. Im Destillat finden sich ferner kleine Mengen von Ammoniak und ausserdem eine noch nicht isolirte Verbindung, welche eine Gelbfärbung hervorruft, wenn man das Destillat mit Salzsäure neutralisirt.

Ueber das Verhalten des Amidopropylmethylketons bei der Destillation für sich und über seine Umwandlung in Dimethyldiäthylpyrazin soll später berichtet werden.

423. S. Gabriel und Georg Pinkus: Ueber das Phtalazin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]
(Vorgetragen von S. Gabriel.)

Wie kürzlich[1]) mitgetheilt worden ist, kann man mit Leichtigkeit die Phtalaldehydsäure durch Hydrazin in Phtalazon, $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\end{>}N_2H$, und dieses durch Phosphoroxychlorid in Chlorphtalazin, $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH\\CCl\end{matrix}\end{>}N_2$, verwandeln; die Chlorverbindung liess sich aber nicht zum Phtalazin reduciren, wurde vielmehr bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure in Ammoniak und Dihydroisoindol, $C_6H_4(CH_2)_2NH$, gespalten.

Wir haben einen anderen Weg zur Gewinnung des Phtalazins eingeschlagen und theilen die erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

Darstellung des Phtalazins.

Als Ausgangsmaterial diente ω_2-Tetrachlor-*o*-xylol, $C_6H_4(CHCl_2)_2$, welches zweckmässig nach E. Hjelt's[2]) Vorschrift durch Einleiten von Chlor in siedendes *o*-Xylol bereitet wird; wir erhielten etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Diese Chlorverbindung sollte sich mit Hydrazin gemäss der Gleichung

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CHCl_2\\CHCl_2\end{matrix} + H_4N_2 = 4HCl + C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\end{>}N_2$$

zu Phtalazin umsetzen.

Wir erhitzten zu dem Ende ein Gemenge von 70 g Wasser, 10 g Tetrachlorxylol und 14 ccm wässriger Hydrazinlösung, welche 3.2 g N_2H_4 enthielt, 2 Stunden lang im Rohr auf 150°. Der Rohrinhalt, eine schwach gelbe Lösung, wurde von geringen Mengen eines schwarzen Harzes abfiltrirt und mit festem Kali versetzt, wobei eine Emulsion entstand, die mehrmals mit Aether ausgezogen wurde.

Nachdem der Aetherauszug auf dem Wasserbade eingedampft war, verblieb ein braunes Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte (3.3 g). Es löste sich in kaltem Wasser, während ein gelbbraunes Gerinnsel zurückblieb. Die filtrirte Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und eingedampft, wobei man das Chlorhydrat des Phtalazins als krystallinische Kruste gewann, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt wurde. Die Analysen folgen weiter unten.

---

[1]) S. Gabriel und A. Neumann, diese Berichte 26, 521.
[2]) Diese Berichte 18, 2879.

Da uns bei dem beschriebenen Verfahren einige Röhren durch Explosion verloren gingen, versuchten wir die Darstellung durch Vermeidung von Druck sicherer zu gestalten. Dies lässt sich in der That erreichen, wenn man wie folgt verfährt.

10 g Tetrachlorxylol werden nach Colson und Gautier[1]) durch 6—8stündiges Kochen mit 2 L Wasser in eine Lösung von *o*-Phtalaldehyd übergeführt; alsdann fügt man 5.2 g Hydrazinsulfat und 200 ccm Normalalkali (oder eine entsprechende Menge stärkerer Alkalilauge) hinzu. Die angewandten Mengenverhältnisse sind nach folgender Reactionsgleichung berechnet:

$$C_6H_4(CHCl_2)_2 + 2H_2O = C_6H_4(COH)_2 + 4HCl;$$
$$C_6H_4(COH)_2 + 4HCl + N_2H_4 . H_2SO_4 + 5KOH = C_8H_6N_2 . HCl + 3KCl + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Nunmehr wird die Flüssigkeit auf etwa 50 ccm eingedampft, mit starkem Alkali übersättigt und mit Aether oder besser Benzol 2 bis 3 mal ausgezogen. Die Benzolauszüge schüttelt man mit Salzsäure und verdunstet die saure Lösung, wobei das Phtalazinchlorhydrat als schwach gelbe Krystallkruste (4.4 g) zurückbleibt.

Eigenschaften und Salze des Phtalazins.

Das aus dem Chlorhydrat mit Kali abgeschiedene und durch Ausziehen mit Benzol gewonnene Phtalazin löst sich sehr leicht in Wasser, ohne demselben alkalische Reaction zu ertheilen, wird ferner leicht von Alkohol, Benzol, Holzgeist und Essigester, weniger leicht von Aether, nicht von Ligroïn aufgenommen. Es krystallisirt aus warmem Aether in schwach gelblichen, flachen Nadeln, schmilzt bei 90—91°, destillirt gegen 315—317° unter theilweisem Zerfall und zeigt beim Erwärmen einen eigenthümlichen, an Chinolin erinnernden Geruch.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2$.
Procente: C 73.85, H 4.62, N 21.54.
Gef. » » 73.90, » 4.85, » 20.83.

Das Chlorhydrat, $C_8H_6N_2 . HCl$, schiesst aus siedendem absolutem Alkohol in Nadeln an und schmilzt bei 231° unter Aufschäumen.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2 . HCl$.
Procente: C 57.7, H 4.2, N 16.8, Cl 21.32.
Gef. » » 57.5, » 4.5, » 16.8, » 21.13, 21.24.

Das Chloroplatinat, $(C_8H_6N_2)_2H_2PtCl_6$, ist schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt in bräunlichgelben, gezahnten Nadeln und schwärzt sich, schmilzt aber noch nicht bei 260°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4PtCl_6$.
Procente: C 28.6, H 2.1, N 8.4, Pt 29.0.
Gef. » » 28.7, » 2.2, » 8.2, » 29.1.

[1]) Compt. rend. 102, 689 (diese Berichte 19, Ref. 291).

Das Pikrat, $C_8H_6N_2 . C_6H_3N_3O_7$, eine schwerlösliche, krystallinische Fällung, schmilzt unter vorangehender Sinterung bei 208—210°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_5O_7$.

Procente: N 19.5.

Gef. » » 19.4.

Die Lösung des Chlorhydrates giebt ferner mit Kaliumbichromat resp. Sublimatlösung ein orangegelbes Chromat resp. ein sehr schwer lösliches Quecksilberchloridsalz, welche beide schön krystallisiren.

Die Reduction des Phtalazins

führt zu verschiedenen Producten, je nachdem man Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam anwendet: ersterenfalls wird der stickstoffhaltige Ring gesprengt, im anderen Falle bleibt er erhalten.

a) Zink und Salzsäure.

Eine Lösung von 1 g Phtalazin in etwa 15 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 wird unter Kühlung mit Leitungswasser allmählich mit Zinkstückchen bis zum Aufhören der Gasentwicklung versetzt. Dann fügt man Kalilauge bis zur Wiederauflösung des Zinkoxyds hinzu und schüttelt 2—3 mal mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Oel, welches mit Salzsäure eingedampft ein festes Chlorhydrat (ca. 0.6 g) liefert. Letzteres erwies sich nach dem Trocknen bei 100° durch die Analysen als

o-Xylylendiaminchlorhydrat,

$C_8H_4(CH_2NH_2)_2 . 2HCl + {}^1/_2H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}N_2Cl_2O_{\frac{1}{2}}$.

Procente: C 44.0, H 6.9, N 12.8, Cl 32.6.

Gef. » » 44.8, » 7.3, » 12.5, » 32.1.

Das Krystallwasser wurde durch Erhitzen des Salzes auf 200° ausgetrieben: das Salz reducirt nicht Fehling'sche Lösung; es giebt mit Kaliumbichromat oder Jodwismuthkalium krystallisirte Fällungen der entsprechenden Salze.

Wasserbestimmung: Ber. 4.1, gef. 4.2 pCt. Wasser.

Entwässertes Salz: $C_8H_{14}N_2Cl_2$:

Ber. Procente: C 45.9, H 6.7.

Gef. » » 46.3, » 6 9.

Das o-Xylylendiamin ist vor einigen Jahren von H. Strassmann[1]) aus *o*-Xylylenbromid resp. -chlorid und Phtalimidkalium dargestellt worden; der Verfasser hat das Chlorhydrat der Base nicht analysirt, sondern nur angegeben, dass es in gelbgrünen Blättchen anschiesst. Bei der Wiederholung der Versuche fanden wir aber, dass das nach Strassmann bereitete Salz im Aussehen (farblose derbe Nadeln)

[1]) Diese Berichte 21, 578.

und Wassergehalt mit dem durch Reduction des Phtalazins erhaltenen durchaus übereinstimmt.

Wasserbestimmung: Ber. 4.1, gef. 4.4 pCt. Wasser.

Chlorgehalt des entwässerten Salzes $C_8H_{14}N_2Cl_2$: Ber. 33.8, gef. 33.6 pCt.

Berichtigend sei ferner bemerkt, dass das *o*-Xylylendiphtalimid bei 265—266° (nicht 253°, Strassmann) und Dibenzoyl-*o*-xylylendiamin, $C_6H_4(CH_2NHC_7H_5O)_2$, bei 184°[1]) (nicht 168°, Strassmann) schmilzt. Zur leichteren Charakterisirung des genannten Diamins haben wir ferner aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge das Diphenylsulfo-*o*-xylylendiamin, $C_6H_4.(CH_2.NH.SO_2C_6H_5)_2$, hergestellt: es fällt aus der entstandenen Lösung auf Zusatz von Salzsäure als zäher Niederschlag, der sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 127° verwandelt.

Analyse: Ber. Procente: S 15.4.
Gef. » » 14.9.

Dihydroisoindol aus o-Xylylendiamin.

Im Besitz des *o*-Xylylendiamins haben wir versucht, dasselbe durch Abspaltung von Ammoniak in Dihydroisoindol (*o*-Xylylenimin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NH$, zu verwandeln; dies gelingt in der That und zwar auf demselben Wege, den A. Ladenburg zur Darstellung von Iminen, wie Pyrrolidin und Piperidin, eingeschlagen hat. Wenn man nämlich das salzsaure *o*-Xylylendiamin über freiem Feuer schnell erhitzt, so schmilzt es unter Dunkelfärbung und wird die Schmelze sehr bald dickflüssig, indem sich Salmiak abscheidet: dass nunmehr ein Theil des Salzes gemäss der Gleichung

$$C_6H_4(CH_2NH_2)_2\,2HCl = NH_4.HCl + C_6H_4(CH_2)_2NH.HCl$$

zerfällt, dass also in der Schmelze neben dem Ammoniak auch *o*-Xylylenimin (Dihydroisoindol) vorhanden ist, lässt sich leicht wie folgt nachweisen: man fügt zur filtrirten Lösung der Schmelze Natriumnitrit, säuert mit Schwefelsäure an und krystallisirt den dabei entstandenen zähen Niederschlag mehrmals aus verdünntem Alkohol um; dabei erhält man gelbliche Krystalle, welche sich durch Schmelzpunkt (95—97°) und Analyse als das Nitrosamin des Dihydroisoindols[2]) erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O$.
Procente: N 18.92.
Gef. » » 18.77.

b) Natriumamalgam.

Man löst 1 g salzsaures Phtalazin in 20 ccm Wasser und schüttelt die Lösung in einer Stöpselflasche unter allmählichem Zusatz von 10 g

[1]) Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_2$: 8.1, gef. 8.4 pCt. N.

[2]) S. Gabriel und A. Neumann, diese Berichte 26, 527.

7procent. Natriumamalgam $^1/_4$ Stunde lang tüchtig durch, indem man zeitweilig mit Leitungswasser kühlt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit festem Kali versetzt, wodurch eine Emulsion entsteht, die man mit Benzol auszieht. Die Benzolschicht schüttelt man mit verdünnter Salzsäure und verdampft die saure Flüssigkeit auf dem Wasserbade, wobei eine krystallinische Kruste verbleibt.

Letztere wird durch Umkrystallisiren aus 96 pCt. Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in seidenglänzenden langen Nadeln erhalten, welche bei 231° unter Aufschäumen schmelzen, und der Analyse zufolge aus

salzsaurem Tetrahydrophtalazin $C_6H_4\begin{cases}CH_2 . NH\\CH_2 . NH\end{cases}$, HCl

bestehen:

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_2Cl$.

Procente: C 56.3, H 6.5, N 16.4, Cl 20.8.

Gef. » » 56.4, » 6.6, » 16.1, » 21.2.

Die aus dem Chlorhydrat durch Kali abgeschiedene Base bildet Oeltröpfchen, lässt sich mit Benzol ausziehen und scheint beim Eindampfen der Benzollösung theilweise Zersetzung zu erleiden, da eine zähe dunkle Masse hinterbleibt.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrates reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung, scheidet aus Goldchloridlösung metallisches Gold ab, und giebt ein Pikrat, $C_8H_{10}N_2 . C_6H_3N_3O_7$, welches aus heissem Wasser krystallisirt und bei 159 — 160° unter Schäumen schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_5O_7$

Procente: N 19.3,

Gef. » » 19.4.

Das Dibenzoyltetrahydrophtalazin $C_8H_8N_2(C_7H_5O)_2$ wird in üblicher Weise durch Schütteln einer Lösung des Chlorhydrates mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten und schiesst aus siedendem Alkohol in kleinen, schief abgeschnittenen Nädelchen vom Schmp. 207—208° an:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_2O_2$.

Procente: C 77.2, H 5.3, N 8.2.

Gef. » » 76.9, » 5.5, » 8.3.

Versetzt man das Chlorhydrat mit verdünnter Natronlauge unter Zusatz von Quecksilberoxyd, so wird letzteres reducirt, und es bildet sich Phtalazin zurück, welches man der Flüssigkeit durch Schütteln mit Benzol entziehen kann.

Tetrahydrophtalazin und Salpetrigsäure.

Eine Lösung von Tetrahydrophtalazin, welche man in der oben beschriebenen Weise durch Reduction von 2.5 g salzsaurem Phtalazin

und Natriumalgam dargestellt und auf 100 ccm verdünnt hat, wird mit Schwefelsäure stark angesäuert, dann mit Eis gekühlt und mit einer gekühlten Lösung von 2,3 g Natriumnitrit allmählich versetzt. Es entsteht eine gelbe Emulsion, welche sich beim Schütteln zu einem schwefelgelben, krystallinischen Pulver verdichtet; dasselbe muss bald abfiltrirt, mit Eiswasser ausgewaschen und auf Thon gepresst werden, da es sich in Berührung mit Wasser sehr bald unter Gasentwicklung in ein Harz verwandelt. Auch das auf Thon befindliche Product (A) ist so veränderlich, dass es nicht der Analyse unterworfen werden konnte. Als es nämlich in vacuo über Schwefelsäure etwa $^1/_2$ Stunde getrocknet war, hatte es sich bereits schwach bräunlich gefärbt und entzündete sich freiwillig, als es aus dem Exsiccator genommen wurde. Der Körper zersetzt sich ferner unter Gasentwicklung, wenn er mit Wasser, Alkohol, Essigester oder Benzol übergossen wird.

Wir haben deshalb versucht, ein Zersetzungsproduct zu fassen und verfuhren folgendermaassen:

Der Körper A wurde, nachdem er wenige Minuten auf Thon verweilt hatte, in etwa 30 ccm auf -18^0 abgekühlten Essigester eingetragen, in welchem er sich ohne Gasentwicklung mit gelber Farbe löste. Die Lösung wurde nun in Eiswasser gestellt, worauf eine gleichmässige Gasentwicklung eintrat, während sich nahezu farblose glänzende Prismen (B) (ca. 0,8 g) ausschieden. Das entweichende Gas bestand im Wesentlichen aus Stickstoff neben wenig Stickoxyd. Die von den Krystallen B abfiltrirte Mutterlauge hinterliess beim freiwilligen Verdunsten eine braunschwarze, zähe, von einigen Krystallen durchsetzte Masse. Die Krystalle B sind nicht sehr beständig; sie färben sich im Exsiccator nach einigen Tagen dunkel und verwandeln sich an der Luft allmählich in eine schwarze blasige Masse; auf dem Wasserbade erhitzt, bleiben sie kurze Zeit unverändert, dann beginnen sie sich zu schwärzen, gleich darauf schmelzen sie unter Dampfentwicklung und Aufschäumen und geben ein schwarzes zähes Harz. Aus heissem Alkohol oder Wasser kann man den Körper B umkrystallisiren, doch wird er durch längere Berührung mit diesen Lösungsmitteln weiter zersetzt. Er ist löslich in fixen Alkalien. Die Analysen ergaben die Formel $C_8H_8N_2O_2$:

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_2$:

Procente:	C 58.5,	H 4.9,	N 17.1,
Gef.	» » 58.3, 58.8,	» 5.2, 5.3,	» 17.2, 17.4.

Ueber die Constitution dieser Verbindung sei vorläufig bemerkt:

Nimmt man an, dass das erste unbeständige Product A die Dinitrosoverbindung des Tetrahydrophtalazins $C_8H_8(N \cdot NO)_2$ darstellt, so würde daraus der Körper $C_8H_8N_2O_2$ lediglich unter Abspaltung von

Stickstoff, der ja auch thatsächlich beobachtet worden ist, hervorgegangen sein:

$$C_8H_8N_4O_2 = C_8H_8N_2O_2 + N_2.$$

Vielleicht stellt der Körper $C_8H_8N_2O_2$ das Dioxim des Phtalaldehyds $C_6H_4(CH.NOH)_2$ dar: mit dieser Annahme stimmte die Beobachtung, dass er sich leicht in fixen Alkalien löste. Um nun zu prüfen, wie viel Wasserstoffatome bei der Salzbildung durch Metall ersetzt werden, haben wir ihn wie folgt in alkoholischer Lösung methylirt:

Der Körper wurde in Holzgeist aufgeschlämmt, mit Methyljodid versetzt und nun unter starker Kühlung allmählich Natriummethylat hinzugefügt; nach 48 stündigem Stehen liess man die Lösung freiwillig verdunsten, und unterwarf den röthlichgelben Rückstand nach Zusatz von einigen Tropfen Schwefligsäure der Dampfdestillation: im Kühler verdichtete sich eine farblose, krystallinische Masse, welche sich leicht in den üblichen Mitteln löste, bei 62—63° schmolz und deren Analyse zur Formel $C_9H_8N_2O$ führte:

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O$.

Procente: C 67.5, H 5.0, N 17.5.

Gef. » » 67.3, » 5.5, » 17.5.

Der Körper ist also nach der Gleichung

$$C_8H_8N_2O_2 + CH_3OH = 2H_2O + C_9H_8N_2O$$

entstanden, d. h. es ist ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt und dann ein Molekül Wasser abgespalten worden. Ist der Körper $C_8H_8N_2O_2$ in der That Phtaldialdoxim, so würde die Verbindung $CN.C_6H_4.CH:NOCH_3$ zu formuliren sein. Die Aufklärung der Constitution dieser Verbindungen bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

---

424. Ludwig Wolff: Ueber die Constitution der Dibromlävulinsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Frage nach der Constitution der aus Lävulinsäure und Brom erhältlichen Dibromlävulinsäure, für welche nach meinen früheren Versuchen nur eine der beiden Formeln

$$CH_2Br.CO.CHBr.CH_2.COOH \quad \text{und}$$
$$CH_3—CO.CBr_2—CH_2.COOH$$

in Betracht kommen kann, gewann an Interesse durch die merkwürdige Zersetzung, welche die Säure beim Kochen mit Wasser er-

leidet; es entstehen hierbei Diacetyl und eine Aldehydsäure, die Glyoxylpropionsäure[1]).

Zur Erklärung dieser Reaction muss angenommen werden, dass ein Trimethylenderivat als intermediäres Product auftritt, das die Elemente des Wassers in verschiedener Weise addirt:

I.

$$\begin{matrix}CO.CH\\ \diagup\!\!\diagup\\ C.CH_2.COOH\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CO.CH_3\\ CO.CH_2.COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CO.CH_3\\ CO.CH_3\end{matrix} + CO_2.$$

II.

$$\begin{matrix}CO.CH\\ C.CH.COOH\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CO.COH\\ CH_2.CH_2.COOH.\end{matrix}$$

Um einen Einblick in den Reactionsverlauf zu erhalten und die Vorbedingungen für solche Umsetzungen festzustellen, war es vor Allem nöthig, die Plätze der Bromatome zu ermitteln, was, wie im Folgenden gezeigt werden soll, durch Oxydation der Dibromlävulinsäure mit conc. Salpetersäure erreicht wurde. Es bilden sich dabei als Hauptproducte Dibromdinitromethan und Monobrombernsteinsäure und, durch weitere Zersetzung entstanden, Oxalsäure und Fumarsäure.

Dibrombernsteinsäure oder einfache Abkömmlinge derselben konnten nicht gefunden werden.

Wenn man nicht unwahrscheinliche Voraussetzungen bezüglich einer bei der Oxydation erfolgenden Abspaltung und Anlagerung von Bromwasserstoff macht, kann dieses Resultat als Beweis dafür angesehen werden, dass die Bromatome verschiedenen Kohlenstoffatomen angehören, mithin die Formel:

$$CH_2Br.CO.CHBr.COOH$$

den richtigen Ausdruck für die Constitution der Säure darstellt.

Dem event. Einwurf, dass das Entstehen von Dibromdinitromethan für das Vorhandensein der Gruppe, $>CBr_2$ in der Säure spreche, kann mit dem Hinweis auf die leichte Bildung des Nitrokörpers aus verschiedenen Verbindungen, wie Aethylenbromür, Tribromanilin u. s. w. begegnet worden, bei denen ebenfalls einzelnen Kohlenstoffatomen nur je ein Bromatom zugewiesen ist.

Die Art des Eingriffes bedarf kaum einer Erklärung; die Ketongruppe wird zu Carboxyl unter Abtrennung des endständigen Gliedes als $CBr_2(NO_2)_2$.

Die Ausführung des Versuches geschah folgendermaassen: In einer Retorte mit absteigendem Kühler wurde Dibromlävulinsäure mit der 4 fachen Menge conc. Salpetersäure bis zum Beginn der lebhaften

[1]) Ann. d. Chem. 260, 79.

Reaction erwärmt und nach Beendigung derselben so lange abdestillirt, bis die übergehende Flüssigkeit abgeschiedene Oeltröpfchen nicht mehr erkennen liess.

Das Destillat, aus 2 Schichten bestehend, enthielt das leichtflüchtige Dibromdinitromethan, im Destillationsrückstand wurden die erwähnten Säuren aufgefunden. Die Fumarsäure fiel zum grössten Theil beim Erkalten der Flüssigkeit aus, zeigte nach dem Umkrystallisiren die bekannten Eigenschaften und gab folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_4$.

Procente: C 41.38, H 3.44.

Gef. » » 41.47, » 3.67.

Die Mutterlauge, über Kalk im Vacuum eingedunstet, hinterliess eine weisse Krystallmasse, welche noch etwas Fumarsäure und nach öfterem Umkrystallisiren reine Monobrombernsteinsäure und Oxalsäure lieferte.

Die Monobrombernsteinsäure schmolz bei 160° unter langsamer Gasentwicklung; bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten.

Analyse: Ber. für $C_4H_5BrO_4$.

Procente: C 24.36, H 2.53, Br 40.60.

Gef. » » 24.70, » 2.60, » 40.25.

Dibromdinitromethan.

Diese Verbindung fand sich im Destillat als schweres Oel unter der Salpetersäure abgeschieden. Es wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt, wobei sich ganz im Anfang ein in langen Nadeln krystallisirender Körper — vermuthlich Tetrabrommethan — im Kühlrohr absetzte, dessen Trennung von dem schwerer flüchtigen Oel durch fortgesetzte fractionirte Destillation bewirkt werden konnte.

Ich erhielte schliesslich ein nahezu farbloses Oel, welches bei niedriger Temperatur zu einer grossblättrigen Masse erstarrte. Dieselbe wurde scharf abgepresst und zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_2Br_2(NO_2)_2$.

Procente: C 4.54, H —, N 10.6, Br 60.60.

Gef. » » 4.84, » 0.28, » 10.22, » 60.35.

Das Dibromdinitromethan wurde von Losanitsch [1]) durch Oxydation von Tribromanilin, Aethylenbromür u. s. w. mittels conc. Salpetersäure erhalten und als erstickend riechendes Oel beschrieben, das einige Grade über Null fest wird und mit Kalilauge ein gelbes, explosives Salz von der Zusammensetzung $CBrK(NO_2)_2$ giebt. Ich kann diese Angaben bestätigen.

Die Verbindung bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr flüchtiges, schwach gelbgrün gefärbtes Oel, dessen Geruch an Blau-

[1]) Diese Berichte 15, 473; 16, 51.

säure erinnert. Es erstarrt bei etwa 6° zu weissen glänzenden Blättern, welche scharf bei 10° schmelzen und beim Erhitzen gegen 100° sich vollständig zersetzen; in Wasser ist es etwas löslich, viel leichter in verdünnten Säuren.

Aus Jodkalium und Jodwasserstoffsäure werden auch in sehr verdünnter Lösung beträchtliche Mengen von Jod abgeschieden.

Mit conc. Kalilauge übergossen geht das Dibromdinitromethan sofort in das charakteristische, von Losanitsch, Kachler und Spitzer[1]) beschriebene Salz des Bromdinitromethans über, entsprechend der Gleichung:

$$CBr_2(NO_2)_2 + 2KOH = CBrK(NO_2)_2 + KOBr + H_2O$$

und in der Mutterlauge lässt sich Unterbromigesäure leicht nachweisen. Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Prismen, welche durch Schlag oder durch Erhitzen auf 150° zur Explosion gebracht werden können.

Analyse: Ber. für $CBrK(NO_2)_2$.

Procente: K 17.49.
Gef. » » 17.44.

Völlig analog ist auch die Umsetzung mit conc. Ammoniak, nur treten hier neben dem schön krystallisirenden Ammoniumsalz freier Stickstoff und Bromammonium auf.

Losanitsch[2]) hat gefunden, dass aus dem erwähnten Kaliumsalz mit verdünnten Säuren das Dibromdinitromethan regenerirt wird. Ich habe diesen Versuch wiederholt, weil diese Angabe von Kachler und Spitzer[3]) in Zweifel gezogen wurde, und ein solcher Reactionsverlauf jedenfalls als ungewöhnlich bezeichnet werden darf. Es wurde die mit Eis gekühlte Lösung des reinen Kaliumsalzes durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wobei sich ein hellgelbes Oel abschied, das in Kältemischung flüssig blieb, im Uebrigen aber das Verhalten des Dibromdinitromethans zeigte.

Nachdem das Product der fractionirten Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen worden war, wurde es leicht fest, schmolz bei 10° und unterschied sich in keinem Punkte von Dibromdinitromethan.

Analyse: Ber. für $CBr_2(NO_2)_2$.

Procente: Br 60.60.
Gef. » » 59.94.

Da das Kaliumsalz im ersten Moment der Umsetzung zweifellos das Monobromdinitromethan liefern wird, so muss angenommen werden, dass letzteres eine sehr unbeständige Verbindung ist, deren Isolirung jedenfalls bestimmte Vorsichtsmaassregeln erfordert. Ich halte es des-

[1]) W. Monatsh. 4, 561. [2]) Diese Berichte 15, 471; 16, 2730.
[3]) loc. cit.

halb auch für wahrscheinlich, dass das bei der Oxydation von α-Dibromcampher mit Salpetersäure entstehende flüchtige Product, nicht, wie Kachler und Spitzer[1]) annehmen, der Hauptsache nach aus Monobromdinitromethan, sondern aus Dibromdinitromethan besteht.

Hrn. Fritz Ziegler, der mir bei diesen Versuchen behülflich war, sage ich freundlichen Dank. —

Die Veranlassung zu den im Folgenden skizzirten Versuchen mit Tetrinsäure und Pentinsäure gab das erwähnte Verhalten der Dibromlävulinsäure gegen kochendes Wasser und die darauf gegründete Ansicht[2]) über die Constitution der Tetrinsäure und die Bildungsweise der Mesaconsäure aus Dibrommethylacetessigester. Ich hatte anfänglich nur die Absicht, diejenigen bekannten Versuche zu wiederholen, welche zu Ungunsten der geäusserten Auffassung sprachen, der zufolge die Tetrinsäure die Formel $\begin{matrix} CO \,.\, CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH_3 \,.\, C \,.\, COOH \end{matrix}$ haben sollte.

Bei dieser Gelegenheit machte ich einerseits einige Beobachtungen, welche mir der weiteren Verfolgung werth schienen, andererseits fand ich, dass nicht alle Angaben, die sich in der Literatur über die Säuren vorfinden, exact sind. Es war deshalb eine eingehende Untersuchung geboten, über deren Resultate, so weit dieselben für die Constitutionsfrage von Belang sind, ich hier kurz berichten werde, um Hrn. stud. C. Erbstein, der die Versuche ausführt, ein ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern.

Tetrinsäure lässt sich am besten durch zweistündiges Erhitzen von Brommethylacetessigester im offenen Kolben auf 120° darstellen.

Man saugt die Krystalle scharf ab und wäscht mit Benzol oder Chloroform nach; aus 100 g Methylacetessigester erhält man 53 g Säure.

Bei der Oxydation der Säure, gleichgültig ob hierzu Salpetersäure, Chromsäure oder übermanganatsaures Kalium benutzt wird, entstehen beträchtliche Mengen Diacetyl, so dass diese Art der Darstellung letzterer Verbindung recht gut mit dem von v. Pechmann angegebenen Verfahren concurriren kann.

Tetrinsäure wird durch Wasser bei 200° unter Abspaltung von Kohlensäure vollständig zersetzt; von den flüchtigen, neutralen Körpern, welche hierbei entstehen, wurde eine bei 155—156° (corr.) siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_4H_8O_2$ isolirt. Sie zeigt die Eigenschaften eines Ketonalkohols oder Aldehyds, reducirt Fehling's Lösung und Silberlösung schon in der Kälte und giebt bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium Propionsäure.

---

[1]) Diese Berichte 15, 471; 16, 2730.
[2]) Ann. d. Chem. 260, 87.

Von den beiden in Betracht kommenden Formeln

$$C_2H_5 . CO . CH_2OH \text{ und } C_2H_5 . CH(OH) . COH$$

dürfte wohl erstere die richtige sein.

Die Frage, ob die Tetrinsäure und deren Homologen, die bekanntlich ausserordentlich starke Säuren sind, wirklich die Carboxylgruppe enthalten, regte Versuche an, das saure Wasserstoffatom durch Radicale zu ersetzen, die für gewöhnlich nicht in die Carboxylgruppe eintreten. Es wurde die Wirkung des Broms auf Pentinsäure und der salpetrigen Säure auf Tetrinsäure studirt, und insbesondere im letzteren Falle eine merkwürdige Beobachtung gemacht.

Conc. Salpetersäure oder besser Salpetrigesäure führt die Tetrinsäure unter Farberscheinungen, wie sie bei der Pseudonitrolbildung auftreten, in eine in weissen Prismen krystallirende Verbindung über, die im Sinne der Gleichung

$$C_5H_6O_3 + HNO_2 = C_5H_5O_3 . NO + H_2O$$

entsteht. Dieselbe wird von Wasser, Aether, Alkohol sehr wenig aufgenommen, schmilzt unter Zersetzung bei 131° und giebt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise. Sie besitzt nicht mehr den Charakter einer Säure und wird durch kochendes Wasser oder Alkalien — von Ammoniak unter lebhafter Gasentwicklung — leicht zersetzt. Die weitere Untersuchung wird wohl ergeben, ob die Nitrosogruppe an Kohlenstoff gebunden ist, oder ob hier ein Ester der salpetrigen Säure vorliegt; nach den Erfahrungen[1]), welche man über Nitrosoverbindungen gesammelt hat, neige ich vorläufig der letztgedachten Möglichkeit zu.

Die Discussion der Resultate, welche schon heute eine bestimmte Antwort auf die Frage nach der Constitution der Tetrinsäure geben, behalte ich mir bis zum Abschluss der Versuche vor.

Jena, 12. August 1893.

---

425. Emil Fischer und Walter L. Jennings: Ueber die Constitution des Hydrocyanrosanilins und des Fuchsins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Juli von E. Fischer.)

Nach den Beobachtungen von E. und O. Fischer ist das Hydrocyanpararosanilin als die Triamidoverbindung eines Cyantriphenylmethans aufzufassen[2]). Aber der Versuch, das letztere mit Hülfe der

[1]) Vergl. V. Meyer, diese Berichte 21, 1293.

[2]) Ann. d. Chem. 194, 275.

Diazoverbindung zu gewinnen, misslang ihnen und die Structur des Cyanids blieb unbekannt [1]).

Durch die vortreffliche Methode von Sandmeyer-Gattermann, welche die Ausführung der Griess'schen Reactionen so sehr erleichtert, ist es uns gelungen, diese Lücke auszufüllen und den Beweis zu liefern, dass das Hydrocyanpararosanilin ein Abkömmlung des Triphenylacetonitrils ist.

Die Base hat also die Structur

$$(NH_2 . C_6 H_4)_3 : C . CN.$$

Dieses Resultat bietet einen neuen Gesichtspunkt für die in letzter Zeit wieder lebhafter gewordene Discussion der Fuchsinformel.

Im Gegensatz zu allen Chemikern, welche sich früher mit dem Farbstoff beschäftigten und ihn als Salz betrachteten, hat Hr. Rosenstiehl demselben die Formel eines

Triamidotriphenylmethylchlorids, $(NH_2 . C_6 H_4)_3 : C . Cl$,

gegeben und sich vor Kurzem auch bemüht, den experimentellen Beweis dafür zu liefern [2]).

Wäre dieselbe richtig, so müsste bei der grossen Aehnlichkeit, welche gleich constituirte Chlor- und Cyanverbindungen zeigen, eine solche Uebereinstimmung auch zwischen dem Hydrocyanrosanilin und dem Fuchsin bestehen.

In Wirklichkeit trifft aber gerade das Gegentheil zu.

Das Fuchsin ist gefärbt, in Wasser löslich, durch Basen leicht zersetzbar und trägt alle Merkmale eines Salzes [3]).

Im Gegensatze dazu ist die Hydrocyanverbindung farblos, in Wasser unlöslich, gegen Alkalien ganz beständig und das vollkommene Analogon des Leukanilins.

Die Rosenstiehl'sche Formel giebt für diese Unterschiede ebenso wenig eine Erklärung, wie für die Beziehungen des Fuchsins zur Rosolsäure und die Hoffnung ihres Urhebers, dass sie wegen ihrer scheinbaren Einfachheit zur allgemeineren Anerkennung gelangen werde, muss an der Macht der entgegenstehenden Thatsachen, scheitern.

Anders steht es mit den Formeln

$$\underset{\text{Fuchsin}}{(NH_2 . C_6 H_4)_2 : C = C_6 H_4 = NH . HCl} \text{ und } \underset{\text{Rosolsäure}}{(HO . C_6 H_4) : C = C_6 H_4 = O},$$

welche Hr. R. Nietzki in seiner Chemie der organischen Farbstoffe 1889 S. 88 angedeutet hat.

Dieselben erklären alle thatsächlichen Beobachtungen ebenso gut wie die älteren Formeln

[1]) Ann. d. Chem. 194, 275. [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 117.
[3]) Vergl. auch Miolati, diese Berichte 26, 1738.

$(NH_2 . C_6H_4 .)_2 : \underline{C . C_6H_4 . NH} . HCl$ und $(HO . C_6H_4)_2 : \underline{C . C_6H_4 . O}$.

Aber sie sind auch offenbar nichts Anderes, als eine Uebersetzung der letzteren im Sinne der veränderten Chinonformel.

Wer das Chinon nicht mehr als Peroxyd, $\underline{O . C_6H_4 . O}$, sondern als Diketon, $O : C_6H_4 : O$, betrachtet, der wird consequenter Weise auch geneigt sein, die gleiche Aenderung der Formulirung bei jenen Farbstoffen eintreten zu lassen.

Denn dass die letzteren sowohl in den äusseren Eigenschaften wie in manchen Metamorphosen grosse Aehnlichkeit mit den Chinonen besitzen, ist vor langer Zeit von Graebe und Caro [1]) deutlich genug ausgesprochen worden. Nur vorübergehend wurde diese Analogie zweifelhaft, als man auf Grund mangelhafter Beobachtungen annahm, dass eine von den 3 Amidogruppen des Rosanilins zum Methankohlenstoff in der Orthostellung sich befinde und dass diese bei der Bildung der chromogenen Gruppe der Rosanilinsalze betheiligt sei.

Nachdem aber durch genauere Versuche für sämmtliche NH_2-gruppen die Parastellung nachgewiesen war [2]), stand dem Vergleich des Fuchsins und der Rosolsäure mit dem Chinon kein Hinderniss mehr im Wege, zumal in den Structurformeln diese Aehnlichkeit deutlich ausgedrückt war.

Nichstdestoweniger anerkennen wir gerne das Verdienst des Hrn. Nietzki, nochmals darauf hingewiesen und hierdurch die Anregung zu so hübschen Versuchen, wie diejenigen des Hrn. Friedländer über das Phenolphtaleïn [3]), gegeben zu haben.

Den wichtigsten Einwand gegen die ältere Formel des Fuchsins, welcher natürlich auch die obige Modification treffen würde, glaubt Hr. Rosenstiehl in der Beobachtung, dass die primären Salze des Rosanilins noch 3 Moleküle Säure binden können, gefunden zu haben. Er übersieht aber dabei, dass das Fuchsin eine ungesättigte Verbindung ist, wie die Bildung des Leukanilins und Hydrocyanrosanilins beweist, und dass bei solchen Substanzen Halogenwasserstoff auch noch in anderer Weise als durch Vermittlung basischer Gruppen angelagert werden kann.

Da man insbesondere weiss, dass das Chinon leicht Salzsäure addirt, so scheint durch die Beobachtung des Hrn. Rosenstiehl die Analogie mit dem Fuchsin nicht verringert, sondern eher noch vergrössert.

Wie die Salze des Rosanilins mit 4 Mol. Säure constituirt sind, ist vorläufig nicht sicher festzustellen; von den verschiedenen For-

[1]) Ann. d. Chem. 179, 184.
[2]) E. und O. Fischer, diese Berichte 13, 2204.
[3]) Diese Berichte 26, 172.

meln, welche sich aus der Fuchsinformel herleiten lassen, ist übrigens die von Rosenstiehl gewählte $(HCl . NH_2 . C_6H_4)_3 : C . Cl$ nicht einmal die wahrscheinlichste, weil die Verbindung dann dem Hydrochlorat des Hydrocyanrosanilins, welches ganz farblos ist, ähnlicher sein müsste.

Im Gegensatze zum Fuchsin wurde die Diazoverbindung des Rosanilins von E. und O. Fischer als einfaches Derivat des Triphenylcarbinols betrachtet. Sie gaben dem Chlorid die Formel $(ClN_2 . C_6H_4)_3 : C . OH$, aber es gelang ihnen ebenfalls nicht, dieselbe durch Verwandlung des Diazokörpers in Triphenylcarbinol zu beweisen.

Wir haben auch diesen Versuch mit besserem Erfolge wiederholt.

Triphenylacetonitril aus Hydrocyanpararosanilin[1]).

20 g Base wurden in 40 g rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 (etwas mehr als 6 Mol. HCl entsprechend) und 400 g absolutem Alkohol gelöst und nach starkem Abkühlen durch langsamen Zusatz einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitrit (3 Mol.) diazotirt.

Die Mischung blieb etwa 1 Stunde in der Kälte stehen, wobei die anfangs rothe Farbe in Gelbbraun umschlug, und wurde dann mit fein vertheiltem Kupfer versetzt, welches nach der Vorschrift von Gattermann[2]) bereitet und durch sorgfältiges Waschen mit Säuren vom Zink ganz befreit war.

Sofort begann die Entwicklung von Stickstoff. Als dieselbe nach etwa 1 Stunde beendet war, wurde die filtrirte gelbgrüne Lösung auf dem Wasserbade zuletzt unter Zusatz von Wasser zur Verjagung des Alkohols verdampft, das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und diese Lösung wiederholt mit verdünnter Salzsäure sorgfältig geschüttelt, um alle Kupferverbindungen daraus zu entfernen.

Beim Abdampfen des Aethers bleibt ein gelbbraunes zähes Oel, welches das Triphenylacetonitril gelöst enthält. Um das letztere zu isoliren, löst man zunächst in Benzol, fällt mit Ligroïn und wiederholt diese Operation mehrmals. Lässt man dann die Lösung des Oels in Benzol, nachdem Ligroïn bis zur beginnenden Trübung zugefügt ist, verdunsten, so scheidet sich das Nitril in gelben Krystallen aus.

Dieselben werden durch Aufstreichen auf Thon und Waschen mit Ligroïn möglichst vom anhaftenden Oel befreit und schliesslich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig heissem Eisessig gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N$.

Procente:	C 89.2,	H 5.6,	N 5.2.
Gef. »	» 89.3,	» 5.9,	» 5.4.

[1]) Das zu diesen Versuchen dienende Pararosanilin verdanken wir der Liberalität der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen.

[2]) Diese Berichte 23, 1218.

Das Präparat schmolz bei 127° und zeigte auch in den übrigen Eigenschaften so vollkommene Uebereinstimmung mit einer aus Triphenylmethylbromid und Quecksilbercyanid dargestellten Probe von Triphenylacetonitril, dass an der Identität kein Zweifel sein kann.

Die Ausbeute ist allerdings ziemlich gering; sie betrug nur 10 pCt. des angewandten Hydrocyanrosanilins.

Aber ein erheblicher Theil des Nitrils bleibt bei der umständlichen Reinigung in den Mutterlaugen und der Ersatz der Diazogruppen durch Wasserstoff ist bekanntlich sehr selten ein glatt verlaufender Process.

Das Oel, welches neben dem festen Nitril entsteht, enthält nach der Analyse fast ebenso viel Stickstoff wie dieses, aber weniger Kohlenstoff; es scheint demnach sauerstoffhaltig zu sein.

Triphenylcarbinol aus Pararosanilin.

20 g fein gepulvertes Parafuchsin wurden mit 500 cc absolutem Alkohol und 30 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 (5 Mol.) gekocht, bis sie grösstentheils gelöst waren.

Die gut gekühlte Flüssigkeit wurde dann allmählich mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitrit (3 Mol). versetzt. Sie färbt sich erst blau, dann grün und schliesslich rothbraun.

Dann ist die Diazotirung beendet. Gleichzeitig aber hat sich in Folge eines unbekannten secundären Vorgangs ein dunkler Niederschlag gebildet. Man fügt nun 2—3 g fein vertheiltes Kupfer in der Kälte zu. Die Reaction verläuft in derselben Weise wie im vorigen Falle und das Product derselben wird ebenso isolirt. Es bildet ein dunkles dickes Oel. Löst man dasselbe in Benzol und versetzt mit Ligroïn, so fällt zunächst ein dunkles Harz aus und das Filtrat liefert beim Verdunsten braunrothe von Oel durchtränkte Krystalle. Dieselben werden auf porösen Thon gebracht und mit Ligroïn gewaschen. Die Ausbeute betrug nur 5 pCt. des angewandten Fuchsins.

Zur Analyse wurde das Präparat zweimal aus warmem Methylalkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 87.7, H 6.1.
Gef. » » 87.4, » 6.1.

Dasselbe besass den Schmelzpunkt 159—160° und die übrigen Eigenschaften des Triphenylcarbinols.

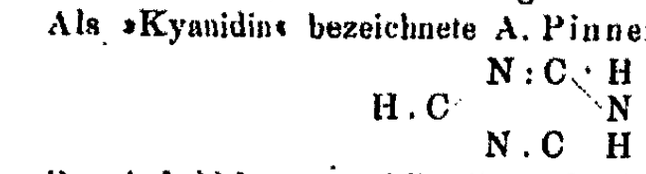
426. Julius Ephraim: Zur Kenntniss der Kyanidine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. August.)

Durch verschiedene Versuche ist festgestellt worden, dass ein Halogenatom, welches sich in stickstoffhaltigen Ringen an einem Kohlenstoffatom befindet, das dem Stickstoffatom benachbart ist, bei der Einwirkung von Natriumalkoholat oder primären und secundären Basen gegen andere Reste ausgetauscht werden kann. Diese Regelmässigkeit ergiebt sich aus den bisher veröffentlichten Beobachtungen über Ringe mit 1 und mit 2 Stickstoffatomen. Um zu entscheiden, ob die augenscheinlich für stickstoffhaltige Ringe charakteristische Austauschbarkeit des Halogens auch bei Ringen mit mehr als 2 Stickstoffatomen zutrifft, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Als »Kyanidin« bezeichnete A. Pinner den Ring:



Es sind bisher ausschliesslich »Oxykyanidine« bekannt, die aus dem Dibenzamidinharnstoff bezw. dessen Homologen dargestellt werden. Am leichtesten zugänglich von diesen Verbindungen ist das Diphenyloxykyanidin $(C_6H_5)_2 . C_3N_2 . OH$.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Diphenyloxykyanidin.

Das Diphenyloxykyanidin kann leicht durch einstündiges Kochen mit der doppelten Menge Phosphoroxychlorid in Diphenylchlorkyanidin $(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . Cl$ übergeführt werden. Die erkaltete Masse wird mit Wasser und Natronlauge behandelt und das so gewonnene Pulver aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Diphenylchlorkyanidin bildet weisse Nadeln vom Schmp. 138—139°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}N_3Cl$.

Procente: Cl 13.22.
Gef. » » 13.20.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diphenylchlorkyanidin.

Im Diphenylchlorkyanidin ist das Halogen bei der Einwirkung von Basen leicht ersetzbar. Erhitzt man gleiche Gewichtsmengen Phenylhydrazin und Diphenylchlorkyanidin, so tritt bei 110° eine Reaction ein. Nach dem Behandeln mit Wasser und Natronlauge erhält man eine rothbraune Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt wird. Das erhaltene Diphenylphenylhydrazokyanidin $(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . NH . NH . C_6H_5$ bildet röthlich weisse Nadeln vom Schmp. 140°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}N_5$.

Procente: N 20.64.
Gef. » » 20.25.

Einwirkung von Anilin auf Diphenylchlorkyanidin.

Zur Darstellung von Diphenylanilidokyanidin (Diphenylphenylamidokyanidin) $(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . NH . C_6H_5$ schmilzt man Diphenylchlorkyanidin mit der halben Gewichtsmenge Anilin zusammen. Nach der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser und Alkali wird Diphenylanilidokyanidin aus Alkohol umkrystallisirt in glänzenden weissen Blättchen vom Schmp. 155° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{21}N_4H_{16}$.

Procente: N 17.28,
Gef. » » 17.42.

Einwirkung von Ammoniak auf Diphenylchlorkyanidin.

Während die Halogenverbindungen der stickstoffhaltigen Ringe im Allgemeinen leicht mit primären und sekundären Basen, dagegen aber nicht oder nur schwer mit Ammoniak reagiren, setzt sich Diphenylchlorkyanidin glatt mit alkoholischem Ammoniak um. Erhitzt man das Chlorkyanidin mit alkoholischem Ammoniak sechs Stunden lang im Einschlussrohr auf 170—180°, so erhält man Diphenylamidokyanidin $(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . NH_2$, das aus Alkohol umkrystallisirt schöne glänzende Nadeln vom Schmp. 172° bildet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_4$.

Procente: N 22.46,
Gef. » » 23.19.

Das Pikrat der Base schmilzt bei 184°.

427. Julius Ephraim: Ueber Amidoderivate des Chinolins III.

[Aus dem I. chem. Univ.-Laboratorium. Berlin.]

(Eingegangen am 15. August.)

Nachdem sich gezeigt hatte [1]), dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Chlorchinoline Phenylhydrazochinoline entstehen, durch deren Reduction α-Amidochinoline erhalten werden können, lag es nahe, das gleiche Verfahren auch zur Gewinnung von γ-Amidochinolinen zu benutzen. Als Ausgangsmaterial diente das von Conrad und Limpach dargestellte γ-Chlorchinaldin.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf γ-Chlorchinaldin.

Die Reaction beginnt bei 115° und wird vortheilhaft im Oelbade ausgeführt. Das gelblich-braune Reactionsproduct wird mit Natronlauge behandelt und aus Benzol umkrystallisirt. Das Phenylhydrazo-γ-chinaldin, $C_9H_5(CH_3)N . NH . NH . C_6H_5$, bildet gelblich weisse

[1]) Diese Berichte 24, 2817; 25, 2706.

Krystalle vom Schmelzpunkt 134—135°, die sich allmählich an der Luft braunroth färben.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}N_3$.

Procente: N 16.68.

Gef. » » 17.17.

Der Körper besitzt stark basische Eigenschaften und zwar in höherem Grade als das entsprechende Phenylhydrazo-α-lepidin. Das salzsaure Salz wird durch Lösen in kochender Salzsäure beim Erkalten in kleinen gelbbraunen Nadeln erhalten, die bei 272° unter Zersetzung schmelzen.

Reduction des Phenylhydrazochinaldins.

Die Spaltung des Phenylhydrazochinaldins in Anilin und γ-Amidochinaldin gelingt leicht und quantitativ durch Reduction mit concentrirter Salzsäure und Zinkstaub [1]). Nach dem Erkalten der fast farblosen Flüssigkeit scheiden sich wohlausgebildete gelblich-weisse Nadeln von salzsaurem γ-Amidochinaldin aus. Durch Zersetzung desselben mit Natronlauge und Ausäthern wird das γ-Amidochinaldin nach dem Verdunsten des Aethers als bräunliches Oel erhalten, das bald fest wird. Die Substanz wird aus wässrigem Alkohol, Benzol oder Xylol umkrystallisirt. In Ligroïn ist die Verbindung schwer löslich und wird durch dasselbe aus der Benzollösung gefällt. γ-Amidochinaldin, $C_9H_5(CH_3)N.NH_2$, bildet schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 168°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_3$.

Procente: C 77.73, H 5.26, N 17.00.

Gef. » » 77.52, » 5.43, » 17.38.

Das Platindoppelsalz der Base schmilzt bei 228°.

Die folgenden Versuche wurden angestellt, um eine Reihe von Halogenderivaten des Chinolins auf die Austauschbarkeit des Halogenatoms gegen basische Reste zu prüfen. Friedländer, der die merkwürdige Labilität des in α-Stellung befindlichen Chlors zuerst erkannt hatte, glaubte, dass diese Austauschbarkeit auf die α-Stellung beschränkt sei. Der Grund für diese Annahme war, dass im γ-Chlorcarbostyril das Chlor nicht ersetzt werden kann. Später zeigten jedoch Conrad und Limpach an dem Beispiel des γ-Chlorchinaldins, dass auch das in γ-Stellung befindliche Halogenatom austauschbar ist. Ein in β-Stellung vorhandenes Halogen ist dagegen nicht gegen basische Reste oder die Aethoxylgruppe zu ersetzen. Durch das Verhalten gegen primäre Basen kann daher die Constitution der Halogenderivate des Chinolins aufgeklärt werden. α- und γ-Halogen-

[1]) Das gleiche Verfahren empfiehlt sich auch zur Spaltung des α-Phenylhydrazochinoline.

derivate werden mit Basen reagiren, während das β-Halogenatom nicht ausgetauscht werden kann. Ausdrücklich sei hervorgehoben, dass das γ-Chloratom ebenso leicht ersetzt werden kann, wie das α-Chloratom. Phenyl-γ-Amidochinaldin entsteht bereits beim Erhitzen von γ-Chlorchinaldin mit Anilin im offenen Gefäss auf 120°. Zur Darstellung der Verbindung ist Erhitzen im Einschlussrohr auf 190°, wie Conrad und Limpach verfuhren, nicht erforderlich.

Claus und Collischon erhielten durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Chinolindibromid ein Monobromchinolin vom Schmelzpunkt 12°, das sie als γ-Bromchinolin bezeichnen, während H. Decker die Verbindung für β-Bromchinolin hält. Es zeigte sich, dass das Bromatom der Verbindung selbst beim Erhitzen mit Anilin im Einschlussrohr nicht abgegeben wird. Dieses Verhalten spricht für die von Decker vertretene Auffassung des Körpers als β-Bromchinolin. Es konnte allerdings der Einwand erhoben werden, dass im γ-Chlorchinaldin die Beweglichkeit des Chlors zum Theil durch die gleichzeitige Anwesenheit der Methylgruppe bedingt sei. In diesem Falle würde die Beständigknit des Bromchinolins selbstverständlich für die Stellung des Halogens nichts beweisen können. Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Chlorchinolin, welches sich vom Kynurin, C_9H_6NOH, ableitet, untersucht. Für dasselbe kann nur die β- oder γ-Stellung in Frage kommen, da es vom α-Chlorchinolin zweifellos verschieden ist. Für die so überaus freundliche Ueberlassung einer grösseren Quantität Kynurensäure, aus welcher das Kynurin durch Kohlensäureabspaltung entsteht, bin ich Hrn. Privatdozent Dr. Lassar-Cohn in Königsberg zu tiefstem Dank verpflichtet.

γ-Chlorchinolin und Anilin.

γ-Chlorchinolin und Anilin reagiren bei 120° mit einander. Es entsteht selbst bei einem Ueberschusse von Anilin das salzsaure Salz des Phenylamidochinolins und nicht die freie Base selbst. Das salzsaure Salz $C_9H_6N \cdot NHC_6H_5 \cdot HCl$ ist in heissem Wasser löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel wird es in gelben Säulen vom Schmelzpunkt 244° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}ClN_2$.

Procente:	N 10.96,		Cl 14.23.
Gef.	»	» 10.94, 10.71,	» 14.31.

Das freie Phenylamidochinolin schmilzt bei 198° und bildet weisse Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$.

Procente:	N 12.72.	
Gef.	»	» 12.18.

Die Entstehung des Körpers zeigt, dass das Cloratom in dem aus Kynurin erhaltenen Chlorchinolin sich in γ-Stellung befindet. Zugleich ist hierdurch die Stellung der Hydroxylgruppe im Kynurin und in der Kynurinsäure festgestellt.

$\alpha\gamma$-Dichlorchinolin und Anilin.

Auffallend ist, dass im γ-Chlorcarbostyril das Chloratom nicht ausgetauscht werden kann. Um den Grund der festen Bindung des Chlors festzustellen, wurde das aus dem γ-Chlorcarbostyril mit Phosphorpentachlorid entstehende $\alpha\gamma$-Dichlorchinolin [1]) untersucht. Man erhitzt das Dichlorchinolin mit der $1^1/_2$fachen Menge Anilin auf 130°. Das Reactionsproduct erstarrt zu einer weissen, krystallinischen Masse, die mit Natronlauge behandelt, einen weissen, chlorfreien Körper liefert. Die Verbindung wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 149° und ist $\alpha\gamma$-Dianilidochinolin, $C_9H_5N(NHC_6.H_5)_2$.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}N_3$.

	Procente:	N 13.50.
Gef.	»	» 13.54.

α-Aethoxy-γ-chlorchinolin und Anilin.

Das Verhalten des $\alpha\gamma$-Dichlorchinolins gegen Anilin zeigt bereits, dass die feste Bindung des Chlors im γ-Chlorcarbostyril durch die gleichzeitige Anwesenheit der Hydroxylgruppe bedingt ist. Dies wird weiter dadurch bewiesen, dass γ-Chlor-α-äthoxychinolin mit Anilin reagirt. Das α-Aethoxy-γ-Phenylamidochinolin bildet aus Alkohol umkrystallisirt weisse Nadeln, die noch nicht bei 270° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_6N_2O$.

	Procente:	N 10.60.
Gef.	»	» 11.20.

Einen ähnlichen Einfluss der Hydroxylgruppe auf die Austauschbarkeit der Halogenatome hatte E. Fischer beim Bromtheobromin und Bromkaffeïn (Brommethyltheobromin) beobachtet. Während in dem die Hydroxylgruppe enthaltenen Bromtheobromin das Brom nicht ausgetauscht werden kann, gelingt der Ersatz leicht im Bromkaffeïn, das die Methoxylgruppe enthält.

[1]) Zur Darstellung desselben genügt es, Chlorcarbostyril mit der doppelten Menge PCl_5 zu erhitzen, während Baeyer und Bloem die siebenfache Menge vorschrieben.

428. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf *p*-Nitrotoluol resp. *p*-Nitrotoluolsulfosäure.

(Eingegangen am 15. August.)

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf *p*-Nitrotoluol sind schon zahlreiche Arbeiten erschienen. Bei solchen Versuchen erhielt H. Klinger[1]) durch 3—4tägiges Erhitzen eine rothe amorphe Substanz, die sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe löst und welche von F. Bender und G. Schultz[2]) näher untersucht und in Stilben übergeführt wurde. Der Analyse gemäss könnte das rothe Product als Azoxystilben bezeichnet werden. Jedoch halten B. und S. diese Auffassung noch für fraglich.

Einige aus *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure durch Alkalien entstehende Farbstoffe, wie das von Joh. Walter entdeckte Sonnengelb, sowie die von F. Bender entdeckten Farbstoffe Mikadobraun und Mikadoorange[3]), sind von erheblichem Interesse. Jedoch ist die chemische Constitution derselben noch ziemlich dunkel. Das Sonnengelb wird als das Dinatriumsalz der Azoxystilbendisulfosäure angesehen, während von den Mikadofarbstoffen bisher nichts Anderes bekannt geworden ist, als dass dieselben aus *p*-Nitrotoluolsulfosäure mit Natronlauge bei Gegenwart von oxydablen Substanzen, wie Methylalkohol, Glycerin etc. entstehen, also demgemäss als Reductionsproducte des Sonnengelbs zu betrachten sind.

Durch Abänderung in den Versuchsbedingungen ist es uns nun gelungen, aus *p*-Nitrotoluol mit Natronhydrat und Holzgeist ausser dem Klinger'schen rothen Condensationsproduct die Zwischenproducte *p*-Dinitrodibenzyl, *p*-Dinitrostilben und endlich *p*-Dinitrosostilben zu fassen, sowie aus der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure die Disulfosäuren des *p*-Dinitrosostilbens und des *p*-Dinitrostilbens darzustellen.

Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitrotoluol.

Trägt man in 10 Theile einer concentrirten methylalkoholischen Natronlauge (hergestellt aus 1 Th. Aetznatron und 4 Th. Methylalkohol durch Erhitzen auf 150°) 1 Theil *p*-Nitrotoluol unter Umrühren und gelindem Erwärmen ein, so färbt sich die Masse alsbald intensiv roth und erstarrt nach etwa 10—15 Minuten zu einem dicken Brei. Derselbe wird in ungefähr die 100fache Menge Wasser ein-

[1]) Diese Berichte 16, 941. [2]) Diese Berichte 19, 3234.

[3]) G. Schultz und P. Julius, Tabellarische Uebersicht der künstl. org. Farbstoffe, 2. Aufl., S. 6; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation.

gerührt, der eigelbe Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Das eingeengte alkoholische Filtrat setzt nach dem Erkalten reichliche Mengen von gelblichen Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 179° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$.

Procente: C 61.76, H 4.41, N 10.33,

Gef. » » 62.0, » 4.6, » 10.7.

Es liegt somit das bekannte *p*-Dinitrodibenzyl[1]) vor. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde *p*-Diamidodibenzyl vom Schmelzpunkt 134° erhalten.

Der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit Xylol ausgekocht, wodurch eine kleine Menge *p*-Dinitrostilben extrahirt wurde. Letzteres wurde durch Umkrystallisiren aus Xylol gereinigt und so in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 272° enthalten. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entstand Diamidostilben vom Schmelzpunkt 227—228°.

Bei weitem der grösste Theil des Reactionsproductes ist auch in Xylol unlöslich, wird dagegen beim anhaltenden Kochen mit Benzoësäureäthylester von diesem aufgenommen. Die rothgelbe Lösung setzt beim Erkalten orangegelbe rundliche Krystallwärzchen ab. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzoësäureäther, Auswaschen mit heissem Alkohol, Trocknen bei 130° wurde die bei 263° schmelzende Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt.

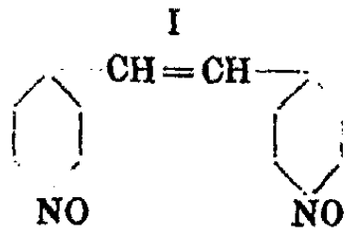
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 70.56, H 4.2, N 11.7,

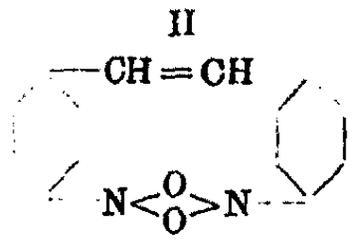
Gef. » » 69.9, » 4.7, » 11.9.

Wir nennen diese Verbindung Dinitrosostilben, sei es nun, dass sie eine wahre, dem Nitrosobenzol analoge Nitrosoverbindung ist, sei es, dass die Stickstoffatome durch Sauerstoff in Bindung sind[2]).

I



II



Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein kirschrother Farbe. Sie ist unlöslich in Säuren und Alkalien, ebenso in den niedrig siedenden indifferenten Lösungsmitteln. Ausser aus Benzoësäureäther lässt sie sich auch aus Acetessigäther umkrystallisiren. Durch längeres Kochen mit Nitrobenzol, Anilin oder Dimethyl-

---

[1]) Vergl. Stelling, Fittig, Ann. d. Chem. 137, 262; Leppert, diese Berichte 9, 15.

[2]) Möglicherweise ist eine Bindung der CH-Gruppen mit den Stickstoffatomen vorhanden.

anilin dagegen geht sie in dunkler gefärbte Producte über, die sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht *p*-Diamidostilben.

Wird bei der Darstellung von Dinitrosostilben die methylalkoholische Natronlauge verdünnter als oben angegeben angewendet, so ist das Hauptproduct der Reaction auch in Benzoësäureäthylester unlöslich und bildet eine amorphe, undefinirbare rothe Substanz, wie sie Klinger beschreibt.

Dass aber Dinitrodibenzyl und Dinitrostilben Zwischenproducte der Bildung von Dinitrosostilben und dem Klinger-Perkin'schen rothen Condensationsproducte sind, ergiebt sich daraus, dass letztere Substanzen auch erhalten werden, wenn man statt *p*-Nitrotoluol das *p*-Dinitrodibenzyl in der oben geschilderten Weise der Einwirkung von Natriummethylat aussetzt.

Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure. 1 Th. *p*-nitrotoluolsulfosaures Natron wird in 5 Th. einer auf 80° erhitzten Natronlauge von 17° Bé eingetragen. Die sich rasch braun färbende Masse erstarrt nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei, der in die 20fache Menge Wasser eingerührt wird. Das Reactionsproduct bleibt hierbei ungelöst. Der gelbe krystallinische Niederschlag wird abfiltrirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in derben, röthlich schimmernden Kryställchen erhalten. Der Analyse nach ist er als das Dinatronsalz der Dinitrosostilbendisulfosäure zu betrachten.

Analyse: Ber. Procente: Na 10.40.
Gef. » » 10.17. (Subst. bei 110° getrocknet).

Der neue Körper löst sich wie das oben beschriebene Dinitrosostilben in concentrirter Schwefelsäure mit rein kirschrother Farbe; in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, löst er sich leicht in der 10fachen Menge heissen Wassers.

Kali- und Ammoniaksalz sind in Wasser ziemlich leicht löslich und können leicht krystallisirt erhalten werden. Die Salze der alkalischen Erden sind in kaltem Wasser fast unlöslich. Das Barytsalz wurde z. B. durch Fällen einer heissen Lösung des Natronsalzes mit Chlorbarium als orangegelber Niederschlag erhalten, der aus Wasser umkrystallisirt und bei 110° getrocknet folgende Zahlen lieferte:

Analyse: Ber. Procente: Ba 25.70.
Gef. » » 26.06.

Die freie Disulfosäure hat demnach die Zusammensetzung $C_{14}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$.

Zur Bildung des reinen Farbstoffs ist verhältnissmässig concentrirte Natronlauge Bedingung. Das Operiren mit einer Lauge von

10° Bé ist z. B. die unterste Grenze. Beim Arbeiten mit verdünnterer Natronlauge bei derselben oder bei höherer Temperatur werden die unter dem Namen Sonnengelb im Handel befindlichen Farbstoffe erhalten, die sich in Schwefelsäure violet lösen und aus denen durch Umkrystallisiren Dinitrosostilbendisulfosäure nicht isolirt werden kann.

Oxydation der Dinitrosostilbendisulfosäure. Löst man 6.5 g Natronsalz der Dinitrosostilbendisulfosäure in verdünnter Schwefelsäure, setzt dazu 3 g chromsaures Kali und erhitzt 10 Minuten zum Sieden, so wird aus der Lösung durch Chlorkalium ein krystallinisches Kaliumsalz abgeschieden, welches, nochmals in heissem Wasser gelöst und mit Chlorkalium ausgesalzen, schliesslich zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, ein röthlich gelbes Pulver bildet. Dasselbe löst sich leicht in Wasser und besitzt ein geringes Färbevermögen. Der Analyse gemäss liegt das Kaliumsalz der Dinitrostilbendisulfosäure vor.

Analyse: Ber. Procente: K 15.41.
Gef. » » 15.61. (Subst. bei 140° getrocknet).

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht die Dinitrostilbendisulfosäure in die von Bender und Schulz beschriebene Diamidostilbendisulfosäure über.

Reduction der Dinitrosostilbendisulfosäure. Durch energische Reduction derselben mit Zinn und Salzsäure erhält man ebenfalls Diamidostilbendisulfosäure. Durch gemässigte Reductionsmittel entstehen Farbstoffe von rötherer Nuance. Erhitzt man z. B. die alkalische Lösung mit 2 Molekülen Eisenvitriol, so schlägt die gelbe Farbe in Orange um und im Filtrat wird durch Kochsalz ein rother Niederschlag gefällt, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Wendet man dagegen 4 Moleküle Eisenvitriol an, so wird ein Farbstoff von noch rötherer, aber trüberer Nuance erhalten. In den beiden Reactionsproducten darf man wohl die Natronsalze der Azoxystilbendisulfosäure und der Azostilbendisulfosäure vermuthen. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, weder aus den so dargestellten noch aus den Handelsproducten — Mikadoorange und Mikadobraun — krystallisirte Körper zu erhalten und sind diese Substanzen auch darin dem Klinger-Perkin'schen Condensationsproduct ähnlich.

Hr. Dr. Gustav Fischer hat uns bei dieser Arbeit in dankenswerther Weise unterstützt.

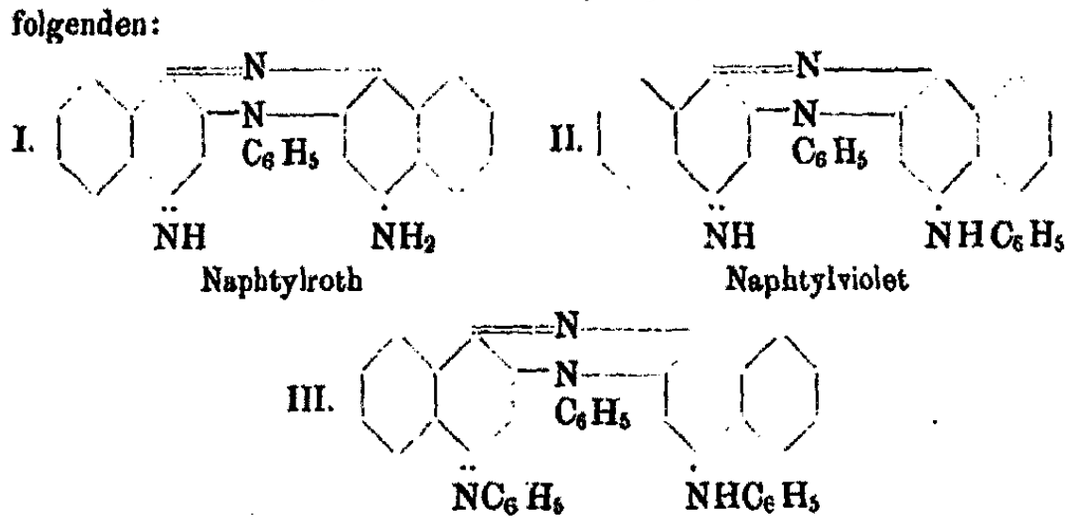
429. Otto Fischer und Eduard Hepp: Notiz über Naphtylroth und Magdalaroth.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit [1]) haben wir nachgewiesen, dass die Mauvëine und Indazine als symmetrische Induline betrachtet werden müssen und dass in Folge dieser symmetrischen Structur die auffallende Aehnlichkeit dieser Farbstoffe mit den Safraninen erklärt werden kann.

Dieselbe symmetrische Constitution haben wir aber auch für Naphtylviolet und Naphtylblau [2]) nachgewiesen, da es gelang, durch eine innere Condensation des Benzolazophenyl-α-naphtylamins Naphtylblau zu gewinnen.

Es schien nun nicht uninteressant, die letztere Reaction auch auf andere Azokörper auszudehnen. Wir sind dabei zu zwei interessanten Bildungsweisen von Indulinen gelangt, die wir hier kurz besprechen wollen. Durch Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit 3 Th. Phenol auf 120—130° erhält man einen neuen Farbstoff, welcher dem Magdalaroth täuschend ähnlich ist in seinen färbenden Eigenschaften und in seinen Fluorescenzerscheinungen. Erhitzt man dagegen Amidoazonaphtalin mit Phenol auf etwa 130°, so erhält man Magdalaroth. Die Ausbeute an beiden Farbstoffen ist ziemlich gering. Indem wir uns die ausführliche Beschreibung der Darstellung für eine andere Gelegenheit aufsparen, wollen wir einstweilen mittheilen, dass der erstere Farbstoff sich als das Anfangsglied des Naphtylvioletts und Naphtylblaus entpuppt hat. Wir nennen denselben daher Naphtylroth. Die Beziehungen desselben zum Naphtylviolet und -blau sind die folgenden:



Naphtylroth Naphtylviolet

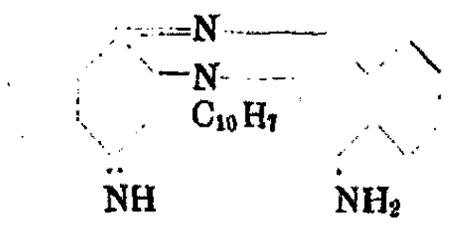
Naphtylblau.

Der Beweis für diese Constitution des Naphtylroths liess sich leicht erbringen, da dieser Körper beim Spalten mit concentrirter

[1]) Diese Berichte 26, 1194. [2]) Ann. d. Chem. 272, 334 u. 340.

Salzsäure unter Druck dasselbe prächtige Nt_2. 4. Oxynaphtindon giebt wie Naphtylblau resp. -Violet, und zwar entsteht zunächst unter Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak ein Amidonaphtindon, welches unter Abgabe eines zweiten Moleküls Ammoniak in Oxynaphtindon übergeht.

Auch aus Magdalaroth haben wir die entsprechenden Indone von der Zusammensetzung $C_{30}H_{19}N_3O$ und $C_{30}H_{18}N_2O_2$ erhalten. Letzteres ist mit rother Farbe in Alkali löslich und zeigen diese Lösungen eine feurige Fluorescenz. Zieht man noch die obenerwähnte Bildungsweise des Magdalaroths durch innere Condensation des α-Amidoazonaphtalins in Betracht, so ergiebt sich für diesen Farbstoff die folgende Constitutionsformel:



aus welcher der Zusammenhang mit dem Naphtylroth leicht ersichtlich ist.

430. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Fluoresceïnanilid.

(Eingegangen am 15. August.)

Nach einer älteren Angabe[1]) soll bei der Einwirkung von Anilin auf Fluoresceïn ein gelbrother, alkalilöslicher Körper ohne basischen Charakter und ohne Fluorescenz der Lösungen sich bilden. Wenn man jedoch in folgender Weise verfährt, erhält man einen schönen farblosen Körper, welcher aus 1 Mol. Fluoresceïn und 1 Mol. Anilin durch Austritt von 1 Mol. Wasser entsteht und in alkalischer Lösung fluorescirt.

1 Th. Fluoresceïn, 4 Th. Anilin und 2 Th. salzsaures Anilin wurden ca. 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht; das Anilin wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben und die zurückbleibende feste Masse aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so schöne, wasserhelle Krystalle erhalten, welche nochmals aus Essigäther krystallisirt wurden. Die Substanz bildet Blättchen oder flache Tafeln; beim Erhitzen über 200° färbt sie sich roth und giebt ein röthliches Sublimat.

[1]) Ber. d. österr. Ges. z. Förderg. d. chem. Ind., 1881, S. 73.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{17}NO_4$.

Procente: C 76.6, H 4.10, N 3.4.

Gef. » » 76.1, » 4.28, » 3.6.

(Subst. bei 110° getrocknet.)

Das Fluoresceïnanilid ist in Wasser unlöslich, in Alkohol oder Eisessig leicht löslich. Die Lösungen sind farblos. In Alkalien löst es sich ebenfalls farblos mit starker grüner Fluorescenz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelblich gefärbt und fluorescirt schwach grün. Es lässt sich weder durch Kochen mit verdünnten Alkalien noch mit verdünnten Säuren spalten. Erhitzt man jedoch eine concentrirte alkoholische Lösung mit 40procentiger Schwefelsäure längere Zeit zum Sieden, so findet Spaltung in Fluoresceïn und Anilin statt.

Der mittels Jodmethyl in üblicher Weise hergestellte, in Alkali unlösliche Dimethyläther krystallisirt aus heissem Alkohol in prächtigen, farblosen, spitzen Prismen, die bei 207—208° schmelzen. Nur die Lösung dieses Körpers in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt.

Molecular gewichtsbestimmung in Benzol:

Berechnet	Gefunden
435	410

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{21}NO_4$.

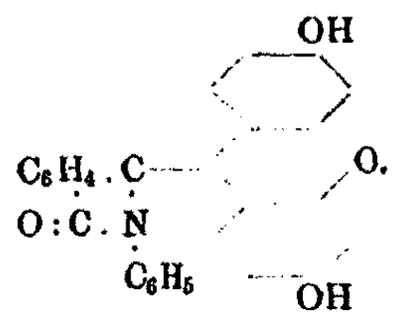
Procente: C 77.24, H 4.83, N 3.22.

Gef. » » 77.2, » 4.9, » 3.2.

(Subst. bei 110° getrocknet.)

Auch der Aether ist sehr widerstandsfähig und lässt sich erst durch anhaltendes Kochen der alkoholischen Lösung mit 40proc. Schwefelsäure oder durch Erhitzen auf 120—130° mit verdünnter Schwefelsäure spalten.

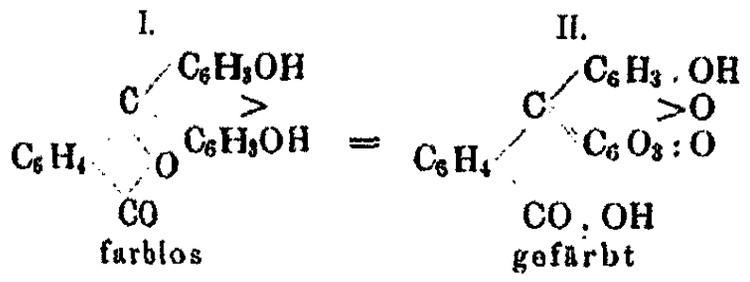
Nach der bisherigen Anschauung kommt dem Anilid folgende Constitutionsformel zu:



Es ist wohl keineswegs erklärlich, dass eine solche Substanz farblos ist, wenn man an dem Prinzip festhält, dass die gefärbten Fluoresceïne ihre Färbung der xanthonähnlichen Atomgruppirung verdanken[1]). Auch wenn man etwa annehmen wollte, dass die Ani-

[1]) Friedländer, diese Berichte 26, 172.

lidogruppe im Fluoresceïnanilid ein anderes Sauerstoffatom, z. B. den xanthonähnlich gebundenen Sauerstoff vertrete, könnte man sich die farblose Natur des Anilids nicht recht erklären. Sie wird dagegen leicht begreiflich, wenn man mit Bernthsen[1]) und Dehnst[2]) die Färbung der Fluoresceïnsalze darauf zurückführt, dass dieselben eine chinoïde Formel besitzen und folgerichtig — entgegen der Meinung Bernthsen's — dem Fluoresceïn selber, welches ja auch gefärbt ist, eine entsprechende Constitution zulegt. Es wäre dann ein intermediäres Fluoresceïn der alten Formel anzunehmen, welches farblos sein müsste.

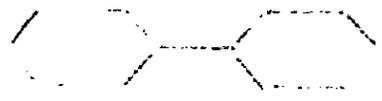


Das farblose Fluoresceïnanilid würde der ersteren Formel entsprechen und würde sich dessen indifferente Natur durch die grössere Beständigkeit des Ringes $O:C\overset{C_6H_4 . C:}{\underset{C_6H_5}{N}}$ gegenüber dem Ring $O:\overset{C_6H_4 . C:}{\underset{O:C-O}{C}}$ erklären lassen, da bei dem stickstoffhaltigen Ring die Wanderung eines Hydroxylwasserstoffes und Uebergang in die chinoïde Form so leicht nicht eintreten kann.

431. Loth. Meyer jun.: Zur Kenntniss des Phenazons.

(Eingegangen am 4. August.)

Wie Täuber[3]) gefunden hat, liefert das *o-o*-Dinitrodiphenyl bei der Reduction mit Natriumamalgam einen ringförmig geschlossenen Complex, das Diphenylenazon oder Phenazon:



N:N

Auf Veranlassung des genannten Autors habe ich es unternommen, das homologe »Ditolylenazon« oder »Tolazon« und einige Derivate desselben darzustellen.

[1]) Chem. Ztg. (1892) 16, 1956. [2]) Chem. Ztg. (1893) 17, 654.
[3]) E. Täuber, diese Berichte 24, 3031 u. 3883.

Das dazu erforderliche *o-o*-Dinitroditolyl wurde dargestellt durch Nitriren von *o*-Tolidin in schwefelsaurer Lösung mit der für 2 Mol. berechneten Menge Kalisalpeter, und Eliminirung der Amidogruppen aus dem dabei entstandenen Dinitro-*o*-tolidin. Die Ausbeute bei der Eliminirung beträgt nur etwa 15 pCt. der Theorie.

Ditolylenazon oder Tolazon.

5 g Dinitroditolyl werden in 150 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung unter Wasserkühlung mit 250 g dreiprocentigem Natriumamalgam innerhalb 45 Minuten versetzt. Man schüttelt noch einige Zeit und erwärmt zuletzt ein wenig. Giesst man darauf die Flüssigkeit vom Quecksilber ab, filtrirt sie, und verdunstet den Alkohol unter Wasserzusatz, so scheidet sich die entstandene Base krystallinisch aus. Man trennt sie durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak von weniger basischen Verunreinigungen und reinigt sie vollends durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt ungefähr 40 pCt. des angewandten Dinitroditolyls.

Die Verbindung schmilzt bei 187° zu einer gelblich-grünen Flüssigkeit, welche über 360° fast unzersetzt destillirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$.

Procente: C 80.77, H 5.77, N 13.46.
Gef. » » 80.63, » 5.81, » 13.46.

Das Tolazon besitzt eine grosse Krystallisationsfähigkeit. Aus Alkohol scheidet es sich in glänzenden gelben Prismen aus. In Säuren löst es sich mit orangegelber Farbe. Die Salze desselben sind zum Theil wenig beständig. Das Chlorhydrat des Tolazons zeigt in krystallisirtem Zustande eine dunkelbraune Farbe. Aus der Lösung desselben scheidet Platinchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz aus von der Formel $(C_{14}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

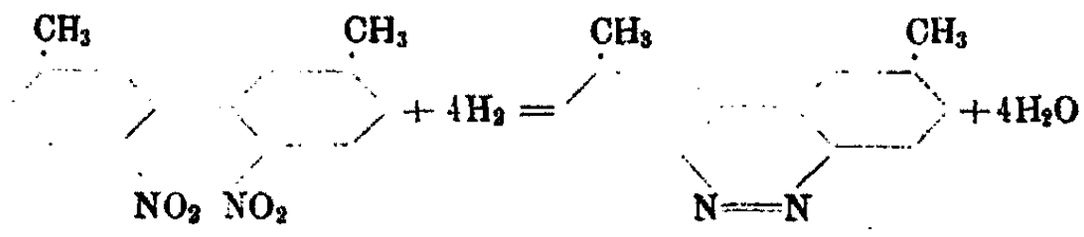
Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Procente: Pt 23.52.
Gef. » » 23.36.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Tolazons sind folgende:

In Wasser unlöslich, in Ligroïn sehr schwer, in Aether leichter, in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol, Toluol und Chloroform sehr leicht löslich.

Die Bildungsweise und Constitution der Verbindung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Tolazondioxyd.

Wendet man bei der Reduction des *o*-*o*-Dinitroditolyls Zinkstaub und Kalilauge als reducirendes Mittel an, so gelingt es, die bei obiger Darstellung von Tolazon nur intermediär entstehenden Oxydationsstufen desselben zu isoliren.

Es wurde zu diesem Zwecke in folgender Weise verfahren:

5 g Dinitroditolyl wurden in 100 ccm Alkohol heiss gelöst. Die siedende alkoholische Lösung wurden mit 3 ccm 40 procentiger Kalilauge auf einmal versetzt und 15 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter Umschütteln innerhalb 10 Minuten hinzugefügt. Das Gemisch wurde hierauf 25 Minuten unter weiterem zeitweisen Umschütteln am Rückflusskühler kräftig gekocht und endlich heiss filtrirt. Aus der gelbbraunen alkoholischen Lösung wurden die Oxyde des Tolazons durch Zusatz von warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung krystallinisch abgeschieden.

Eine Trennung des bei dieser Darstellungsweise mit entstandenen Monoxyds von dem vorwiegend gebildeten Dioxyd des Tolazons wurde durch sorgfältiges Verreiben des Rohproductes mit viel concentrirter Salzsäure ermöglicht, worin das Dioxyd ganz unlöslich, das Monoxyd dagegen löslich ist. Das so von Monoxyd befreite Dioxyd wurde noch einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und dabei in strohgelben Blättchen von lebhaftem Glanz erhalten.

Das Tolazondioxyd schmilzt bei 128° unter Zersetzung. Auf Platinblech rasch erhitzt verbrennt es unter schwachem Verpuffen.

Seine Löslichkeitsverhältnisse sind folgende: In Wasser, Ligroïn und Aether unlöslich, schwer löslich in Benzol und Toluol, leichter löslich in Alkohol, in Eisessig sehr leicht und in Chloroform unbegrenzt löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$

Procente: C 70.00, H 5.00, N 11.67.

Gef. » » 69.68, » 5.38, » 12.09.

Diamidotolazon.

Wendet man statt des *o*-*o*-Dinitro-ditolyls *m*-Dinitro-*o*-Tolidin bei der Reduction mit Natriumamalgam an, so erhält man das Diamidoderivat des Tolazons.

Der Körper wurde auf folgende Weise dargestellt: 8 g *m*-Dinitro-*o*-Tolidin wurden in 300 ccm kochendem Alkohol gelöst. Die erkaltete Lösung wurde mit 30 g dreiprocentigem Natriumamalgam versetzt, wovon die erste Hälfte bei gewöhnlicher Temperatur, der Rest in die zu gelindem Sieden erhitzte Flüssigkeit eingetragen wurde. Nach 45 Minuten war diese Operation, welche unter sorgfältigem Umschütteln ausgeführt wurde, beendet. Die braunrothe Flüssigkeit wurde vom Quecksilber abgegossen, filtrirt und der Alkohol unter

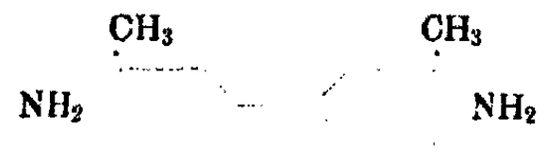
Wasserzusatz verjagt. Beim Abkühlen schied sich die Base in krystallinischen Massen aus, die abgesaugt und mit wenig sehr verdünntem Alkohol gewaschen wurden. Die Base wurde jetzt in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der Lösung das Chlorhydrat durch starke Salzsäure abgeschieden. Die aus dem Chlorhydrat regenerirte Base wurde aus Alkohol noch mehrmals umkrystallisirt. Sie bildet lange dunkelrothe, spiessförmige Krystalle, die bei 276° unter Zersetzung schmelzen.

Die Ausbeute betrug 50 pCt. des angewandten *m*-Dinitro-*o*-Tolidins.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_4$

Procente: N 23.53.
» » 23.46.

Die Base hat ihrer Entstehungsweise nach folgende Constitution:



Das Diamidotolazon ist sehr schwer löslich in Ligroïn und Wasser, etwas leichter in Aether, Benzol und Toluol; schwer löslich noch in Chloroform und endlich leicht löslich in Alkohol.

Zufolge seiner chemischen Natur vermag die Base mehrere Reihen von Salzen zu bilden, deren Lösungen sich durch ihre Farben charakterisiren. Löst man das Diamidotolazon in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, so entsteht eine olivfarbene Flüssigkeit, setzt man aber mehr Salzsäure zu, so schlägt die Farbe in Bordeaux um.

Durch Erwärmen einer Lösung von Diamidotolazon (1 Mol.) in Alkohol mit Benzaldehyd (2 Mol.) erhält man die Benzylidenverbindung des Diamidotolazons in gelben, glänzenden Kryställchen. Der Körper schmilzt bei 239° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{22}N_4$

Procente: C 81.16, H 5.31.
Gef. » » 80.76, » 5.71.

Methylphenazoncarbonsäure.

Durch Oxydation von Tolazon in schwefelsaurer Lösung mit überschüssiger Chromsäure wurde nicht, wie erwartet, eine Phenazondicarbonsäure, sondern eine Methylphenazonmonocarbonsäure erhalten.

Der Versuch wurde so ausgeführt:

1 g Tolazon wurde in 20 g 50 procentiger Schwefelsäure gelöst. Zu der circa 50° warmen Lösung wurden 2 g Chromsäure, in 10 ccm Wasser gelöst, portionsweise zugefügt, und dann das Gemenge sechs Stunden auf dem kochenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln

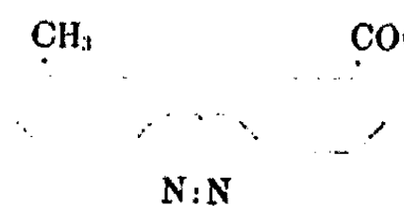
erwärmt. Zu der grünen Lösung wurde jetzt die zehnfache Menge Wasser hinzugefügt. Nach einigen Stunden hatte sich die gebildete Säure in hellgelben Nädelchen ausgeschieden. Dieselben wurden abgesaugt und mit überschüssiger Sodalösung einige Zeit digerirt. Der grösste Theil der rohen Säure ging in Lösung. Der Rückstand erwies sich, seinem Schmelzpunkte zufolge, als unverändertes Tolazon. Aus der dunkelbraunen Lösung des Natriumsalzes der entstandenen Säure wurde dieselbe durch Zusatz von verdünnter Essigsäure krystallinisch ausgeschieden. Die Ausbeute betrug nach Abzug des nicht oxydirten Tolazons ungefähr 70 pCt. Bis 290° erhitzt liess die erhaltene Säure keine Veränderung wahrnehmen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$

Procente: C 70.59, H 4.20.

Gef. » » 70.38, H 4.55.

Die Verbindung ist mithin eine Methylphenazoncarbonsäure und besitzt diese Constitution:



Die Säure löst sich leicht in Alkalien und Erdalkalien auf. Die gebildeten Salze zeigen keine charakteristischen Eigenschaften. Das Silber- und Kupfersalz sind gelatinös, schwer löslich in Wasser und von gelbgrüner Farbe. Die Salze der Eisengruppe besitzen eine ziemliche Löslichkeit in Wasser. Durch ihre Schwerlöslichkeit bemerkenswerth sind das Zink- und Cadmiumsalz; beide sind selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich, das Cadmiumsalz ist sogar nahezu unlöslich; ihre Farbe ist gelblichbraun. Durch verdünnte Essigsäure werden die beiden Salze in der Kälte nicht verändert; beim Kochen aber wird die Monocarbonsäure in Freiheit gesetzt.

Versuche zur Darstellung der Phenazondicarbonsäure waren bislang ohne Erfolg.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule
zu Berlin.

432. W. H. Perkin jun.: Ueber Tetramethylenderivate.

[Vorläufige Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. Owens College Manchester.]

(Eingegangen am 9. August.)

Wie ich früher gezeigt habe[1]), reagirt Aethylenbromid mit Natriummalonsäureäther beim Erwärmen unter Bildung von Trimethylendicarbonsäureäther, $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C(COOC_2H_5)_2$, und kleinen Quantitäten (etwa 3 pCt.) von Butantetracarbonsäureäther $(COOC_2H_5)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CH(COOC_2H_5)_2$.

Mit Natriumäthylat behandelt liefert Butantetracarbonsäureäther eine Dinatriumverbindung, welche bei der Einwirkung von Brom nahezu quantitativ in den Aether der Tetramethylentetracarbonsäure übergeführt wird,

$$\begin{matrix}CH_2 . CNa(COOC_2H_5)_2\\CH_2 . CNa(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix}CH_2 . C(COOC_2H_5)_2\\CH_2 . C(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,NaBr.$$

Die daraus durch Verseifung erhaltene Tetramethylentetracarbonsäure spaltet beim Erhitzen auf 200° zwei Moleküle Kohlensäure ab und es entsteht die Tetramethylendicarbonsäure ([1 . 2] resp. deren Anhydrid,

$$\begin{matrix}CH_2 . C(COOH)_2\\CH_2 . C(COOH)_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2 . CH . COOH\\CH_2 . CH . COOH\end{matrix} + 2\,CO_2.$$

Die Untersuchung dieser interessanten Säure konnte zu der Zeit, wegen der geringen Ausbeute an Butantetracarbonsäureäther, leider nicht weitergeführt werden.

Da nun in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten die Ansicht ausgesprochen wurde, dass die Camphersäure als Isopropylmethyltetramethylendicarbonsäure,

$$\begin{matrix}CH_2 . C(CH_3) . COOH\\CH_2 . C(C_3H_7) . COOH'\end{matrix}$$

aufzufassen ist, schien es mir von Interesse, das Studium der als Muttersubstanz obiger Säure zu betrachtenden Tetramethylendicarbonsäure wieder aufzunehmen, um unter Anderm die Eigenschaften der beiden Substanzen direct vergleichen zu können.

Zunächst war es nöthig, eine bessere Darstellungsmethode des Butantetracarbonsäureäthers auszuarbeiten und nach vielen Versuchen hat es sich herausgestellt, dass bei Anwendung von Aethylenchlorid statt Aethylenbromid unter bestimmten Bedingungen eine Ausbeute bis zu 30 pCt. dieses Aethers erzielt werden kann — so dass jetzt die Tetramethylendicarbonsäure ein verhältnissmässig leicht zugänglicher Körper ist.

[1]) Diese Berichte 19, 2091. Journ. Chem. Soc. 1887, 18.

Im Besitz grösserer Quantitäten dieses Aethers konnte ich zunächst die schon früher beschriebenen und einige neue Tetramethylenderivate in sehr reinem Zustande darstellen und möchte ich bei dieser Gelegenheit einige früheren Angaben über die Eigenschaften dieser Substanz corrigiren und ergänzen.

Tetramethylentetracarbonsäure $\begin{matrix}CH_2 . C(COOH)_2\\ CH_2 . C(COOH)_2\end{matrix}$, krystallisirt aus Wasser, in welchem sie sehr leicht löslich ist, mit zwei Molekülen Krystallwasser in dicken Prismen, die bei 198—203°, unter Zersetzung in Kohlensäure und Tetramethylendicarbonsäure, schmelzen. Dieser Zersetzungspunkt (welcher früher 145—150° liegend angegeben wurde) wird durch kleine Verunreinigungen sehr beträchtlich erniedrigt. In Sodalösung wird die Säure auch nach tagelangem Stehen kaum angegriffen.

Tetramethylendicarbonsäure, $\begin{matrix}CH_2 . CH . COOH\\ CH_2 . CH . COOH\end{matrix}$, krystallisirt aus Wasser in grossen farblosen Prismen, welche bei 137—138° schmelzen (nicht wie früher angegeben bei 130°), der Dimethyläther, $C_4H_6(COOCH_3)_2$, aus der Säure mittels Methylalkohol und Salzsäure hergestellt, siedet bei 222—223°.

Beim Kochen mit Acetylchlorid lässt sich die Säure leicht in das schon früher beschriebene Anhydrid, $C_4H_6<^{CO}_{CO}>O$, überführen, welches bei 75° schmilzt und bei 270—273° unzersetzt destillirt.

Tetramethylendicarbonsäureanil, $C_4H_6<^{CO}_{CO}>N . C_6H_5$, wird leicht erhalten beim Kochen des Anhydrids mit Anilin. Es krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Blättchen, die bei 127° schmelzen. —

Die Tetramethylendicarbonsäure verhält sich in jeder Beziehung wie eine gesättigte Säure, sie wird von kochender Permanganatlösung nur äusserst langsam angegriffen; beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird sie, wie es scheint, einfach, ohne Entwicklung von Gas, in das Anhydrid übergeführt; sie verhält sich also ganz anders wie die Camphersäure, welche unter gleichen Bedingungen unter Entwicklung von Kohlenoxyd die Sulfocamphersäure liefert:

$$C_{10}H_{16}O_4 + H_2SO_4 = C_9H_{16}SO_6 + CO + H_2O.$$

In seinen chemischen Arbeiten über die Hydrophtalsäuren hat Baeyer gezeigt (Ann. d. Chem. 258, 169), dass Hexahydrophtalsäure in einer cis und einer trans-Modification auftreten kann. Da nun die Tetramethylendicarbonsäure ähnlich construirt ist wie die Hexahydrophtalsäure, so habe ich viele Versuche angestellt, um ein zweites Isomeres dieser Säure zu erhalten, aber ohne Erfolg.

Das Silbersalz der Säure giebt bei der Destillation ein krystallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Destillat, welches beim Kochen mit Wasser in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt wird, also wohl aus dem Anhydrid der Säure besteht; auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° bleibt die Säure unverändert. Auch die analog construirte Pentamethylendicarbonsäure, $CH_2 < \begin{matrix} CH_2.CH.COOH \\ CH_2.CH.COOH \end{matrix}$, konnte bie jetzt nur in der cis-Form erhalten werden.

Lässst man Brom (30 g) auf eine Mischung vou Tetramethylendicarbonsäureanhydrid (5 g) und Phosphor (1 g) einwirken, und giesst, nachdem die Entwicklung von Bromwasserstoff aufgehört hat, das von überschüssigem Brom befreite Product, in Wasser, so erhält man die Dibromtetramethylendicarbonsäure, $\begin{matrix} CH_2 . CBr . COOH \\ CH_2 . CBr . COOH \end{matrix}$, welche aus Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 198—203° krystallisirt.

Beim Kochen mit Alkalien verliert diese Säure ein Molekül Kohlensäure und ein Molekül Bromwasserstoff unter Bildung einer ungesättigten Säure, $C_5H_5BrO_2$, jedenfalls nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 . CBr . COOH \\ CH_2 . CBr . COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH : CH \\ CH_2 . CBr . COOH \end{matrix} + HBr + CO_2.$$

Diese neue Säure krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die bei 122° schmelzen.

Das Bariumsalz krystallisirt in Blättchen und besitzt (über Schwefelsäure in vacuo getrocknet) die Formel $C_{10}H_8Br_2O_4Ba$.

Lässt man Bromdämpfe auf diese Säure einwirken, so entsteht durch Aufnahme von zwei Atomen Brom quantitativ die Säure $C_5H_6Br_2O_2$,

$$\begin{matrix} CH : CH \\ CH_2 . CBr . COOH \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} CHBr . CHBr \\ CH_2 . CBr . COOH, \end{matrix}$$

welche daher höchst wahrscheinlich als eine Tribromtetramethylencarbonsäure aufzufassen ist.

Ich beabsichtige, diese Säuren eingehend zu studiren, hauptsächlich, um durch nochmalige Abspaltung von Bromwasserstoff womöglich zu der Säure $\begin{matrix} CH : CH \\ CH : C . COOH \end{matrix}$ zu gelangen: denn das Studium der Eigenschaften dieser Säure muss, in Bezug auf die Frage der Constitution des Benzols, von grossem Interesse sein. —

Schliesslich möchte ich bemerken, dass bei der Einwirkung von Alkyljodiden u. s. w. auf die Natriumverbindung des Butantetracarbonsäureäthers beliebige $\alpha . \alpha_1$-Derivate der Butantetracarbonsäure und der Adipinsäure dargestellt werden können. Hr. B. Jean, der im

hiesigen Laboratorium mit der Ausarbeitung dieses Gebiets beschäftigt ist, hat auf diese Weise eine ganze Reihe sehr interessanter Resultate erhalten, welche demnächst veröffentlicht werden sollen.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche, welche in dieser und in den folgenden zwei Abhandlungen skizzirt sind, hoffe ich im Laufe des Winters in dem Journal of the Chemical Society zu publiciren.

---

433. E. Haworth und W. H. Perkin jun.: Synthese der Pentamethylencarbonsäure, der Hexamethylencarbonsäure (Hexahydrobenzoësäure) und der Azelaïnsäure.

(Vorläufige Mittheilung a. d. Chem. Laborat. d. Owens College, Manchester.)

(Eingegangen am 9. August.)

Vor einiger Zeit[1]) hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit P. C. Freer die Einwirkung von Methylpentamethylendibromid, $CH_3 . CHBr . (CH_2)_3 . CH_2Br$, auf Natriummalonsäureäther untersucht und gefunden, dass die Reaction in zwei wesentlich verschiedenen Richtungen verläuft.

Im ersten Falle bildet sich Methylhexamethylendicarbonsäureäther nach der Gleichung:

$$2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 + CH_3 . CHBr . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2Br = \begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH . CH_3 \\ CH_2 . CH_2 . C(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} + CH_2(COOC_2H_5)_2 + 2\,NaBr.$$

Im zweiten Falle reagirt ein Molekül Methylpentamethylendibromid mit zwei Molekülen Natriummalonsäureäther unter Bildung von Isoheptantetracarbonsäureäther:

$$2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 + CH_3 . CHBr . (CH_2)_3 . CH_2Br = (COOC_2H_5)_2 . CH . CH(CH_3) . (CH_2)_4 . CH(COOC_2H_5)_2 + 2\,NaBr.$$

Der Methylhexamethylendicarbonsäureäther giebt bei der Verseifung die entsprechende Dicarbonsäure, welche beim Erhitzen auf 200° glatt in Kohlensäure und Methylhexamethylencarbonsäure (Hexahydro-*o*-toluylsäure) zerfällt:

$$\begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH . CH_3 \\ CH_2 . CH_2 . C(COOH)_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH . CH_3 \\ CH_2 . CH_2 . CH . COOH \end{matrix} + CO_2.$$

In ähnlicher Weise entsteht aus dem Isoheptantetracarbonsäureäther bei der Verseifung und Abspaltung von zwei Molekülen Kohlensäure die Methylazelaïnsäure, $COOH . CH_2 . CH(CH_3) . CH_2)_5 . COOH$.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1888, 202 und 216.

Die Hexahydro-*o*-toluylsäure ist noch nicht direct aus der Toluylsäure erhalten, wohl aber hat Aschan in neuerer Zeit (Ann. d. Chem. 271, 260) die Benzoësäure in Hexahydrobenzoësäure (Hexamethylencarbonsäure) übergeführt. Es schien uns daher von Interesse, auch diese Säure womöglich synthetisch darzustellen. Das Pentamethylendibromid, $Br(CH_2)_5Br$, welches zu dieser Synthese nöthig ist, haben schon Gustavson und Demjanoff[1]) aus Pentamethylendiamin durch Ueberführung in das Pentamethylenglykol (mittels Silbernitrat) und nachherige Behandlung mit Bromwasserstoffsäure dargestellt.

Herr Demjanoff hat, wie er uns mittheilte, bereits einige Versuche über die Einwirkung dieses Bromids auf Malonsäureäther angestellt; auf die weitere Verfolgung seiner Versuche hat er aber verzichtet und uns in der bereitwilligsten Weise das Thema überlassen, sowie die von ihm erhaltenen Resultate zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm zu grossem Dank verpflichtet sind.

Um das Pentamethylendibromid in grösseren Quantitäten darzustellen, haben wir genau nach den Angaben von Gustavson und Demjanoff gearbeitet. Die Darstellung ist aber sehr mühsam und die Ausbeute nach unseren Erfahrungen eine sehr schlechte. Bei der Bearbeitung von ca. 1500 g Trimethylenbromids, welche mehr als 3 Monate in Anspruch nahm, haben wir nur 80 g des Bromids erhalten, und alle Versuche, die Darstellungsmethode zu verbessern, waren erfolglos.

Das Studium der Einwirkung dieses Bromids auf Natriummalonsäureäther hat zu sehr merkwürdigen Resultaten geführt, welche beweisen, wie wir glauben, dass dieses Bromid keineswegs aus reinem Pentamethylendibromid besteht, sondern wenigstens 60 pCt. von Tetramethylendibromid, $Br.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$, enthält.

Wie dieses Bromid aus dem Pentamethylendiamin entsteht, ist allerdings räthselhaft und wird wohl erst dann verständlich, wenn die Einwirkung von Silbernitrit auf diese Base, welche jedenfalls sehr verwickelter Art ist, genau verfolgt worden ist.

Die Einwirkung des Bromids auf Natriummalonsäureäther verläuft sehr leicht und quantitativ, und das Product lässt sich nach wiederholtem Fractioniren in zwei Hauptfractionen, 240—250° (760 mm) und 270—275° (50 mm), theilen.

Die erste Fraction giebt bei der Verseifung als Hauptproduct eine bei etwa 185° schmelzende Säure, welche aus Wasser sehr schön krystallisirt und bei der Analyse Zahlen giebt, die mit der Formel $C_7H_{10}O_4$ ganz scharf übereinstimmen: eine Formel, welche durch die Analyse des Silbersalzes, $C_7H_8Ag_2O_4$, noch bestätigt wurde.

[1]) Journ. prakt. Chem. 39, 542.

Diese Säure ist also nicht die erwartete Hexamethylendicarbonsäure. $C_8H_{12}O_4$; sie enthält CH_2 weniger wie diese und muss daher als eine Pentamethylendicarbonsäure aufgefasst werden, welche durch die Einwirkung von Tetramethylendibromid auf Natriummalonsäure entsteht:

$$2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 + CH_2Br\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2Br = CH_2<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,C(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + CH_2(COOC_2H_5)_2 + 2\,NaBr.$$

In Sodalösung ist die Säure bei gewöhnlicher Temperatur indifferent; bei der Destillation wird sie leicht zersetzt; unter Entwicklung von Kohlensäure destillirt ein farbloses, stark nach Valeriansäure riechendes Oel, welches constant bei 214—215° siedet, gegen Permanganat beständig ist und bei der Analyse Zahlen giebt, die scharf mit der Formel $C_6H_{10}O_2$ stimmen. Das Silbersalz, welches wiederholt analysirt worden ist, besitzt die Zusammensetzung $C_6H_9AgO_2$. Die Bildung dieser Säure erfolgt jedenfalls nach der Gleichung:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,C(COOH)_2\end{matrix} = CH_2<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CH\,.\,COOH\end{matrix} + CO_2.$$

Diese Säure ist wahrscheinlich identisch mit der Pentamethencarbonsäure, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2\\CH_2\,.\,CH\,.\,COOH\end{matrix}$, welche Wislicenus und Gärtner[1]) aus dem Ketopentamethylen dargestellt haben, und welche auch bei 214—215° siedet. Um diesen Punkt zu entscheiden, hoffen wir später die Gelegenheit zu haben, die beiden Substanzen direct vergleichen zu können.

Hexahydrobenzoësäure (Hexamethylencarbonsäure). Dampft man die verschiedenen Mutterlaugen der rohen Pentamethylendicarbonsäure auf dem Wasserbad ein, so bekommt man einen dunkelgefärbten Syrup, welcher beim längeren Stehen nur zum Theil krystallisirt. Bei der Destillation dieses trocknen Rückstandes erhält man ein farbloses Oel, welches beim Fractioniren zum grössten Theil zwischen 222—240° übergeht und aus einem Gemisch von Pentamethylencarbonsäure und Hexamethylencarbonsäure besteht.

Bei oft wiederholtem, sehr sorgfältigen Fractioniren konnten wir aus diesem Gemisch etwa 3 g eines farblosen Oeles abscheiden, welches in einer Kältemischung erstarrte, bei 231—233° siedete und bei der Analyse Zahlen gab, welche mit der Formel $C_7H_{12}O_2$ der Hexahydrobenzoësäure übereinstimmten: ein Resultat, welches durch die Analyse des Silbersalzes noch bestätigt wurde.

Nach Aschan siedet die Hexahydrobenzoësäure bei 232—233° und erstarrt in einer Kältemischung. Sie ist, wie auch unser Product,

[1]) Ann. d. Chem. 275, 339.

beständig gegen Permanganat; da nun durch die Synthese der Azelaïnsäure (siehe unten) bewiesen ist, dass das angewandte Bromid wirklich Pentamethylendibromid enthält, kann man kaum bezweifeln, dass diese von uns synthetisch dargestellte Säure in der That die Hexahydrobenzoësäure ist.

Hr. Demjanoff hat in ähnlicher Weise bei der Destillation der Dicarbonsäure, welche bei der Verseifung der bei 244—255° siedenden Fraction des Productes der Einwirkung von rohem Pentamethylendibromid auf Malonsäure-Aether entsteht, eine nach Valeriansäure riechende Säure erhalten, welche bei etwa 219° siedete.

Aus dieser Säure hat er ein schön krystallisirtes Calciumsalz dargestellt, welches wasserhaltig war und, bei 130—140° getrocknet, die Formel $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$ besass, wie aus einer Calciumbestimmung hervorging.

Analyse: Ber. Procente: Ca 13.6.
Gef. » » 13.6.

Dieses Salz war höchst wahrscheinlich das Calciumsalz der Hexahydrobenzoësäure, welches nach den Angaben von Aschan schön krystallisirt und die Formel $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$ besitzt.

Azelaïnsäure. Wie oben erwähnt, erhält man bei der Destillation des Productes der Einwirkung des rohen Pentamethylendibromids auf Natriummalonsäureäther in vacuo (50 mm) eine Quantität eines bei 270—275° siedenden Oeles; dieses Oel, welches etwa 1/4 des Gesammtproductes ausmacht, ist Heptantetracarbonsäureäther, entstanden durch die Einwirkung von 1 Mol. Pentamethylendibromid auf 2 Mol. Natriummalonsäureäther:

$$2(COOC_2H_5)_2CHNa + CH_2Br\,.\,(CH_2)_3\,.\,CH_2Br = (COOC_2H_5)_2\,.\,CH\,.\,(CH_2)_5\,.\,CH\,.\,(COOC_2H_5)_2 + 2NaBr.$$

Verseift man diesen Aether mit alkoholischem Kali und erhitzt die freie Tetracarbonsäure auf 220° so erhält man eine dunkelgefärbte Säure, welche aus Wasser in farblosen bei 107° schmelzenden Blättchen sehr schön krystallisirt.

Durch die Analyse dieser Säure, sowie ihres Silbersalzes hat es sich herausgestellt, dass diese Substanz identisch ist mit Azelaïnsäure. $COOH(CH_2)_7COOH$, welche am chinesischen Wachse durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht. Die Bildung der Azelaïnsäure aus der Heptantetracarbonsäure, welche die erste Synthese dieser Säure ist, lässt sich durch die folgende Gleichung leicht veranschaulichen

$$(COOH)_2\,.\,CH\,.\,(CH_2)_5\,.\,CH\,.\,(COOH)_2 = COOH\,.\,CH_2(CH_2)_3\,.\,CH_2\,.COOH + 2CO_2.$$

Es ist sehr merkwürdig, dass Tetramethylendibromid und Pentamethylendibromid auf Natriummalonsäureäther so verschieden einwirken;

das Pentamethylendibromid liefert bei dieser Reaction neben kleinen Quantitäten von Hexamethylendicarbonsäureäther beträchtliche Quantitäten des hochsiedenden Heptantetracarbonsäureäthers, während das Tetramethylendibromid unter denselben Bedingungen quantitativ in den Pentamethylendicarbonsäureäther übergeht, ohne dass, nach unseren Erfahrungen, auch nur Spuren des Hexantetracarbonsäureäthers $(COOC_2H_5)_2 . CH . (CH_2)_4 . CH . (COOC_2H_5)_2$ gebildet werden. Ganz ähnliche Verhältnisse sind früher bei der Einwirkung von Methyltetramethylendibromid $CH_3 . CHBr . CH_2 . CH_2 . CH_2Br$[1]) und Methylpentamethylendibromid[2]) $CH_3 . CHBr . (CH_2)_3 . CH_2Br$ auf Natriummalonsäureäther beobachtet worden. Im ersten Falle entsteht nur Methylpentamethylendicarbonsäureäther, während im letzteren Falle bedeutende Quantitäten des Isooctantetracarbonsäureäthers[3]) $(COOC_2H_5)_2 . CH . CH(CH_3) . (CH_2)_4 . CH(COOC_2H_5)_2$ gebildet werden.

Wir haben schliesslich versucht, durch die Einwirkung des Broms auf die Dinatriumverbindung des Heptantetracarbonsäureäthers zu Heptanderivaten zu gelangen, nach der Gleichung

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CNa(COOC_2H_5)_2 \\ CH_2 . CH_2 . CNa(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} + Br_2$$

$$= CH_2 < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 . C(COOC_2H_5)_2 \\ CH_2 . CH_2 . C(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} + 2\,NaBr.$$

Aus dem Product der Reaction lässt sich bei der Verseifung eine ölige Säure erhalten, welche beim Erhitzen auf 200° unter Abgabe von Kohlensäure in eine syrupartige Säure übergeht. Dieses dunkelgefärbte Product scheidet beim längeren Stehen Krystalle von Azelaïnsäure ab, andere krystallinische Substanzen haben wir daraus nicht erhalten können. Aehnliche Versuche, welche früher von Freer und Perkin[2]) mit dem Isooctantetacarbonsäureäther angestellt wurden, gaben auch negative Resultate.

---

[1]) Colman und Perkin, Journal Soc. Chem. 1888, 185.
[2]) Freer und Perkin Journal Soc. Chem, 1888, 202 und 215.
[3]) Früher Isoheptantetracarbonsäureäther genannt.

434. W. H. Perkin jun. und G. Révay: Synthese des Indens und des Hydrindens.

[Vorläufige Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. Owens College, Manchester.]

(Eingeg. am 9. August.)

Vor einigen Jahren haben v. Baeyer und der Eine von uns [1]) gezeigt, dass Hydrindenderivate [2]) durch die Einwirkung von *o*-Xylylendibromid auf Natriummalonsäureäther synthetisch dargestellt werden können.

$$2CHNa(COOC_2H_5)_2 + C_6H_4{<}^{CH_2Br}_{CH_2Br} = C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C(COOC_2H_5)_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2 + 2NaBr.$$

Bei der Verseifung des Rohproductes der Reaction erhält man die Hydrindendicarbonsäure, welche beim Erhitzen auf 200° oder bei der Destillation quantitativ in Kohlensäure und die bei 130° schmelzende Hydrindenmonocarbonsäure zerfällt.

$$C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C(COOH)_2 = C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH.COOH + CO_2.$$

Seit dieser ersten Synthese von Hydrindenderivaten sind von verschiedenen Seiten eine grosse Anzahl sowohl von Hydrinden- wie auch Indenderivaten erhalten worden. Die entsprechenden Kohlenwasserstoffe sind aber bis jetzt nicht synthetisch dargestellt worden.

Vor einiger Zeit haben indessen Krämer und Spilker [3]) bei ihren interessanten Versuchen über einige Bestandtheile des Steinkohlentheers einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, C_9H_8, aus der Fraction 176—182° isolirt, welchen sie zufolge seiner Eigenschaften, besonders aber wegen seines Verhaltens bei der Oxydation als Inden, $C_6H_4{<}^{CH}_{CH_2}{>}CH$, erkannten und sie haben diesen Kohlenwasserstoff durch Reduction mit Natrium und Alkohol auch in Hydrinden, $C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$, übergeführt.

Im Laufe einer ausgedehnten Untersuchung der Hydrindencarbonsäure und ihrer Derivate schien es uns von besonderem Interesse, zu versuchen, Kohlensäure aus dieser Säure abzuspalten, um auf diesem Wege Hydrinden synthetisch darzustellen.

$$C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH.COOH = C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2 + CO_2.$$

---

[1]) Diese Berichte 17, 125.

[2]) Früher Hydrindonaphtenderivate genannt.

[3]) Diese Berichte 23, 3276.

Wir destillirten daher das Baryumsalz dieser Säure sowohl allein, wie auch bei Gegenwart von Natriummethylat [1]) und erhielten in beiden Fällen ansehnliche Mengen eines Kohlenwasserstoffes, der sich aber als Inden und nicht als Hydrinden erwies: es erfolgte also bei der Zersetzung Verlust an Wasserstoff. Das von uns dargestellte Inden ist in den meisten Eigenschaften identisch mit dem Kohlenwasserstoff, welchen Krämer und Spilker aus Steinkohlentheeröl isolirten; beide Präparate sieden bei 180°; beide geben mit Schwefelsäure ein rothbraunes Harz, das sogenannte Parainden, und beide werden bei der Reduction in dasselbe Hydrinden übergeführt.

Bei einem sorgfältigen Vergleich der beiden Substanzen [2]) haben sich jedoch nicht unerhebliche Differenzen im specifischen Gewicht, Brechungsvermögen und in der magnetischen Drehung gezeigt, welche vielleicht von der Gegenwart kleiner Verunreinigungen herrühren; vorläufig bleibt also die Frage, ob diese Substanzen wirklich identisch sind, noch unentschieden.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass zwei isomere Indene von den Formeln:



und

für die Substanzen verschiedenen Ursprungs gültig sein können, welche beide bei der Reduction dasselbe Hydrinden liefern würden.

Jedenfalls ist es interessant, dass das Hydrinden, welches aus dem synthetischen Inden durch Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht, mit dem Hydrinden aus Kohlentheeröl-Inden in jeder Beziehung identisch ist.

Bei der weiteren Untersuchung der Hydrindenmono- und -dicarbonsäuren ist eine Anzahl neuer Derivate dieser Säuren dargestellt worden, welche hier nur kurz erwähnt werden sollen.

Der Methyläther der Hydrindencarbonsäure, $C_9H_9COOCH_3$, aus der Säure mittels Methylalkohol und Salzsäure dargestellt, ist ein farbloses Oel, welches unter 60 mm Druck bei 170° siedet und beim längeren Stehen zu tafelförmigen Krystallen erstarrt.

Das Chlorid der Hydrindencarbonsäure, C_9H_9COCl, ist durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure in grösseren Quantitäten dargestellt worden; es siedet unter 100 mm Druck bei 180° und erstarrt beim Abkühlen vollständig zu grossen farblosen Krystallen, die bei etwa 38° schmelzen. Beim Zusammen-

[1]) Mai, diese Berichte 22, 2133.

[2]) Hr. Spilker hatte die Freundlichkeit, uns Präparate von Inden und Hydrinden zu übersenden, wofür wir ihm zu grossem Danke verpflichtet sind.

reiben mit Ammoncarbonat entsteht aus diesem Chlorid Hydrindencarbonsäureamid, $C_9H_9CONH_2$, welches aus Methylalkohol in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 178° krystallisirt; das entsprechende Anilid, $C_9H_9CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 182°.

Tetrabromhydrindencarbonsäure, $C_9H_5Br_4COOH$, entsteht bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Hydrindencarbonsäure; sie krystallisirt aus Essigsäure in Nadeln, die bei 248—250° schmelzen. Lässt man Brom auf die Lösung der Säure in Chloroform bei 100° einwirken, so verläuft die Reaction in ganz anderer Weise, indem unter Abspaltung vom Bromwasserstoffsäure die Indencarbonsäure entsteht:

$$C_6H_4\begin{<}{CH_2}{CH_2}\!>CH.COOH + Br_2 = C_6H_4\begin{<}{CH}{CH_2}\!>C.COOH + 2HBr.$$

Diese interessante Säure krystallisirt aus Essigsäure in Nadeln, die bei 220° erweichen und bei etwa 230° schmelzen. Das Silbersalz, $C_{10}H_7O_2Ag$, aus dem Ammonsalz dargestellt, ist ein reiner flockiger Niederschlag.

Hydrindenmethylketon, $C_6H_4\begin{<}{CH_2}{CH_2}\!>CH.CO.CH_3$.

Lässt man Zinkmethyl auf die Lösung des Hydrindencarbonsäurechlorids in Aether einwirken, so tritt langsam Umsetzung ein; die Einwirkung ist aber erst nach mehrtägigem Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende. Beim Behandeln des Productes mit Wasser erhält man das Hydrindenmethylketon als ein farbloses Oel, welches bei 180—185° (70 mm) siedet. Das Oxim, $C_9H_9C(NOH).CH_3$, krystallisirt aus Methylalkohol in grossen glänzenden Prismen, die bei 127° schmelzen.

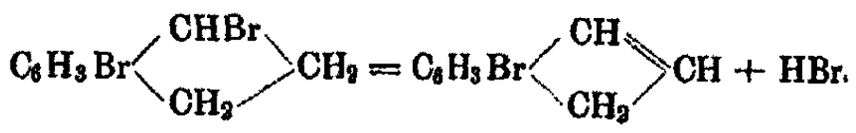
Hydrindenmethylcarbinol, $C_9H_9CH(OH).CH_3$, aus dem Keton durch Reduction mit Natrium und Alkohol erhalten, schmilzt bei 45° und siedet bei 185—190° (80 mm); beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das bei 188—190° (70 mm) siedende Acetat, $C_9H_9.CH(OC_2H_3O).CH_3$.

Das Hydrindenäthylketon, $C_6H_4\begin{<}{CH_2}{CH_2}\!>CH.CO.C_2H_5$, wird leicht aus dem Hydrindencarbonsäurechlorid durch Einwirkung von Zinkäthyl erhalten. Es schmilzt bei 28° und siedet bei 188—190° (80 mm). Das Oxim, $C_9H_9.C(NOH).C_2H_5$, schmilzt bei 105°.

Hydrindenäthylcarbinol, $C_9H_9.CH(OH).C_2H_5$, aus dem Keton durch Behandlung mit Natrium und Alkohol dargestellt, siedet bei 192° (80 mm) und krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen farblosen Nadeln, die bei 63° schmelzen; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das bei 210° (80 mm) siedende Acetat, $C_9H_9.CH(OC_2H_3O).C_2H_5$.

Hydrindenphenylketon, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.CO.C_6H_5$. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid reagirt das Chlorid der Hydrindencarbonsäure leicht mit Benzol unter Bildung von Hydrindenphenylketon, welches aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 107° krystallisirt.

Einwirkung von Brom auf Hydrinden. Brom wirkt sehr leicht auf die Lösung des Hydrindens in Chloroform unter Bildung von Dibromhydrinden, $C_9H_8Br_2 = C_6H_3Br<\begin{matrix}CHBr\\CH_2\end{matrix}>CH_2$(?), welches unter 50 mm Druck bei 180—185° siedet. Destillirt man das Rohproduct dagegen bei gewöhnlichem Druck, so entweicht Bromwasserstoffsäure und es entsteht Monobrominden, C_9H_7Br, welches bei 242—244° siedet.



Bei der Oxydation des Monobromindens mit Salpetersäure wird eine bei 162—164° schmelzende Monobromphtalsäure, $C_6H_3Br(COOH)_2$, gebildet, deren Anhydrid bei 106° schmilzt. Diese Säure ist jedenfalls identisch mit (α)-Bromphtalsäure (COOH : COOH : Br = 1 : 2 : 4), welche Nourrisson [1]) durch Oxydation von β-Brom-*o*-toluylsäure mit alkalischer Chamäleonlösung erhielt.

---

435. F. W. Semmler: Ueber Citronellal (Citronellon).

(Eingegangen am 31. Juli.)

In einer früheren Abhandlung [2]) wies ich zuerst nach, dass das Citronellal (Citronellon) kein Keton, sondern ein Aldehyd ist, indem es gelang, die Citronellasäure, $C_{10}H_{18}O_2$, durch Einwirkung von Silberoxyd auf $C_{10}H_{18}O$ zu erhalten. Ferner ergaben mir die physikalischen Constanten, dass der Citronellaaldehyd zu den olefinischen Campherarten gehört, also ein Derivat der Fettreihe ist. Das Vorkommen des Citronellals ist ein in den ätherischen Oelen sehr verbreitetes; so isolirten dasselbe z. B. die HH. Schimmel & Co. aus dem Oel von Eucalyptus maculata var. citriodora [3]); Cremers [4]) untersuchte dieses Citronellal und bestätigte meine Resultate.

---

[1]) Diese Berichte 20, 1017. [2]) Diese Berichte 24, 209.
[3]) Vergl. Berichte von Schimmel & Co., Leipzig.
[4]) Diese Berichte 25, Ref. 644 u. Chem. Centralblatt 1892, Bd. II. S. 50.

Weiteres ist über die Constitution dieses Körpers nicht bekannt; die Formel $\begin{matrix}CHO\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,CH = CH\,.\,CH_2\,.\,CH(CH_3)_2\\ \quad\quad\quad\

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}N$.

Proc.: C 79.47, H 11.26, N 9,27,
Gef. » » 79.42, » 11.45, » 9.57.

Volumgewicht bei $20^0 = 0.8645$; $n_D = 1.4545$; Molecularbrechungsvermögen = 47.43; berechnet für $C_{10}H_{17}N = 47.54$ unter der Annahme, dass eine doppelte Bindung vorhanden ist.

Citronellasäure, $C_{10}H_{18}O_2$.

Diese Säure stellte ich früher durch Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd dar; leichter lässt sie sich und in besserer Ausbeute aus dem Nitril durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge gewinnen.

Siedepunkt unter 10 mm Druck bei 143.5° C.; bei gewöhnlichem Luftdruck Siedepunkt bei 257°; Volumgewicht bei $20^0 = 0.9308$; $n_D = 1.4545$; also Molecularbrechungsvermögen = 49.50; es berechnet sich für eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ mit einer doppelten Bindung das Molecularbrechungsvermögen zu 49.60.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$.

Proc.: C 70.59, H 10.59,
Gef. » » 70.49, » 10.62.

Aus diesen Versuchen lässt sich daher folgern, dass auch in der Citronellasäure eine doppelte Bindung vorhanden ist. Im Geruch erinnert die Säure an Caprinsäure.

Dihydroxycitronellasäure, $C_{10}H_{18}O_2(OH)_2$.

Um die doppelte Bindung weiter nachzuweisen, wurde mit Kaliumpermanganat bei 0° in sehr verdünnter Lösung oxydirt (auf 1 Molekül Säure 1 Atom Sauerstoff berechnet). Nach dem Abfiltriren vom Manganniederschlage wurden nach Ansäuerung zunächst die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abgetrieben. Die rückständige wässrige Lösung wurde ausgeäthert; es hinterblieb nach dem Abdestilliren des Aethers ein zähflüssiger Syrup, welcher auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Es wurde das Silbersalz dieser Säure, welches ein weisses, lichtbeständiges Pulver darstellt, analysirt.

Ber. für $C_{10}H_{17}AgO_2(OH)_2$.

Procente: Ag 34.72, C 38.58, H 6.10.
Gef. » » 35.34, » 38.43, » 5.88.

Durch diese Oxydation der Citronellasäure zur Dihydroxycitronellasäure sollte gleichzeitig festgestellt werden, in welcher Stellung die doppelte Bindung sich zur COOH-Gruppe befindet. Ist dieselbe in der β, γ- oder γ, δ- oder δ, ε-Stellung, so müsste man nach allen bisher bekannten Thatsachen annehmen, dass sich ein Lacton, und zwar γ- oder δ-Lacton bilden sollte. Diese Bildung wurde aber bisher nicht beobachtet, indem sich z. B. obige flüssige Säure sofort in kalter Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung auflöst.

Analyse der freien Säure $C_{10}H_{18}O_2(OH)_2$:

Ber. Procente: C 58.82, H 9.80.
Gef. » » 59.18, » 9.89.

Weitere Versuche darüber, ob sich nicht doch event. ein Lacton bilden könnte, sind im Gange; jedenfalls ist schon nach den bisherigen Versuchen eine γ, δ- oder δ, ε-Stellung der doppelten Bindung zur Carboxylgruppe wenig wahrscheinlich. Bestätigt wird diese Folgerung durch die weiteren Oxydationsergebnisse.

Citronellapimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$.

Dihydroxycitronellasäure $C_{10}H_{20}O_4$ (1 Mol.) wird in verdünnter wässriger Lösung mit Chromsäuregemisch (3 Atome Sauerstoff) am Rückflusskühler gekocht, bis das Ganze dunkelgrüne Farbe angenommen hat. Nach Entfernung des Chroms wird die saure Lösung ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt das Oxydationsproduct als zähflüssige Masse, in welcher alsbald Nadeln auskrystallisiren, bis schliesslich die ganze Masse mit Nadeln durchsetzt ist. In Benzol gelöst, krystallisirt aus demselben nach Zusatz von Petroläther bis zur Trübung die neue Säure heraus; durch mehrfache Krystallisation ist dieselbe rein zu erhalten. Schmelzpunkt 82—83°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_4$.

Procente: C 52.50, H 7.27.
Gef. » » 52.53, » 7.27.

Das Silbersalz stellt ein weisses Pulver dar, in Wasser nicht unlöslich.

Analyse: Ber. Procente: Ag 57.75, C 22.46, H 2.67.
Gef. » » 57.16, » 23.02, » 2.76.

Es ist unter den bisher erhaltenen Pimelinsäuren keine bekannt mit den angegebenen Eigenschaften; zuerst glaubte ich die Pimelinsäure aus Pulegon vor mir zu haben, welche ich nach den bisherigen Versuchen als β-Methyladipinsäure angesprochen habe. Aber die Differenz im Schmelzpunkt, wie das verschiedene Herauskommen aus Benzol lassen die Verschiedenheit beider Säuren erkennen, denn die Pulegonpimelinsäure schmilzt bei ca. 85° und kommt gelatinös aus Benzol heraus.

Vielleicht haben wir es hier mit der α-Methyladipinsäure zu thun oder aber mit einer substituirten Glutarsäure, da Bernsteinsäure ausgeschlossen ist, indem sowohl der Schmelzpunkt der Isopropyl-, als auch der n-Propylbernsteinsäure bei 114° resp. 91° liegt.

Jedenfalls lässt sich aus diesen positiven Ergebnissen schliessen, dass die früher angenommene Formel für den Citronellaaldehyd

$$CHO \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CH_3$$

zu verwerfen ist, da die Citronellasäure oxydirt zunächst ein Lacton,

sodann eine α-Methylbernsteinsäure hätte ergeben müssen. Mit obiger Auffassung der Citronellapimelinsäure steht auch im Einklang, dass die Dihydroxycitronellasäure vorläufig kein Lacton ergeben hat. Vielleicht ist der Citronellaaldehyd aufzufassen als:

$$CHO . CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH = C(CH_3)_2 .$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

Jedoch können hierüber erst weitere positive Versuche, welche bereits in Angriff genommen sind, die Entscheidung treffen; vor allen Dingen wird die Constitution der Pulegon- und Citronellapimelinsäure aufzuklären sein.

Universität Greifswald, im Juli 1893.

---

486. P. Friedlaender und A. Stange: Ueber Phtaleïnoxime. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. August.)

In einer früheren Mittheilung[1]) wurde die Bildung einer Verbindung beschrieben, welche bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung entsteht. Zusammensetzung und Verhalten dieses Phenolphtaleïnoxim genannten Körpers führten zur Aufstellung einer von der Baeyer'schen etwas abweichenden Formel für Phenolphtaleïn:

$$C\begin{cases} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 : O \\ C_6H_4 COOH \end{cases}$$

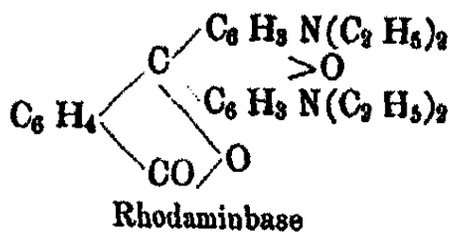
in alkalischer Lösung, welches in dieser Form als chinonartiger Körper in ähnlicher Weise mit Hydroxylamin reagiren konnte, wie Chinon selbst. Mit dieser Annahme, durch welche die Salze des Phenolphtaleïns mit Rosolsäure in Parallele gestellt werden, war dann auch gleichzeitig eine Erklärung für die auffallende rothe Färbung der alkalischen Lösung gegeben.

Es ist hierbei, wie wir nachträglich mit Bedauern constatiren, übersehen worden, dass kurz vorher A. Bernthsen[2]) ausgehend von einer Untersuchung des Rhodamins (Diäthyl-*m*-amidophenolphtaleïns) zu derselben Annahme gelangt war. Auch die wasserfreie Base des Rhodamins ist in freiem Zustande ungefärbt, liefert aber mit Säuren höchst intensiv gefärbte, fuchsinartig »chinoïde« Salze:

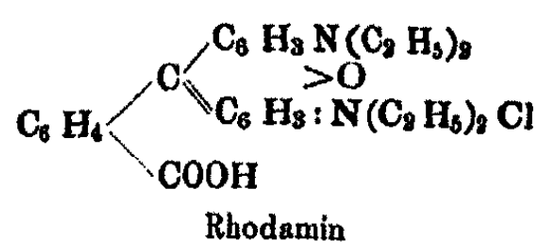
---

[1]) Diese Berichte 26, 172.

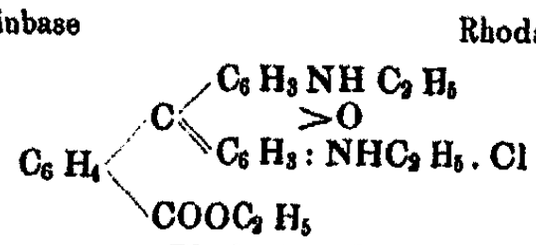
[2]) Chem. Ztg. 1892. 16, 1957, 16. Dec. 1892.



Rhodaminbase



Rhodamin



Rhodamin 6 G,

deren abweichende Constitution sich durch Bildung eines Säureäthers nachweisen liess.

Auf Grund dieses Verhaltens nimmt dann Bernthsen nicht nur beim Phenolphtaleïn, wie wir, sondern auch beim Fluoresceïn einen analogen Uebergang bei den entsprechenden Salzen an.

Da sich für das Fluoresceïn aus der sehr kurzen Mittheilung die Beweiskraft der angeführten Beobachtungen nicht gut beurtheilen lässt, schien uns die letztere Annahme zunächst unwahrscheinlich.

Im Verlauf unserer Untersuchung haben wir Hydroxylamin auch auf die alkalischen Lösungen anderer Phenolphtaleïne einwirken lassen und dabei gefunden, dass eine Reaction stets mit grosser Leichtigkeit dann stattfindet, wenn sich der Uebergang des Phtaleïns in ein »chinoïdes« Salz beim Lösen in Alkalien durch einen charakteristischen Farbenumschlag erkennen lässt. Die Leichtigkeit des Uebergangs der einen Form in die andere wird offenbar durch den Eintritt substituirender Gruppen in den Phenolrest ganz wesentlich modificirt: so reagiren die intensiv blau- bis braun-violetten alkalischen Lösungen des an sich farblosen Tetrabromphenolphtaleïns, des *o*-Kresolphtaleïns, Hydrochinon-, Brenzcatechin-, Orcinphtaleïns sehr leicht mit Hydroxylamin, die hellgelbe Lösung des Di- und Tetranitrophenolphtaleïns aber nicht. Die rothgelbe Farbe des freien Fluoresceïns ist nicht so sehr von der seiner Salze verschieden, dass man hiernach a priori bei letzteren eine andere Constitution annehmen sollte. In der That wirkt auch Hydroxylamin auf die rothgelbe alkalische Lösung nicht ein.

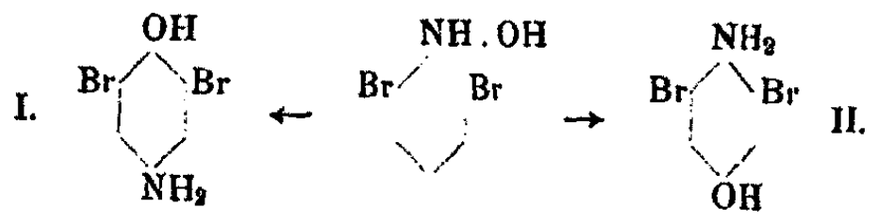
Es ist aber bekannt, dass sich Fluoresceïn in sehr concentrirter heisser Lauge mit intensiv violetter Farbe löst, welche der des Phenolphtaleïns entspricht. Auf diese Lösung reagirt Hydroxylamin sehr leicht. Leider liegt der Punkt, bei welchem sich diese sehr labile Form der Fluoresceïnsalze bildet, der Zersetzungstemperatur desselben so nahe, dass es uns noch nicht gelang, ein reines Oxim zu isoliren. Etwas leichter tritt die blaue Lösung beim Eosin ein, welches dann ebenfalls von Hydroxylamin verändert wird.

Ueber diese Verhältnisse sowie über einige andere Phtaleïnoxime werden wir demnächst berichten.

Die nachstehende Untersuchung wurde aus einem anderen Gesichtspunkt unternommen.

Beim Kochen von Phenolphtaleïnoxim mit verd. Schwefelsäure zerfällt dasselbe wie angegeben quantitativ in *p*-Oxybenzoylbenzoësäure und *p*-Amidophenol. Es wurde angenommen, dass letzteres intermediär gebildetem Phenylhydroxylamin seine Entstehung verdankt, welches an sich unbeständig, hierbei eine Umlagerung erfährt. Diese Annahme, für welche in der Bildung von *p*-Amidophenol aus Diazobenzolimid gewissermaassen ein Präcedenzfall vorlag, hat kürzlich durch die schönen Untersuchungen von L. Gattermann eine wünschenswerthe Stütze erhalten.

Die Umlagerung kann in verschiedenem Sinne vor sich gehen: entweder die OH- oder die NH_2-Gruppe wandert in die Parastellung. In letzterem a priori unwahrscheinlicheren Falle hätte die Reaction eine gewisse Aehnlichkeit mit der Beckmann'schen Umlagerung. Bei substituirten Phenylhydroxylaminen müssen natürlich bei der einen oder anderen Annahme isomere Producte entstehen z. B.:



Wir haben nun gefunden, dass aus dem Oxim des Tetrabromphenolphtaleïns, das sehr wahrscheinlich je 2 Bromatome in der Orthostellung zum Phenolhydroxyl enthält, ein Dibrom-*p*-amidophenol I entsteht, ebenso aus dem Oxim des o-Kresolphtaleïns ein *p*-Amidoderivat des *o*-Kresols, so dass also anscheinend eine Wanderung des Stickstoffs stattfindet. Andrerseits haben wir aber durch eine besondere Untersuchung einer ganzen Anzahl substituirter Diazobenzolimide constatiren können, dass bei dieser Umlagerung in *p*-Amidophenole das Stickstoffatom seinen Platz behält und die Hydroxylgruppe wandert. Wir stehen also hier vor dem Dilemma, entweder in beiden Fällen eine verschiedene Art der Umlagerung annehmen zu müssen, oder die zuerst gegebene Formel des Phenolphtaleïnoxim durch eine andere zu ersetzen. Wir hoffen die Entscheidung durch eine Untersuchung der Reductionsproducte, sowie des Monophenolphtaleïnoxims herbeiführen zu können.

Tetrabromphenolphtaleïnoxim.

30 g Tetrabromphenolphtaleïn wurden in etwas überschüssiger verd. Natronlauge heiss gelöst und mit einer Lösung von 5 g salzsaurem Hydroxylamin (Theorie 3.3) ca. ¼ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Man erkennt die Beendigung der Reaction an der rein gelben Farbe einer warm mit Salzsäure gefällten und in Soda wieder gelösten Probe. Behufs besseren Filtrirens wird das Oxim in der Hitze mit Essigsäure ausgefällt, wobei es zu amorphen Flocken zusammenballt, die nach dem Trocknen dem angewandten Tetrabromphtaleïn an Gewicht etwa gleichkommen. Versuche, es durch Zusatz von Lösungsmitteln in eine krystallisirte Form zu bringen, misslangen, weshalb von einer Analyse Abstand genommen wurde, um so mehr als aus der quantitativen Zersetzung mit verd. Schwefelsäure sich die Zusammensetzung mit Sicherheit ergiebt. In amorphem Zustande wird es von Alkohol leicht aufgenommen.

Spaltung durch verd. Schwefelsäure.

105 g Oxim wurden in Alkohol gelöst und einige Zeit in einer offenen Schale unter Zusatz von verd. Schwefelsäure gekocht. Die Reaction ist beendet, wenn sich der während des Wegkochens des Alkohols abscheidende, hellgraue krystallinische Niederschlag in Soda farblos löst. Man filtrirt nach dem Verjagen des Alkohol heiss und wäscht den Rückstand einige Mal mit warmer verd. Schwefelsäure. Die Menge desselben, der aus fast chemisch reiner Dibrom-*p*-oxy-*o*-benzoylbenzoësäure besteht, betrug 62 g, während die Theorie 64.5 erfordert. Die Säure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, aus denen sie schlecht krystallisirt. Aus Eisessig wurde sie in schönen farblosen Prismen erhalten, welche bei 246 — 48° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8Br_2O_4$

Procente: C 42.0, H 2.0, Br 40.0.

Gef. » » 41.57, » 2.37, » 39.97.

Aus dem heissen schwefelsauren Filtrat scheiden sich beim Abkühlen grosse Mengen von weissen Nadeln ab, die aus reinem schwefelsaurem Dibromamidophenol bestehen und durch viel reines Wasser dissociirt werden. Man gewinnt aus ihm so wie aus den Mutterlaugen das freie Amidophenol durch Neutralisation mit Natriumbicarbonat im Zustande fast völliger Reinheit. Ausbeute 38 g, Theorie 43 g. Aus verdünnter Essigsäure oder aus Alkohol krystallisirt es in feinen schwach röthlich gefärbten Nadeln, welche unter Zersetzung bei 190° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5Br_2OHNH_2$.

Procente: Br 60.0.

Gef. » » 60.51.

Da die Verbindung, wie sich auch aus den weiter unten angegebenen Reactionen ergiebt, als Dibrom-para-amidophenol aufzufassen ist, war es von Wichtigkeit, ihre Identiät oder Verschiedenheit mit dem bereits bekannten Dibromamidophenol mit möglichster Sicherheit festzustellen.

Letzteres wurde von Möhlau[1]), sowie von Lellmann und Grothmann[2]) durch Reduction von Dibrom-*p*-nitrophenol mit Zinn und Salzsäure resp. Essigsäure, von Böhmer[3]) durch Reduction von Dibrom-*p*-diazophenol (durch Bromiren von *p*-Diazophenol erhalten) dargestellt. Die genannten Autoren geben die Schmp. 178[3]), 180[1]) und 190[2]) an. Es ist uns wahrscheinlich, dass diese Differenzen z. Th. dadurch bedingt sind, dass es nicht ganz leicht ist, die Reductionen auszuführen, ohne dass ein partieller Ersatz des Broms durch Wasserstoff stattfindet. Wir gewannen die Verbindung nach den Angaben von Möhlau durch Behandeln von reinem Dibrom-*p*-nitrophenol mit wenig mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte. Begegnet man der auftretenden Erwärmung nicht durch starke äussere Kühlung, so erhält man Producte von niederem Schmelzpunkt und Bromgehalt (z. B. Schmp. 153°, gef. 49.98, ber. 60.0), eine Erscheinung, die auch bereits von F. W. Schlieper[4]) beobachtet wurde.

Das so erhaltene Dibromamidophenol besass denselben Schmp. 190°, wie das aus dem Oxim erhaltene, von dem es sich vielleicht durch eine grössere Beständigkeit beim Umkystallisiren (Weissbleiben) unterscheidet. Die Löslichkeitsverhältnisse sind im Uebrigen die gleichen.

Das Verhalten weiterer Derivate ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Aus Nitrodibromphenol	Aus Tetrabromphenolphtaleïnoxim
p-Amidodibromphenol	Weisse Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 190°	Bräunliche Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 190°
Monoacetylverbindung	Alkalilösliche Nadeln Schmp. 185°. (Hölz, Journ. prakt. Chem. 32, 68, Schmp. 173—174°)	Ebenso
Diazoverbindung	Gelbliche Blättchen, fast unlöslich in Wasser, verpufft bei 150—151° (nach Boehmer, Journ. prakt. Chem. 24, 471 bei 145°	Ebenso
Dibromchlorchinonimid	Gelbe Nadeln (aus Alkohol) Schmp. 83°. (Möhlau, Ber. 16, 2845, Schmp. 80°	Gelbe Nadeln Schmp. 78°
Dibromphenol	Weisse verfilzte Nadeln, Schmp. 55°. Möhlau, Ber. 15, 2494.	Farblose Nädelchen, die sich an der Luft rosaroth färben, Schmp. 55°.

[1]) Diese Berichte 15, 2493; 16, 2845. [2]) Diese Berichte 17, 2731.
[3]) Journ. prakt. Chem. 24, 469. [4]) Diese Berichte 25, 552.

Die letzte Verbindung wurde endlich direct mit dem Dibromphenol verglichen, welches bei der Spaltung des Tetrabromphenolphtaleïns mit concentrirter Schwefelsäure entsteht[1]). Wir fanden, dass diese Spaltung nicht sehr glatt verläuft und auch kein ganz einheitliches Product liefert, was vielleicht auf der Brom übertragenden Wirkung der concentrirten Schwefelsäure bei höherer Temperatur beruht. Am besten scheint die Reaction so geleitet zu werden, dass man Tetrabromphenolphtaleïn mit der 10fachen Menge Schwefelsäure bis zum Farbenumschlag erhitzt, dann mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und destillirt. Das in nicht sehr grosser Menge übergehende Product besass die von Baeyer angegebenen Eigenschaften und schmolz zusammen mit der Verbindung aus Tetrabromphtaleïnoxim bei 55°. Beide Körper zeigen in ihrem Aussehen, im Geruch, in den Löslichkeitsverhältnissen keine merkbaren Unterschiede. Eine Untersuchung auf ihr mikrokrystallographisches Verhalten beim Schmelzen und Erstarren, die Hr. Prof. Lehmann auszuführen die Freundlichkeit hatte, liess auf Identität schliessen, so die Verbindung aus Tetrabromphenolphtaleïnoxim wohl ebenfalls als *p*-Amidodiorthodibromphenol aufzufassen ist.

o-Kresolphtaleïnoxim.

Bezüglich der Reindarstellung des *o*-Kresolphtaleïns machten wir dieselben Erfahrungen wie G. Fraude[2]). Es gelingt nur mit einem grossen Aufwand von Material und Zeit, reines krystallisirtes Phtaleïn zu gewinnen; wir haben das Product verarbeitet, welches nach einmaligem Behandeln des Rohphtaleïns als bräunliche, etwas harzige Masse resultirt. Die Ueberführung in das Oxim erfolgte in derselben Weise wie bei Phenolphtaleïn. Zur Reinigung des bräunlich gefärbten Productes wurde dasselbe zunächst aus sehr verdünnter alkalischer Lösung partiell gefällt, wobei die Verunreinigungen sich zuerst abscheiden, die schon reinere Lösung mit Salzsäure angesäuert, von braunen Flocken abfiltrirt, und aus dem Filtrat das freie Oxim aus seiner in Wasser etwas löslichen Salzsäure-Verbindung durch essigsaures Natron in eigelben Flocken abgeschieden. Die Zersetzung der Verbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde in derselben Weise vorgenommen wie beim Phenolphtaleïnoxim. Die sich ausscheidende stickstofffreie Säure ist nach der Analyse Methyl-*p*-oxybenzoylbenzoësäure, $C_6H_4(COOH)CO\,C_6H_3CH_3(OH)$.

Analyse: Ber. Procente: C 70.32, H 4.70,
Gef. » » 70.64, » 4.81.

Sie krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

---

[1]) A. Baeyer, Ann. d. Chem. 202, 138.
[2]) Ann. d. Chem. 202, 153.

Von einer Isolirung des daneben entstehenden Amidokresols musste wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung und der kleinen Menge der angewandten Substanz abgesehen werden. Für die Entscheidung der Frage — ob nämlich die Verbindung als *p*-Amido-ortho- oder -metakresol aufzufassen ist — kam überdies die Isolirung derselben um so weniger in Frage, als sowohl das Ortho- wie das Metaderivat fast denselben Schmelzpunkt 174—175°[1]) und 174°[2]) besitzen. Wir haben deshalb die schwach schwefelsaure Lösung nach Entfernung der Methyloxybenzoylbenzoësäure mit Natronlauge übersättigt und das Amidokresol darin durch Schütteln mit Benzoylchlorid in seine alkaliunlösliche Dibenzoylverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus Eisessig in weissen, etwas verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 194°, die in Alkohol und Aether sehr schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_6H_3CH_3OCOC_6H_5NHCOC_6H_5$.

Procente: C 76.14, H 5.14,

Gef. » » 76.78, » 5.62.

Nach vorläufigen Versuchen schmilzt die Dibenzoylverbindung des *p*-Amido-*o*-kresols bei 194°, die des *p*-Amido-*m*-kresols bei 161°, so dass hier das erstere vorzuliegen scheint.

Die Untersuchung wird in dem angegebenen Sinne fortgesetzt.

---

437. E. Klebs: Ueber Diamidopropionsäure.

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Huefner unternahm ich Versuche zur Synthese von Diamidofettsäuren, einer Körperklasse, von welcher in den letzten Jahren drei Glieder bei der chemischen Analyse von Eiweiss[3]) gefunden wurden.

Ueber die bisher gefundenen Ergebnisse möchte ich vorläufig kurz berichten. Unter Berücksichtigung der Kraut'schen[4]) Methode, also Anwendung von concentrirtem, wässrigen Ammoniak in grossem Ueberschuss, gelang es mir, zu einer Diamidopropionsäure zu kommen. In folgender Weise wird jetzt verfahren.

Reine α-, β-Dibrompropionsäure, aus Dibrompropylalkohol durch Oxydation[5]) dargestellt, löse ich in soviel einer bei 0° gesättigten,

---

[1]) E. Noelting und Kohn, diese Berichte 17, 371.

[2]) Staedel und Kolb, Ann. d. Chem. 259, 171.

[3]) E. Drechsel, Ber. d. math.-phys. Kl. der Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 1893. Sitz. v. 7. März 1893. [4]) Ann. d. Chem. 212, 251.

[5]) Muender u. Tollens, Ann. d. Chem. 167, 222.

wässrigen Ammoniaklösung, dass auf 1 Halogenatom 10 Moleküle Ammoniak kommen, demnach auf 1 Mol. Säure 20 Mol. Ammoniak. Diese Lösung wird im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, sodann sehr allmählich erhitzt und zunächst 3 Stunden bei 60°, dann noch 3 Stunden bei 100° gehalten. Der Inhalt der Röhren, eine klare, gelbe Flüssigkeit, wird auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, dann mit Wasser angerührt und abermals eingetrocknet, und dies Verfahren wiederholt, bis nicht mehr merklich freies Ammoniak entweicht. Das Salzgemenge wird mit wenig kaltem Wasser angerührt und die Flüssigkeit vom Ungelösten filtrirt. Zum grössten Theil ungelöst bleibt ein Salz, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht zu reinigen ist.

Die qualitative Prüfung der erhaltenen Substanz erwies die unerwartete Thatsache, dass eine Bromwasserstoffverbindung vorlag, und dieselbe weder ein Ammoniumsalz, noch ein Amid sein konnte, da sie mit Natronlauge erwärmt, kein Ammoniak frei gab. Das Ergebniss der Analyse stimmte für das

Bromhydrat der Diamidopropionsäure,

$CH_2 . NH_2 + CH . NH_2 . COOH . HBr.$

Analyse: Ber. Proc.: C 19.45, H 4.87, N 15.17, Br 43.20.
Gef. » » 19.58, 19.85, » 5.07, 5.05, » 14.95, 15.19, » 43.02, 42.93.

Die Ausbeute an dem Bromhydrat betrug 40—50 pCt. der theoretischen Menge. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, ohne Krystallwasser, von schwach saurer Reaction auf Lakmus. Aus concentrirter Lösung rasch auskrystallisirt, bildet es Warzen und Drusen, die sich häufig zu Zwillingen vereinigen, oder blattartige Formen, bei langsamer Ausscheidung entstehen Nadeln, die anscheinend rhombische Prismen sind.

Ein Theil des Salzes bedarf 12.5 Th. Wasser von 20° zur Lösung; in Alkohol ist es unlöslich. Es bräunt sich bei 225° und schmilzt unter Zersetzung bei 228—230°.

Bemerkenswerth ist die Entstehung des Bromhydrates der Diamidopropionsäure in Gegenwart von viel freiem Ammoniak. Proben des Röhreninhalts, bei Beginn des Eindampfens entnommen, zeigten schon reichlich die charakteristischen Drusen nach dem Verdunsten neben Ammoniumbromid. Sollte diese Erscheinung auch zum Theil auf die relative Schwerlöslichkeit des Bromhydrates zurückzuführen sein, so tritt der alkalische Charakter der Diamidopropionsäure nicht minder darin hervor, dass sie in der Wärme Ammoniumbromid zu zerlegen vermag unter Entbindung von Ammoniak. Auch nach dem Verdampfen des Röhreninhalts bis zur Trockne und Zusatz von Wasser hält eine langsame Ammonentwickelung an, sodass eine fort-

dauernde Bildung des Bromhydrates der Diamidopropionsäure anzunehmen ist. Eine mit freier Diamidosäure und Salmiaklösung angestellte Probe ergab beim Erwärmen gleichfalls Auftreten von Ammoniak. Die Diamidopropionsäure spielt also dabei die Rolle einer fixen Base.

Diamidopropionsaures Kupfer, $(CH_2NH_2.CHNH_2.COO)_2Cu + 4\ H_2O$.

Das Bromhydrat wird mit Bleihydroxyd von Brom, mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit. In der stark alkalisch reagirenden, warmen Lösung der freien Diamidosäure löst sich frisches Kupferhydroxyd leicht zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die in verdünnteren Schichten einen entschieden violetten Farbenton hat. Bei dem Auswaschen des überschüssigen Kupferhydroxydes fiel die ausserordentliche Tinctionskraft des entstandenen Kupfersalzes auf. Die eingedampfte Lösung erstarrt nach Zusatz von Alkohol krystallinisch. Das Kupfersalz krystallisirt leicht und gut in violetblauen, dem monoklinen System angehörigen Formen. Zerrieben stellt es ein violettes Pulver dar.

Analyse: Ber. für $(C_3H_7N_2O_2)_2Cu + 4\,H_2O$.

Procente: C 21.08, H 6.42, N 16.44, Cu 18.54,

Gef. » » 21.13, » 6.38, 6.55, » 16.26, 16.24, » 18.54, 18.57.

Ber. $4\,H_2O$ 21,07. Gef. 21,03, 21,18.

Die letzten Antheile des Krystallwassers gingen nur schwierig nach 3—6stündigem Erhitzen bei 105° und 1—2stündigem bei 110° fort; bei 120° beginnt Zersetzung. Das wasserfreie Salz zieht sehr energisch Wasser an. Zur Analyse ist es daher weniger geeignet als das wasserhaltige, welches nach 42stündiger Aufbewahrung im Vacuum unter Schwefelsäure noch keine Gewichtsabnahme bemerken liess. Das Kupfersalz ist leicht löslich in Wasser, schwer oder unlöslich in Alkohol. Genauere Bestimmungen der Löslichkeit behalte ich mir noch vor.

Chlorhydrat der Diamidopropionsäure, $CH_2NH_2.CHNH_2.COOH.HCl$.

Das Bromhydrat wird, wie erwähnt, entbromt, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt und die Lösung, nach Entfernung von Blei, eingedampft.

Das Chlorhydrat ist ein weisses, krystallinisches Pulver, in der Krystallform dem Bromhydrat sehr ähnlich. Ein Theil verlangt 11.57 Th. Wasser von 20° C zur Lösung; in Alkohol ist es unlöslich. Bei 220° bräunt sich das Salz und schmilzt unter Zersetzung bei 225°.

Analyse: Ber. Procente: C 25.65, H 6.41, N 19.92, Cl 25.22.

Gef. » » 25.71, » 6.79, » 20.12, » 25.18.

Als bei der Darstellung des Chlorhydrates die Salzsäure der vorher zum Syrup eingedampften Lösung zugesetzt wurde, erfolgte

geringes Aufbrausen und etwas Salmiak war entstanden. Dieses Verhalten stimmt mit den Beobachtungen überein, welche Drechsel am Lysin[1]), der als Diamidocapronsäure angesehenen Verbindung, gemacht hat. Die freie Diamidosäure nimmt bei dem offenen Eindampfen aus der Luft, wie eine kräftige Base, Kohlensäure auf und geht dabei wahrscheinlich in Verbindungen über, welche den carbaminsauren Salzen entsprechen. Diese werden dann durch freie Salzsäure zerlegt.

Schliesst man den Einfluss der Kohlensäure aus, so erhält man ein durchaus beständiges Chlorhydrat, welches ohne Zersetzung auf dem Wasserbade zur Trokne eingedampft und umkrystallisirt werden kann.

In Folge jener Erscheinung mussten bei der Gewinnung der freien Diamidopropionsäure besondere Vorsichtsmaassregeln getroffen werden. Eine abgewogene Menge des Chlorhydrates wurde in heissem Wasser gelöst und allmählich mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd versetzt. Das mit Schwefelwasserstoff von Silber befreite Filtrat wurde im luftverdünnten Raume destillirt; während der Destillation wurde durch eine Kapillare ein langsamer Luftstrom zugeleitet, welcher zwei mit Natronkalk beschickte Thürme passirt hatte. Es hinterblieb ein Syrup von stark alkalischer Reaction, der, mit absolutem Alkohol versetzt, im Eisschrank krystallinisch erstarrte. Bei der weiteren Behandlung desselben hat sich gezeigt, dass die Krystalle, wohl in Folge geringer Verunreigungen, so hygroskopisch sind, dass eine Analyse bisher nicht möglich war. Mit der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

Tübingen, physiol.-chem. Institut, 10. Aug. 1893.

---

438. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Zweite vorläufige Mittheilung aus dem chem. Labor. der Academie der Wissenschaften zu München[2]).]

(Eingegangen am 11. August.)

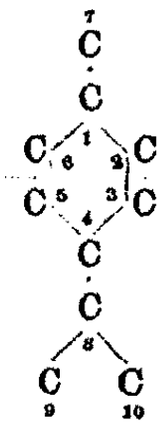
In der ersten Mittheilung habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass man zur Feststellung der Constitution derjenigen Terpene, welche sich vom Cymol ableiten, zuerst die Monosubstitutionsproducte des Hexahydrocymols studiren müsse. Zur Ausführung dieses Gedankens

---

[1]) Diese Berichte 25, 2454.

[2]) Erste Mittheilung: Diese Berichte 26, 820.

habe ich das Studium der Alkohole dieses Kohlenwasserstoffes unternommen, und in der ersten Abhandlung einen neuen secundären, in der vorliegenden zwei tertiäre beschrieben. Von diesen Alkoholen, die ich alle »Menthole« nennen will, sind sieben stellungsisomere Formen denkbar, nämlich (unter Zugrundelegung folgender Numerirung der Kohlenstoffatome im Hexahydrocymol):



Primäre.

Primäres Carvomenthol (7), unbekannt.
Primäres Menthol (9) oder (10), unbekannt.

Secundäre.

Carvomenthol (2), früher Tetrahydrocarveol.
Menthol (3).

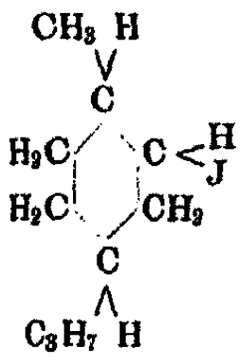
Tertiäre.

Tertiäres Carvomenthol (1).
Tertiäres Menthol (4).
Tertiäres Isomenthol (8), unbekannt.

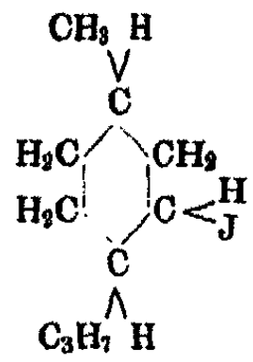
(Die Nomenclatur beruht darauf, dass die oberhalb der punktirten Linie gelegene Hälfte als Carvolseite, die unterhalb als Mentholseite bezeichnet wird.)

Unbekannt sind also nur noch dasjenige tertiäre Menthol, dessen Hydroxyl sich in der Isopropylgruppe befindet, und die beiden primären Menthole.

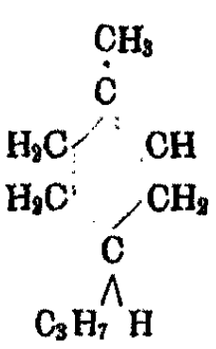
Der Weg, welcher zu den zwei tertiären Mentholen (1) und (4) geführt hat, ist derselbe, welcher schon in vielen ähnlichen Fällen angewendet worden ist, und besteht darin, dass die Addition des Jodwasserstoffes zum Menthen und Carvomenthen im umgekehrten Sinne erfolgt, wie die Abspaltung des Jodwasserstoffes aus den Jodiden des Menthols und Carvomenthols. Das Halogen wandert bei dieser Procedur nach der gewöhnlichen Regel aus der secundären in die tertiäre Stellung, wie folgende Tabelle zeigt:



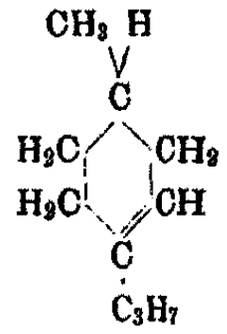
Jodid des Carvomenthols.



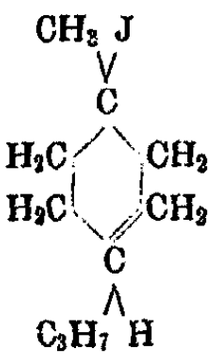
Jodid des Menthols.



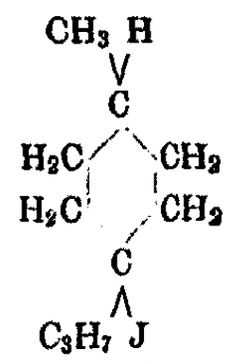
Carvomenthen.



Menthen.



Carvomenthen-Hydrojodid.



Menthen-Hydrojodid.

Bei der Jodwasserstoffabspaltung aus den tertiären Jodiden werden Menthen und Carvomenthen regenerirt, es scheint also leider nicht möglich zu sein, auf diesem Wege Tetrahydrocymole herzustellen, bei denen die doppelte Bindung theils oder ganz in der Seitenkette liegt. Ein anderer unangenehmer Umstand ist der, dass die tertiären Menthole nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten, was übrigens vorauszusehen war, da der Theorie nach Gemische der cis- und der trans-Form entstehen müssen. Ich habe deshalb die tertiären Jodide in die entsprechenden Amine verwandelt, welche bei der grossen Krystallisationsfähigkeit vieler Verbindungen in Zukunft gestatten werden, die einzelnen Individuen dieser Familie genauer zu charakterisiren.

Die vier stellungsisomeren Menthole sind durch ihr Verhalten in chemischer Beziehung scharf von einander getrennt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

I. Ein tertiäres Menthol wird durch Eisessig-Jodwasserstoff oder Eisessig-Bromwasserstoff sofort in das Jodid oder Bromid verwandelt,

welches auf Wasserzusatz sich als untersinkendes Oel abscheidet. Ein secundäres bleibt unverändert und schwimmt auf dem Wasser. Das secundäre giebt mit der Beckmann'schen Mischung ein Keton, das tertiäre nicht.

II. Das secundäre und tertiäre Menthol liefert Menthen vom Siedepunkt 167.5°, das secundäre und tertiäre Carvomenthol dagegen Carvomenthen vom Siedep. 174.5°.

Tertiäres Menthol.

Menthen wurde unter Kühlung mit Eis mit einer Eisessiglösung von Jod- oder Bromwasserstoff im Ueberschuss behandelt. Die gereinigte und getrocknete Halogenverbindung wurde darauf in Eisessig gelöst und mit essigsaurem Silber in kleinen Portionen unter Kühlung versetzt. Bei Anwendung des Jodids ist die Reaction sofort beendet, aber auch beim Bromid genügt einiges Stehen ohne äussere Erwärmung. Das Product besteht zur Hälfte aus regenerirtem Menthen, welches nach der Behandlung mit der Kaliumnatriumlegirung den richtigen Siedepunkt 167.5° zeigte, zur Hälfte aus dem Acetat des tertiären Menthols.

Das Acetat, welches durch fractionirte Destillation im Vacuum vom Menthen getrennt wird, liefert nach dem Verseifen einen Alkohol, der bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, bei 20 mm Druck dagegen unverändert zwischen 97—101° übergeht. Das tertiäre Menthol besitzt schwachen Pfeffermünzgeruch und erstarrt in fester Kohlensäure glasartig ohne eine Spur von Krystallisation. Gegen Chromsäure und Halogenwasserstoff verhält er sich wie ein tertiärer Alkohol. Das aus dem Alkohol dargestellte Bromid liefert beim Erhitzen mit Chinolin Menthen vom Siedepunkt 167.5°.

Tertiäres Carvomenthol.

Als Carvomenthen genau in gleicher Weise wie das Menthen behandelt wurde, lieferte es neben regenerirtem Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 174.5° einen Alkohol von schwachem Geruch, der bei 17 mm Druck bei 96—100° unverändert überdestillirte und sich ebenso wie das tertiäre Menthol verhielt und nur dadurch von ihm zu unterscheiden war, dass er bei der Destillation des Bromids mit Chinolin das bei 174.5° siedende Carvomenthen lieferte.

Tertiäres Menthylamin.

Nach Rudnew's[1]) Vorgang wurde das aus Menthen dargestellte tertiäre Jodid oder Bromid in ätherischer Lösung mit Silbercyanat zusammengebracht, und das entstandene Oel mit Aetzkali verseift. Es bildet sich hierbei neben viel Menthen und einem im Vacuum bei

[1]) Beilstein, Lehrbuch unter Tertiäramylamin.

100° siedenden Alkohol etwa 10 pCt. des angewendeten Menthens an Menthylamin.

Das Chlorhydrat hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers, in welchem die Base mit Salzsäuregas gesättigt war, als weisse krystallinische Masse vom Schmelzpunkt ca. 205°.

Das Chloroplatinat wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden Blättchen erhalten, die sich bei 235° zersetzen. Das Golddoppelsalz scheidet sich als Oel ab, das auch nach längerem Stehen keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, mit Ausnahme einer geringen Menge langer Nadeln.

Der Phenylsulfoharnstoff aus Senföl krystallisirt in conc. gruppirten Blättern vom Schmelzpunkt 118—119°, die Benzoylverbindung in Nadeln, welche bei 154.5° schmelzen.

Tertiäres Carvomenthylamin.

Carvomenthen lieferte unter den gleichen Umständen wie das Menthen eine Base, die sich sehr verschieden von der soeben beschriebenen verhält. Das salzsaure Salz hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als allmählich krystallisirender Syrup, das Chloroplatinat bildet Warzen, das Goldsalz wird zwar zuerst als Oel gefällt, liefert aber bald grosse schimmernde Blättchen.

Der Phenylsulfoharnstoff krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 128°. Die Benzoylverbindung krystallisirt in grossen, bei 110° schmelzenden Nadeln.

Diese Details beweisen, dass die verschiedenen Menthylamine zur Unterscheidung brauchbare Derivate liefern, worauf es zunächst nur ankommt.

Nach diesen Vorarbeiten habe ich mich wieder den schon in der ersten Abhandlung erwähnten Versuchen zugewendet, die Constitution des Terpins aufzuklären. Es ist mir auch gelungen, die damals vergeblich versuchte Reduction des Terpineols zu einem Menthol auszuführen. Da diese Versuche indessen mit nicht krystallisirtem Terpineol angestellt worden sind, will ich ihre Publication verschieben, bis ich sie mit reinem Material wiederholt habe.

Zum Schlusse sage ich Herrn Dr. Villiger meinen besten Dank für die eifrige Unterstützung, die er mir auch bei dieser Arbeit gewährt hat.

439. Ernst Beckmann: Zur Umlagerung des Stickstoffbenzylbenzaldoxims.

(Eingegangen am 14. August.)

Der von mir aus Benzsynaldoxim gewonnene Stickstoffäther, welchem die Formel $C_6H_5 . CH{-}N . C_7H_7$ = Stickstoffbenzylbenzaldoxim beigelegt worden ist, geht, wie ich früher [1]) bereits gezeigt habe, unter der Einwirkung umlagernder Agentien in Benzylbenzamid über.

$$C_6H_5 . \underset{\underset{OH}{|}}{C} : N . C_7H_7 \quad \text{oder} \quad C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C} . N\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}$$

Benzylbenzamid.

Dass in dem Benzyläther selbst nicht bereits eine Verbindung vorliegt, welche der folgenden Formel $C_6H_5 . \underset{\underset{OH}{|}}{C} : NC_7H_7$ entspricht, erhellt daraus, dass beim Spalten mit Salzsäure Benzaldehyd und Benzylhydroxylamin resultiren, während nach dieser Formulirung Benzoësäure und Benzylamin zu erwarten wären. Dagegen könnte eine Verbindung von der Formel

$$C_6H_5 . \underset{\underset{OH}{|}}{C} : N . C_7H_7 \text{ [2])} \quad \text{oder} \quad C_6H_5 . \overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{C}} . N . C_7H_7 \text{ [3])}$$
$$\qquad\qquad\qquad

licher Bedeutung. Unter diesen Umständen erschien es angezeigt nochmalige Untersuchungen darüber anzustellen, ob nicht primär Derivate des Stickstoffäthers entstehen, in welchen Säureradicale vorhanden sind.

Die Bildung solcher war auch dann möglich, wenn in den wie folgt formulirten Stickstoffäther

$$C_6H_5 . CH\!-\!N . C_7H_7,$$
$$\quad\quad\quad

der Einwirkung von ½ Molekül Benzoylchlorid auf 1 Molekül Stickstoffäther ein Theil des Chlorids noch unverändert blieb, andererseits die Umlagerung des gesammten Stickstoffäthers vollendet ist. Wird der Rückstand auf Thon gebracht, so hinterbleibt nur Benzylbenzamid. Eine Anzahl von Versuchen hat ergeben, dass sich die relative Menge des Benzoylchlorids noch mehr verringern lässt. Wenn ganz reine und trockene Materialien zur Verwendung kommen, so genügen bereits 2 Tropfen = 0.045 g Benzoylchlorid, um 1 g Stickstoffäther in Benzylbenzamid zu verwandeln. Zur Abkürzung der Reactionsdauer wurde die Benzollösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, was keine Aenderung bedingt. Nach dem Verdunsten des Benzols war auch hier noch der Geruch unveränderten Benzoylchlorids vorübergehend bemerkbar. Der Rückstand schmolz bei 103° und ist also fast reines Benzylbenzamid.

Bei Anwendung eines Tropfens = 0.0225 g Benzoylchlorid auf 1 g Stickstoffäther ist die Umlagerung unvollständig, sowohl in Benzollösung, als auch beim Zusammenschmelzen mit Benzyläther selbst bei 80°. Der Geruch des Benzoylchlorids verschwindet in diesen Fällen vollständig. Die bei unvollständiger Umsetzung resultirenden Gemenge können leicht zu der Täuschung führen, als liege ein neuer Körper vor. Sind nämlich moleculare Mengen von Stickstoffäther und Benzylbenzamid in Aether gelöst, so scheiden sich beim Eindunsten anfangs in geringer Menge Kryställchen von Benzylbenzamid, dann aber anscheinend einheitliche, prachtvolle, glänzende Nadeln ab, welche beide Körper in molecularer Menge enthalten. Zum Schluss bilden sich dann die zarten Nädelchen des Stickstoffäthers in geringer Menge.

Ein in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff ausführbare Abtrennung des Stickstoffäthers ergab in den Krystallen einen Gehalt von 46.71 pCt. Stickstoffäther und 53.29 pCt. Benzylbenzamid.

Durch Bestimmung des Moleculargewichts in ätherischer Lösung nach der Siedemethode wurde festgestellt, dass in Lösung die Krystalle in ihre Componenten zerfallen.

Bringt man Stickstoffäther ohne Lösungsmittel mit nicht zu wenig Benzoylchlorid zusammen, so tritt nach einiger Zeit unter grosser Wärmeentwicklung Reaction ein. In diesem Falle wird reines Benzylbenzamid nur dann erhalten, wenn die Temperatur nicht zu hoch ansteigt. Anderenfalls entstehen Gemenge von diesem und einer Benzoylverbindung. Wird die Mischung in wenig Aether gelöst und mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt, so scheidet sich Benzylbenzamid sofort aus, während aus der abgegossenen Lösung nach einiger Zeit das benzoylirte Product ausfällt.

Ein angewandter grösserer Ueberschuss von Benzoylchlorid führt in gemässigter Temperatur ebenfalls nicht zu einer benzoylirten Ver-

bindung. Reines benzoylirtes Product bildet sich, wenn das Benzoylchlorid bei Siedehitze auf den Stickstoffäther einwirkt, während reichlich Chlorwasserstoff entweicht. Wird das Reactionsgemisch in Aether gelöst und mit Petroläther versetzt, so scheiden sich Kryställchen ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 107—108° schmelzen, also im Schmelzpunkt nahe mit Benzylbenzamid übereinstimmen; jedoch schmilzt ein Gemenge beider bereits bei 87°, sodass eine Identität ausgeschlossen ist[1]). Dieselbe Substanz bildet sich bei Behandlung des Benzylbenzamids beim Kochen mit Benzoylchlorid.

Einwirkung von Benzoësäureanhydrid.

Zu der gleichen Benzoylverbindung gelangt man unter gewissen Bedingungen auch mit Hülfe von Benzoësäureanhydrid.

Wird 1 g Benzyläther mit 2 g Benzoësäureanhydrid im Reagensglas mit eingesenktem Thermometer vermittelst eines Oelbades langsam erhitzt, so sieht man die Temperatur bis etwa 110° innen und aussen gleichmässig ansteigen. Hält man die Temperatur des Oelbades auf 110°, so steigt im Innern die Temperatur auf etwa 120°; wiederholt man den Versuch mit der Abänderung, dass das Substanzgemisch in ein Oelbad von 135° bezw. 140° gebracht wird, so steigt die Temperatur der reagirenden Masse auf 170° bezw. 180°. In allen Fällen liefert Aufnehmen des Products in wenig Aether und Fällen durch Petroläther reines Benzoylproduct vom Schmp. 107—108°, welches, wie nachfolgende Analyse zeigt, Benzoylbenzylbenzamid ist.

$$C_6H_5CO\,N\,C_7H_7$$
$$\dot{C}OC_6H_5$$

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}O_2N$.

Procente: N 4.44.

Gef. » » 4.81.

Moleculargewichtsbestimmung.

Gewicht des Lösungsm.	Gewicht der Subst.	Erniedrigung	Molec.-Gew. beob.	Molec.-Gew. berech.
17.77 g	0.1663	0.150	311	315.
17.82 »	0.3165	0.284	312	
17.82 »	0.4102	0.363	316	

Vom Benzylbenzamid unterscheidet sich diese Benzoylverbindung in auffallender Weise bei stärkerem Erhitzen. Während Benzylbenzamid bei directem Erhitzen im Schmelzröhrchen farblos bleibt, bildet sich aus der Benzoylverbindung eine intensiv blau gefärbte Flüssigkeit, welche mit pfirsichblüthrothem Dampfe sich verflüchtigt und an den kälteren Theilen des Röhrchens sich wieder zu einer blauen Flüssigkeit condensirt. In Alkohol löst sich der blaue Körper mit blauer

[1]) Vergl. Fabinyi, Zeitschr. phys. Chem. 8, 38; Goldschmidt, diese Ber. 23, 2173.

Farbe, welche beim Zusatz von Säuren in Grün umschlägt (wie Methylviolet)[1]) und bei der Behandlung mit Reductionsmitteln verschwindet.

Dass die beschriebene Benzoylverbindung wirklich ein Derivat des Benzylbenzamids darstellt, ergiebt sich ausser der Syntheoe aus Benzoylchlorid und Benzylbenzamid bei der Behandlung mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung. Schon beim blossen Uebergiessen damit in der Kälte bildet sich Aethylbenzoat, welches sofort durch den Geruch charakterisirt werden kann, und Benzylbenzamid. Gegenüber wässriger Kalilauge erweist sich das Benzyldibenzamid ziemlich beständig; die ätherische Lösung wird beim Schütteln mit Alkalilauge nicht verändert.

Die mögliche Annahme, dass bei den Versuchen mit Benzoylchlorid diese Verbindung eine nachträgliche Zersetzung durch Chlorwasserstoff erführe, war schon durch deren Bildung aus Benzylbenzamid durch Sieden mit Benzoylchlorid hinfällig.

In Benzol gelöst, wird die Benzoylverbindung durch Chlorwasserstoff nicht gefällt und bleibt nach der Entfernung desselben durch Sodalösung beim Eindunsten unverändert zurück.

Beim Versuch, in Benzylbenzamid durch Benzoësäureanhydrid beim Erhitzen auf 150—180° Benzoyl einzuführen, wird das ursprüngliche Benzylbenzamid wiedergewonnen. Erhitzt man ohne besondere Vorsicht Stickstoffbenzyläther mit Benzoësäureanhydrid auf freiem Feuer, so entsteht leicht ein Gemisch von benzoylirter und nicht benzoylirter Verbindung[2]) oder auch letztere allein.

Kochen mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid verändert die Benzoylverbindung nicht.

Vorstehendes Verhalten erklärt sich daraus, dass bei höherer Temperatur aus der Benzoylverbindung durch Benzoësäure im Gegensatz zu der Wirkung von Benzoylchlorid Benzoyl abgespalten wird. Dasselbe geschieht sogar bei Anwesenheit von Benzoësäureanhydrid. Erhitzt man mit diesem die Benzoylverbindung bis zum Sieden, so färbt sich die Masse bräunlich bis grünlich. Nachfolgende Behandlung mit Aether und Petroläther liefert Benzylbenzamid, welches in diesem Falle etwas gefärbt ist. Vielleicht kommt es hier in Folge geringer Zersetzung zur Bildung von Benzoësäure, welche nun weiter wie oben wirkt. Von besonderem Interesse erschien es, ob nicht vor der Umlagerung ein Product fassbar sei, welches durch substituirende Wir-

[1]) Vor einiger Zeit hat Lossen mitgetheilt, das Benzenyltetrazotsäure sich ganz ähnlich verhält. Ann. der Chem. 263, 103.

[2]) Ein solches Gemisch wird auch erhalten durch Erhitzen von 2.11 g (1 Mol.) Stickstoffäther und 2.26 g (1 Mol.) Benzoësäureanhydrid auf 118° (im Eisessigdampf).

kung des Benzoësäureanhydrids oder durch eine Addition desselben entstehe. Wie die folgenden Versuche zeigen, hat ein solches nicht isolirt werden können.

Erhitzt man 1 g (1 Mol.) Stickstoffbenzyläther mit 1.2 g (1.12 Mol.) Benzoësäureanhydrid $3^1/_2$ Stunden in Chloroformdampf (61°), löst das entstandene Product in wenig Aether und versetzt mit Petroläther, so fällt zunächst ein Oel aus, welches durch Verreiben mit Aether-Petroläther fest wird und sich als unveränderten Stickstoffäther ausweist. Aus der Lösung können durch Eindunsten und geeignete Behandlung mit Petroläther grosse Mengen von unverändertem Stickstoffäther abgeschieden werden. Schliesslich resultirt aber eine Fällung von reinem Benzyldibenzamid vom Schmp. 107—108°.

Hieraus ergiebt sich, dass bereits Umlagerung eines geringen Theiles Stickstoffäther eintritt, während er in grösserer Menge noch unverändert ist. Eine völlige Trennung des entstehenden Gemisches kann auch vermittelst Chlorwasserstoff ausgeführt werden. Aus der ätherischen Lösung wird durch Salzsäuregas das Chlorhydrat des Stickstoffäthers gefällt, während die Lösung beim Eindunsten reines Benzyldibenzamid liefert. Zum Nachweis eines Anlagerungsproductes habe ich noch Stickstoffbenzyläther mit der molecularen Menge Benzoësäureanhydrid und Aether bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht; dabei ist auffällig, dass Stickstoffäther, welcher in einer zur Lösung ungenügenden Menge Aether suspendirt ist, durch Zusatz von Benzoësäureanhydrid in Lösung geht. Beim Eindunsten der Lösung, welche 12 Stunden gestanden hatte, krystallisirt getrennt zunächst der Stickstoffäther, sodann Benzoësäureanhydrid aus. Falls also ein Anlagerungsproduct entstand, kann dasselbe ausserordentlich leicht wieder in seine Componenten gespalten werden.

Die Wirkungsweise von Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid ist nach Vorstehendem eine bemerkenswerth verschiedene. Während Benzoylchlorid bei niedrigen und mittleren Temperaturen eine einfache Umlagerung selbst sehr grosser Mengen Stickstoffäther in Benzylbenzamid bewerkstelligt, beim Sieden ohne Lösungsmittel aber dieses weiterhin benzoylirt und in Benzyldibenzamid verwandelt, wirkt Benzoësäureanhydrid bei niederen Temperaturen auf Stickstoffäther anscheinend nicht ein, bei höheren von 120—180° aber bildet sich sofort Benzyldibenzamid, welches bei Siedetemperatur des Gemisches in Benzylbenzamid übergeht. Da durch Benzoësäureanhydrid Benzoyl zunächst in das Umlagerungsproduct übergeführt wird, ist hier bei mässiger Temperatur die Menge des umzulagernden Stickstoffäthers relativ begrenzt.

Einwirkung von Acetylchlorid.

Bei Ausschluss von Feuchtigkeit wirkt Acetylchlorid dem Benzoylchlorid ganz analog. Eine Lösung von 1 Theil Stickstoffäther in

der fünffachen Menge Benzol giebt auf Zusatz von 1 Theil Acetylchlorid eine geringe krystallinische Fällung von Chlorhydrat des Stickstoffäthers, die nach einiger Zeit wieder in Lösung geht; aus der nach 12stündigem Stehen klaren Flüssigkeit wird durch Eindampfen Benzylbenzamid vom Schmp. 105° erhalten. Nebenproducte treten nicht auf. Bereits 0.0456 g = 4 Tropfen Acetylchlorid bewirken eine vollständige Umlagerung von 1 g Stickstoffäther. Erhitzen von Benzylbenzamid mit überschüssigem Acetylchlorid (15 g) im Rohr auf 100° liess die Substanz unverändert.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Mit Essigsäureanhydrid erfolgt die Umlagerung des Stickstoffäthers weit leichter als mit Benzoësäureanhydrid. Zunächst wurde selbst bei gewöhnlicher Temperatur als Umlagerungsproduct nur Benzylbenzamid beobachtet. Gefrierversuche deuteten jedoch darauf hin, dass nebenher Acetylverbindung entsteht. In Eisessiglösung zeigt, wie die unten mitgetheilten Versuche darthun, Essigsäureanhydrid das normale Moleculargewicht, ebenso der weiterhin zugefügte Stickstoffäther. Eine Vereinigung tritt hiernach zunächst nicht ein. Fände beim nachfolgenden Erwärmen nur einfache Umlagerung des Stickstoffäthers statt, so würde dieses den Gefrierpunkt der Eisessiglösung nicht beeinflussen. In Wirklichkeit wird aber derselbe erhöht, ein Zeichen, dass die Menge des Essigsäureanhydrids sich dabei vermindert. Die bei der Acetylirung nothwendig gebildete Essigsäure macht sich nur als geringe Concentrationsänderung bemerkbar.

Gewicht des Eisessigs	Gewicht der Substanz	Erniedrigung	Moleculargewicht beobachtet	Moleculargewicht berechnet
20.91 g	0.5750 g	0.930°	115	102
—	1.4643 g	2.270°	120	—
	Essigsäureanhydrid			
Der Lösung hinzugefügt:				
—	0.3880 g	0.300°	225	211
—	1.0235 g	0.749°	238	—
	Stickstoffäther.			

Nach 1stündigem Erhitzen auf 46° tritt Erhöhung um 0.304° ein, welche sich nach ½ stündigem Erhitzen auf 118° nicht ändert, woraus sich die Bildung von 0.46 g Acetbenzylbenzamid berechnen würde.

Damit in Uebereinstimmung fand ich, dass bei allen Temperaturen ausser dem Umlagerungsproduct eine, ölige Acetylverbindung entsteht, welche sich jedoch auch bei grösserem Ueberschuss des Essigsäureanhydrids nicht ausschliesslich bildet. Bei Anwendung von ¼—½ Mol. Anhydrid auf 1 Mol. Stickstoffäther blieb ein Theil des letzteren unverändert. Moleculare Mengen führten aber zur völligen Umlagerung.

In nahe zum Sieden erhitztem Essigsäureanhydrid tritt die Umlagerung unter starkem Aufkochen momentan ein, beim Erhitzen im Dampf niedrig siedender Flüssigkeiten, z. B. Chloroform, erfolgt erst nach einiger Zeit (hier 12 Minuten) Aufsieden und damit völlige Umlagerung. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Umlagerung, wenn moleculare Mengen verwandt wurden, ohne merkliche Erwärmung innerhalb eines Tages unter Abscheidung von Benzylbenzamid. Schüttelt man das zunächst erhaltene Reactionsproduct mit Sodalösung und Aether, so hinterlässt dieser ein früher oder später Krystalle absetzendes Oel, welches durch wiederholtes Verreiben mit Petroläther in einen Rückstand von krystallinischem Benzylbenzamid und eine beim Abdunsten des Aethers hinterbleibende ölige Acetylverbindung getrennt werden kann. Die letztere entwickelt auf Zusatz einer Lösung von Natrium in Alkohol sofort den Geruch des Essigäthers unter Bildung von Benzylbenzamid, welches auf Zusatz von Wasser durch Aether extrahirt wird. Die offenbar vorliegende Acetverbindung wurde nicht in ganz analysenreinem Zustand erhalten, doch unterliegt es keinem Zweifel, dass dieselbe analog dem Benzyldibenzamid zusammengesetzt ist und Acetylbenzylbenzamid, $C_6H_5CO.N.C_7H_7$ ($COCH_3$) darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$.

Procente: C 75.89, H 5.93.

Gef. » » 74.68, » 5.83.

Bei etwas längerem Erhitzen auf hohe Temperatur giebt auch die Acetverbindung einen blauen Farbstoff.

Versuche, vor erfolgter Umsetzung ein Acetylproduct zu fassen, führten auch hier nicht zu einem sicher positiven Ergebniss. Aus einer Lösung von Stickstoffäther in der gleichen Menge Essigsäureanhydrid, welche durch kurzes Erwärmen im Chloroformdampf erhalten wurde, scheidet sich beim Abkühlen alsbald Stickstoffäther in den charakteristischen verfilzten Nadeln ab. Wird etwas länger erhitzt, so zeigt sich diese Abscheidung beim Abkühlen nicht mehr; trotzdem wird bei weiterem Verarbeiten in obiger Weise fast aller Stickstoffäther unverändert wiedergewonnen. Also ist auch hier ein etwa zunächst entstehendes Additionsproduct sehr leicht wieder in seine Bestandtheile zu zerlegen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid.

Analog dem Acetyl- und Benzoylchlorid vermögen auch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid relativ grosse Mengen des Stickstoffäthers in Benzylbenzamid umzulagern. Phosphorpentachlorid reagirt auf den Stickstoffäther mit grosser Heftigkeit. Löst man

denselben in der 35 fachen Menge Benzol, fügt allmählich die gleiche Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid hinzu, erhitzt kurze Zeit, schüttelt das Ganze mit Sodalösung und Aether, so hinterlässt dieser beim Eindunsten fast reines Benzylbenzamid. Völlige Umlagerung findet auch noch statt, wenn man nur den zehnten Theil Pentachlorid anwendet.

Relativ geringere Mengen Pentachlorid führten zu einem bei 68° schmelzenden Gemisch von unverändertem Stickstoffäther und Benzylbenzamid.

In gleicher Weise genügen auch geringe Mengen Phosphoroxychlorid, um vollständige Umlagerung zu bewirken.

Einwirkung von Salzsäure, Essigsäure und Beckmann's Mischung.

Salzsäuregas führt den in Benzol gelösten Stickstoffäther in das Chlorhydrat über. Eine Umlagerung findet aber nicht statt, selbst wenn man die Lösung während des Einleitens nahe im Sieden erhält. Wird eine Lösung von N-Aether in der fünffachen Menge Eisessig nach dem Sättigen mit Salzsäuregas im geschlossenen Rohr eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man neben dem Chlorhydrat des unveränderten N-Aethers das Chlorhydrat des β-Benzylhydroxylamins, nicht aber Benzylbenzamid. Eine Wiederholung des Versuchs mit der Beckmann'schen anhydridhaltigen Mischung gab einen festen Rückstand, welcher durch Behandlung mit alkoholischem Kali sich als das normale Umlagerungsproduct, nämlich Benzylbenzamid auswies.

Einwirkung von Alkohol.

Alkohol, welcher z. B. Benzsynaldoxim schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzantialdoxim verwandelt, übt auf den Stickstoff-Benzyläther selbst bei Siedehitze nach vier Stunden keinen Einfluss.

Zusammenfassung.

Bei den oben geschilderten Versuchen fällt besonders auf, dass freie Säuren (Essigsäure, Salzsäure) den Benzyl-Stickstoffäther unverändert lassen, während Säureanhydride und Säurechloride eine Ueberführung in das Amid oder dessen Derivate bewirken.

Weiterhin ist bemerkenswerth, dass die Säurechloride nur Benzylbenzamid, Benzoësäureanhydrid bei mässiger Temperatur ausschliesslich dessen Benzoylverbindung liefern, während Essigsäureanhydrid Benzylbenzamid und dessen Acetverbindung stets gleichzeitig bildet.

Da schon relativ geringe Mengen Säurechlorid genügen, um den Stickstoffäther in seiner ganzen Masse umzulagern und die Reaction bereits bei gewöhnlicher Temperatur zum Abschluss kommt, ist es nicht möglich gewesen, Zwischenproducte zu isoliren. Bezüglich des Verlaufs der Reaction bleibt man deshalb auf Vermuthungen angewiesen.

II

Von Bedeutung erscheint es, dass zwei jedenfalls nahe verwandte Vorgänge: Umlagerung mit Benzoësäure und Essigsäureanhydrid insofern verschieden verlaufen, als bei geeigneter Temperatur, wie bereits erwähnt, im ersten Falle nur die Benzoylverbindung, im zweiten neben dem Acetylderivat immer Benzylbenzamid entsteht. Man könnte sich denken, dass bei Einwirkung des Benzoësäureanhydrids die Einlagerung oder substituirende Wirkung desselben mit der Umlagerung gleichen Schritt halte, während bei Essigsäureanhydrid durch die primäre Reaction andere Moleküle zur Umlagerung angeregt werden. Die durch Reaction eines Theils der Moleküle entstehende Molecularbewegung kann hiernach die übrigen in dem Sinne beeinflussen, dass sie in den stabileren Zustand übergeführt werden. Dass Säurechloride schon in sehr geringem Betrage grosse Mengen Substanz verändern, findet seine Erklärung darin, dass die bei Beginn der Reaction eintretende Steigerung der Molecularbewegung in Folge ihrer Intensität und geigneten Bewegungsform weitere Kreise der Nachbarmoleküle in Mitleidenschaft zieht.

Ob die anfängliche Einwirkung eine substituirende ist oder in einer Anlagerung besteht oder ob die blosse Gegenwart eines geeigneten Agens durch die ihm eigenthümliche Molecularbewegung sofort zu Umlagerungsproducten führt, wird durch die obigen Versuche nicht entschieden.

Bei Annahme primärer Vorgänge würden dieselben z. B. entsprechend den folgenden Formelgleichungen erfolgen können:

I. $C_6H_5C(\hat{N}\overset{\wedge}{OH})\,.\,C_7H_7 + \begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\!>\!O = \begin{matrix}C_6H_5CH\,.\,NC_7H_7\\C_6H_5OC\,.\,O\quad\;\;OCOC_6H_5\end{matrix}$

N-Aether — Benzoësäureanhydrid — hypoth. Zwischenprod.

oder

II. $C_6H_5CH\!-\!\!-\!N(\overset{\diagdown}{O}\overset{\diagup}{\,}).\,C_7H_7 + \begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\!>\!O = \begin{matrix}C_6H_5CH\,.\,NC_7H_7\\C_6H_5OC\,.\,O\quad\;\;OCOC_6H_5\end{matrix}$

N-Aether

Bei Säurechloriden könnte man analog hypothetische primäre Producte formuliren [1]).

Vielleicht ist es aber zweckmässiger, von solchen bis zu ihrem bestimmteren Nachweis abzusehen und anzunehmen, dass nach der Formulirung II für den Stickstoffäther die Bindung zwischen O und N sich leicht löst und katalytisch das labile typische Wasseratom veranlasst werden kann, mit einem Säurerest auszutreten oder nur an den Stickstoff zu wandern.

[1]) vgl. S. 2285.

I. $C_6H_5CO.O.COC_6H_5$ + H, $C_6H_5C(-O-)-N.C_7H_7$ $\Big\}$ = C_6H_5COOH $C(=O)C_6H_5$ / $C_6H_5C(=O).NC_7H_7$

II. $C_6H_5CO.Cl$ + H, $C_6H_5.C(-O-)-N.C_7H_7$ $\Big\}$ = $C_6H_5.CO.Cl$ / H, $C_6H_5C(=O).N.C_7H_7$

Die besprochenen Umlagerungen gehen unter starker Wärmeentwicklung vor sich, deren Betrag näher ermittelt werden soll.

Einwirkung von Benzoylchlorid in ätherischer Lösung.

Dass es zunächst unter Umständen leicht zu einer Addition von Säurechlorid oder zu einer Substitution kommt, scheinen die folgenden Versuche zu beweisen, bei denen neben der Wirkung des Säurechlorids der Einfluss von Wasser sich bethätigt. Schüttelt man das N-Benzylbenzaldoxim mit der 15fachen Menge Aether und fügt die moleculare Menge Benzoylchlorid hinzu, so geht fast Alles in Lösung, jedoch tritt in kurzer Zeit die bereits früher bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel aufgetretetene Abscheidung von Chlorhydrat des N-Benzyläthers auf. Derselbe schmilzt bei 147° unter Aufschäumen und giebt mit Sodalösung und Aether behandelt unveränderten N-Aether zurück. Giesst man aber von der ersten Abscheidung ab, setzt Petroläther zu und lässt den Aether an der Luft verdunsten, so fällt weiteres Chlorhydrat vom gleichen Schmelzpunkt aus. Zu dessen Entstehung trägt der Wassergehalt der Luft wesentlich bei, da beim Verdunsten des Aethers im trocknen Luftstrom nur eine geringe Fällung auftritt. Trotz der übereinstimmenden Schmelzpunkte ist die an feuchter Luft entstandene Fällung mit salzsaurem N-Benzyläther nicht identisch. Bei Behandlung mit Sodalösung entsteht nicht N-Benzyläther sondern ein Oel, welches bei — 15° nicht fest wurde und welches sich bei weiterer Untersuchung als *α*-Benzoyl-*β*-benzylhydroxylamin, $\begin{matrix} H.N.C_7H_7 \\ O.COC_6H_5 \end{matrix}$, ausgewiesen hat. In demselben liegt das erste Hydroxylaminderivat vor, welches trotz eines substitutionsfähigen Wasserstoffs am Stickstoff (*β*-Stellung) den Säurerest in der Hydroxylgruppe (*α*-Stellung) enthält.

Moleculargewichtsbestimmung in Benzollösung. Gefriermethode.
Berechnet 227; gefunden 216, 220.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N$.
Procente: C 74.01, H 5.73.
Gef. » » 74.75, 74.77, » 5,82, 5.56.

Beim Uebergiessen des Oels mit einer Lösung von Natrium in Alkohol tritt der Geruch von Benzoësäureäther auf und aus der wässrigen Lösung kann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Benzoësäure extrahirt werden. Aus der alkalischen Flüssigkeit geht im Wasserdampfstrom β-Benzylhydroxylamin über, welches als Chlorhydrat, wie durch die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung in der Kälte zu reduciren und mit Benzaldehyd den N-Benzyläther zu bilden, charakterisirt worden ist. Zu analogen Resultaten führt die Behandhandlung mit Salzsäure. Beim Uebergiessen des Oels mit concentrirter Salzsäure bildet sich zunächst das feste Chlorhydrat der unveränderten Verbindung. Nachdem einige Stunden auf 130—140° erhitzt worden ist, scheidet sich beim Erkalten reichlich Benzoësäure aus. Nach Entfernung derselben mit Aether liefert die salzsaure Lösung beim Abdunsten das Chlorhydrat des β-Benzylhydroxylamins. Der beobachtete Geruch nach Benzaldehyd dürfte einer Verunreinigung des Oels mit N-Benzylbenzaldoxim von der Herstellung aus zuzuschreiben sein. Durch diese Spaltungsversuche ist das ölige Product als ein Benzoyl-β-benzylhydroxylamin erkannt. Dass die Benzoylgruppe in der α-Stellung sich befindet, geht aus Folgendem hervor.

Benzoylderivat des Reactionsproductes.

Erhitzt man das Oel mit Benzoylchlorid bis zum Sieden, so entweicht reichlich Salzsäure und nach dem Schütteln mit Sodalösung und Aether kann aus letzterem durch Zusatz von Petroläther ein in tafelförmigen Gebilden krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 96—97° erhalten werden, welcher, nach den früher ausgeführten und in einer folgenden Abhandlung zu beschreibenden Versuchen mit Salicylaldoxim, sich als identisch mit Dibenzoyl-β-benzylhydroxylamin erwies:

$$C_6H_5CO.N.CH_2C_6H_5\ ^{1})$$
$$O.COC_6H_5.$$

Uebergiesst man diese Substanz mit einer Lösung von Natrium in Alkohol, so tritt sofort Geruch nach Aethylbenzoat wie bei obigem Oel auf. Durch Zusatz von Wasser entsteht eine klare Lösung, welche an Aether etwas Aethylbenzoat und Harz abgiebt, beim Einleiten von Kohlensäure aber eine krystallinische Fällung liefert, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol in schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 106° erhalten wird. Diese Substanz stimmt mit dem

---

[1]) Die Substanz würde nach Lossen (diese Berichte 25, 31) als Benzyldibenzhydroxamsäure, nach Werner (ebenda) als Benzylbenzhydroxamsäurebenzoylester zu bezeichnen sein. Grösserer Einfachheit halber sind in dieser Abhandlung die empirischen vom β-Benzylhydroxylamin abgeleiteten Namen verwendet.

noch näher zu beschreibenden β-Benzoyl-β-benzylhydroxylamin überein und ist mit der obigen öligen Verbindung isomer. Dass bei der Verseifung der letzteren und der Dibenzoylverbindung Benzoyl aus der α-Stellung abgespalten wird, ergiebt sich sowohl aus der erwähnten Isomerie als auch daraus, dass das feste Monobenzoylproduct in Natronlauge löslich ist und daraus wie ein normales Oxim durch Kohlensäure gefällt wird. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung blutroth.

Einwirkung von Acetylchlorid in ätherischer Lösung.

In ganz analoger Weise, wie Benzoylchlorid, wirkt Acetylchlorid auf den N-Benzyläther. Auch hier tritt auf Zumischen des Chlorids zu einer ätherischen Lösung desselben das Chlorhydrat des unveränderten N-Aethers auf. Auf Zusatz von Petroläther und Abdunsten an der Luft entsteht eine reichliche Abscheidung eines Chlorhydrats, welches bei 105—110° schmilzt. Sodalösung macht daraus ein leichtflüssiges Oel frei, welches als α-Acetyl-β-benzylhydroxylamin, $\mathrm{H.N.C_7H_7}$ / $\mathrm{OCOCH_3}$, zu betrachten ist[1]).

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}O_2N$.

Procente: C 65.45, H 6.67.

Gef. » » 65.53, 65.48, » 6.64, 6.51.

Natrium in Alkohol entwickelt aus dem Oel Essigäther und durch Kochen mit Acetylchlorid entsteht eine neue ölige Substanz, welche als Diacetyl-β-benzylhydroxylamin anzusehen ist:

$$\mathrm{CH_3CO.N.C_7H_7}$$
$$\mathrm{OCOCH_3}$$

Aus diesem entsteht durch Natrium in Alkohol eine in briefcouvertähnlichen Tafeln krystallisirende Substanz, welche bei 124° schmilzt und wie die entsprechende Benzoylverbindung in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid blutroth gefärbt wird. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel:

$$\mathrm{CH_3CO.N.C_7H_7}$$
$$\mathrm{OH}$$

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}O_2N$.

Procente: N 8.48.

Gef. » » 9.00.

Von den Derivaten des β-Benzylhydroxylamins wird in einer folgenden Abhandlung noch weiter die Rede sein.

---

[1]) Es möge daran erinnert werden, dass durch Essigsäureanhydrid ebenfalls eine ölige Acetverbindung entstand, welche sich aber als Acetbenzylbenzamid, $\mathrm{C_6H_5CO.NC_7H_7}$ / $\mathrm{COCH_3}$, auswies.

Schlussbetrachtung.

Die beobachtete Bildung von α-Benzoyl[1])-β-benzylhydroxylamin bei Einwirkung von Benzoylchlorid und Wasser auf den N-Benzyläther erscheint um so bemerkenswerther, als dieser ein beständiges Chlorhydrat liefert und selbst beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure nur relativ schwierig in Benzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin zerfällt. Es darf deshalb wohl nicht angenommen werden, dass Wasser aus Benzoylchlorid Salzsäure frei macht, diese den N-Benzyläther in Benzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin spaltet und auf letzteres sodann ein weiteres Molekül Benzoylchlorid reagirt. Als wahrscheinlicher muss man ansehen, dass zunächst eine Anlagerung von Benzoylchlorid stattfindet und der dadurch gelockerte Molecularcomplex der spaltenden Wirkung des Wassers anheimfällt.

Der Vorgang liesse sich etwa entsprechend den folgenden Gleichungen auffassen:

Ia. $C_6H_5\dot{C}(OH).N\dot{C}_7H_7 + C_6H_5COCl = C_6H_5\dot{C}H(Cl).N\dot{C}_7H_7(OCOC_6H_5)$.

oder

Ib. $C_6H_5.CH(O).NC_7H_7 + C_6H_5COCl = C_6H_5\dot{C}H(Cl).N\dot{C}_7H_7(OCOC_6H_5)$.

II. $C_6H_5\dot{C}H(Cl).N\dot{C}_7H_7(OCOC_6H_5) + H_2O = C_6H_5\ddot{C}H(O) + \dot{N}H(OCOC_6H_5)C_7H_7 + HCl$.

Aus den Versuchen ergiebt sich, dass Benzoyl in die α-Stellung gelangen muss, bevor die hydrolytische Abspaltung von β-Benzylhydroxylamin eintritt, indem sonst das Benzoyl wenigstens zum grossen Theil in die β-Stellung gelangen würde, wie bei freiem β-Benzylhydroxylamin.

Dagegen bleibt dahingestellt, ob auch ohne Mitwirkung des Wassers sich intermediär ein Körper, welcher die Bestandteile des Benzoylchlorids enthält, wirklich bildet.

Vorstehende Untersuchung ist zum grossen Theil bereits in den Jahren 1890 und 1891 im W. Ostwald'schen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt worden, konnte aber aus äusseren Gründen erst jetzt zu einem gewissen Abschluss gebracht werden. Hrn. Dr. Eduard Voit sage ich für die mir seiner Zeit geleistete Unterstützung verbindlichen Dank.

Mit einigen Schülern bin ich jetzt damit beschäftigt, auch andere Stickstoffäther der Aldoxime in analoger Weise zu untersuchen.

Erlangen, den 12. August 1893.

[1]) Gleiche Betrachtungen gelten für die analogen Acetverbindungen.

440. J. A. Jesurun: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Benzoësäuresulfinid (Saccharin).

(Eingegangen am 12. August.)

Eine Veröffentlichung von R. N. Brackett[1]) über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Methylalkohol auf *o*-Benzoësäuresulfinid war die Veranlassung zu dieser Arbeit.

Brackett behauptet, einen Dimethyläther der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}C(OCH_3)_2\\SO_2\end{matrix}>NH$ gefunden zu haben und schliesst daraus, dass ein Dichlorid, $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\SO_2\end{matrix}>NH$, entstanden sein musste, aus welchem der Aether durch Einwirkung von Methylalkohol gebildet wird.

Nach meinen Untersuchungen sind die Angaben Brackett's unrichtig; dieselben beruhen auf sehr flüchtig ausgeführten Versuchen. Ich habe mich daher zunächst mit der Wiederholung der Brackett'schen Arbeit beschäftigt, wobei ich genau nach dessen Vorschriften verfuhr.

Zu diesem Zwecke wurden gleiche Mengen Benzoësäuresulfinid und Phosphorpentachlorid in einem Kolben zwei Stunden lang bei 70—75° C. erhitzt. Dem Reactionsproduct wurde unter starker Abkühlung Methylalkohol tropfenweise zugegeben bis keine Salzsäureentwicklung mehr eintrat. Die krystallinische Ausscheidung wurde von der alkoholischen Lauge getrennt und mit Methylalkohol gekocht. Aus dieser Lösung krystallisirten beim Erkalten Nadeln aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 125 bis 126° C. (uncorr.) schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4<\begin{matrix}C(OCH_3)_2\\SO_2\end{matrix}>NH$.

Procente: C 47.16, H 4.80, N 6.11, S 13.97.

Ber. für $C_6H_4<\begin{matrix}COOCH_3\\SO_2NH_2\end{matrix}$.

Procente: C 44.65, H 4.19, N 6.51, S 14.88.

Gef. » » 44.51, « 4.32, » 6.82, » 14.92, 14.89.

Die bei den Analysen gefundenen Zahlen stimmen nicht mit denjenigen Brackett's überein, welche allerdings auf den Dimethyläther hinweisen (S : 13.87, 13.83 pCt.; N : 5.74 pCt.).

Der von mir gefundene Körper verhält sich analog dem von Fahlberg und List[2]) beschriebenen *o*-Sulfaminbenzoësäureäthyläther, $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\SO_2NH_2\end{matrix}$; er geht durch Kochen mit Aetz- und kohlensauren Alkalilösungen und mit wässrigem Ammoniak glatt in die betreffenden Salze des *o*-Benzoësäuresulfinids über.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 9, 407. [2]) Diese Berichte 20, 1601.

Zur weiteren Identificirung des von mir gefundenen Methyläthers mit demjenigen der *o*-Sulfaminbenzoësäure wurde letzterer durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von *o*-Benzoësäuresulfinid in Methylalkohol dargestellt.

Der auf diese Weise gewonnene Aether krystallisirt in dünnen Säulen, die bei 125—126° C. (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4<\begin{matrix}COOCH_3\\SO_2NH_2\end{matrix}$.

Procente: C 44.65, H 4.19, N 6.51, S 14.88.

Gef. » » 44.40, » 4.27, » 6.78, » 14.65, 14.71.

Brackett's vermeintlicher Dimethyläther und der von mir nach dessen Vorschriften gewonnene Aether besitzen denselben Schmelzpunkt wie der auf andere Weise dargestellte *o*-Sulfaminbenzoësäuremethyläther. Da meine Analysenergebnisse mit den für diesen Aether berechneten Zahlen übereinstimmen, so ist es erwiesen, dass man es hier mit einem und demselben Körper zu thun hat.

Man ersieht hieraus, dass Phosphorpentachlorid unter den gegebenen Bedingungen auf *o*-Benzoësäuresulfinid nicht chlorirend, vielmehr analog wasserfreier Salzsäure in Gegenwart von Alkohol ätherificirend wirkt.

Anders verhält es sich jedoch bei höherer Temperatur. Schon bei 100° C. findet eine Einwirkung statt unter Bildung eines Monochlorids, welches sich mit Alkohol zu einem Aether vom Schmelzpunkte 215—216° C. (uncorr.) umsetzt.

Die Entstehung dieses Aethers gab mir einen weiteren Grund, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Benzoësäuresulfinid eingehend zu studiren.

Ich habe gefunden, dass nicht ein Dichlorid, sondern, dass je nach der Temperatur, bei welcher die Reaction stattfindet, zwei verschiedene, aber isomere Monochloride der empirischen Formel $C_7H_4SO_2NCl$ entstehen. Bei niedriger Temperatur und unter Druck wird das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid, $C_6H_4<\begin{matrix}CN\\SO_2\,Cl\end{matrix}$, gebildet; bei höherer Temperatur unter gewöhnlichem Luftdruck gelangt man zu einem isomeren Chlorid, welchem nach allen seinen Reactionen die Constitutionsformel, $C_6H_4<\begin{matrix}C.Cl\\SO_2\end{matrix}>N$, zuerkannt werden muss. Dieser Körper kann als ein Chlorderivat einer mit dem *o*-Benzoësäuresulfinid (Saccharin) isomeren, hypothetischen Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\SO_2\end{matrix}>N$, angesehen werden, die nach Analogie mit den Pseudoisatin und dem Pseudocarbostyril mit dem Namen »Pseudosaccharin« bezeichnet werden möge.

I. *o*-Cyanbenzolsulfochlorid, $C_6H_4<^{CN}_{SO_2Cl}$.

Dieses Chlorid erhält man durch zweistündiges Erhitzen von 1 Mol. *o*-Benzoësäuresulfinid mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr bei 70—75° C. Beim Oeffnen des Rohres entwich viel Salzsäuregas. Das Reactionsproduct wurde auf Eis gegossen, wodurch sich ein Oel ausschied, das nach einiger Zeit zu einer amorphen Masse erstarrte. Letztere wurde an der Luft getrocknet und mehrmals aus Benzol umkrystallisirt.

Das Chlorid krystallisirt aus Benzol in derben Krystallen, die bei 69—70° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Entstehung des *o*-Cyanbenzolsulfochlorids aus dem *o*-Benzoësäuresulfinid ist so zu erklären, dass analog der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide[1]) ein intermediäres, unbeständiges Imidchlorid sich bildet, welches durch Abspaltung von Salzsäure in ein Nitril übergeht:

$$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH + PCl_5 = C_6H_4<^{CCl:NH}_{SO_2Cl} + POCl_3$$

$$C_6H_4<^{CCl:NH}_{SO_2Cl} = HCl + C_6H_4<^{C:N}_{SO_2Cl}.$$

Analyse: Ber. für $C_6H_4.CN.SO_2Cl$.

Procente: Cl 17.62, S 15.88.

Gef. » » 17.22, » 15.43, 15.70.

Das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid ist ziemlich unbeständig. Durch Kochen mit Wasser entsteht *o*-Cyanbenzolsulfosäure neben Salzsäure. Es gelang mir nicht, die *o*-Cyanbenzolsulfosäure zu isoliren, wohl aber deren Natronsalz. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_4.CN.SO_2ONa + 1\,H_2O$.

Procente: H_2O 8.07, Na 10.31, S 14.35.

Gef. » » 8.35, 8.31, » 10.37, 10.28, » 14.23, 14.31.

Wird das Chlorid dagegen mit wenig Wasser längere Zeit oder unter Druck bei 95—100° C. erhitzt, so wirkt das Wasser in Gegenwart der entstandenen Salzsäure auf die gebildete *o*-Cyanbensolsulfosäure ein und führt dieselbe in die *o*-Benzaminsulfosäure über.

Nach dem Einengen der Lösung erhält man die *o*-Benzaminsulfosäure in Form einer syrupösen Masse, die erst nach längerem Stehen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure erstarrt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser wurden derbe Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten. Die bei 110—120° C. getrocknete Säure schmilzt bei 183—184° C. (uncorr.).

Um diese Säure mit der von Fahlberg und Barge[2]) erhaltenen *o*-Benzaminsulfosäure identificiren zu können, wurden das charakte-

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. 184, 1. [2]) Diese Berichte 22, 760.

ristische Ammon- und das Silbersalz daraus dargestellt. Diese Salze besitzen in der That dieselben Eigenschaften, wie die von Fahlberg und Barge beschriebenen.

Analyse des Ammonsalzes: Ber. für $C_6H_4 . CONH_2 . SO_2ONH_4 + 1\,H_2O$.
Procente: H_2O 7.63, N 11.86, S 13.56.
Gef. » » 7.64, 7.70, » 12.36, 12.17, » 13.33, 13.36.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für $C_6H_4 . CONH_2 . SO_2OAg + 1\,H_2O$.
Procente: H_2O 5.52, Ag 33.13.
Gef. » » 5.58, 5.52, » 33.08, 33.17.

Die *o*-Benzaminsulfosäure wurde endlich nach der von Fahlberg und Barge angegebenen Methode dargestellt, um den Schmelzpunkt meiner Säure controliren zu können.

Die bei 110—120° C. getrocknete Säure schmolz bei 185—186° C. (uncorr.).

Wird das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid mit Wasser bei höherer Temperatur (180°) unter Druck erhitzt, so erleidet die zunächst gebildete *o*-Benzaminsulfosäure weitere Zersetzung und es entsteht schliesslich saures *o*-sulfobenzoësaures Ammon.

Die *o*-Sulfobenzoësäure ist demnach eine stärkere Säure als die Salzsäure. Dies wurde auch durch einen Nebenversuch bestätigt gefunden. Erhitzt man concentrirte Lösungen von *o*-Sulfobenzoësäure und Chlorammonium zusammen auf dem Dampfbade, so entweicht Salzsäure und man erhält beim Erkalten der Lösung die für das saure *o*-sulfobenzoësaure Ammon charakteristischen Krystalle.

Durch Einwirkung von Alkohol auf das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid hoffte ich, den Aether der *o*-Cyanbenzolsulfosäure zu erhalten, der mit dem von Fahlberg und List[1]) dargestellten Saccharinäthyläther, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} > NC_2H_5$, isomer sein würde. Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche blieben erfolglos.

Ebensowenig gelang es mir, einen Imidoäther darzustellen. Die Erfahrungen Pinner's[2]), dass aromatische Cyanide, welche an einem zur Cyangruppe in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatom eine Seitenkette statt Wasserstoff enthalten, keine Imidoäther liefern, finden auch hier Bestätigung.

Erhitzt man die alkoholische Lösung des *o*-Cyanbenzolsulfochlorids im offenen Kolben oder unter Druck, so bildet sich stets *o*-Benzaminsulfosäure neben Chloräthyl und Diäthyläther:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CN \\ SO_2Cl \end{matrix} + 3\,C_2H_5OH = C_6H_4 < \begin{matrix} CONH_2 \\ SO_2OH \end{matrix} + C_2H_5Cl + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O.$$

Auch durch Einwirkung von Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung auf das Chlorid konnte kein Aether erhalten werden. Es

[1]) Diese Berichte 20, 1598.
[2]) Pinner, die Imidoäther und ihre Derivate, 1892.

war anzunehmen, dass sich bei dieser Reaction der Cyanbenzolsulfosäureäther nach folgender Gleichung bilden würde.:

$$C_6H_4<^{CN}_{SO_2Cl} + C_2H_5ONa = NaCl + C_6H_4<^{CN}_{SO_2OC_2H_5}.$$

Die Reaction verläuft aber so, dass *o*-cyanbenzolsulfosaures Natron neben Aethylchlorid gebildet wird:

$$C_6H_4<^{CN}_{SO_2Cl} + C_2H_5ONa = C_6H_4<^{CN}_{SO_2ONa} + C_2H_5Cl.$$

Das *o*-cyanbenzolsulfosaure Natron krystallisirt aus Wasser in Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_4.CN.SO_2ONa + 1H_2O$.

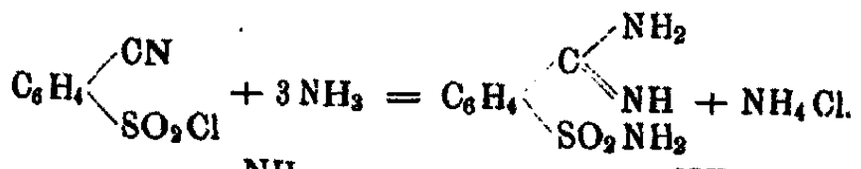
Procente: H_2O 8.07, Na 10.31, S 14.35.

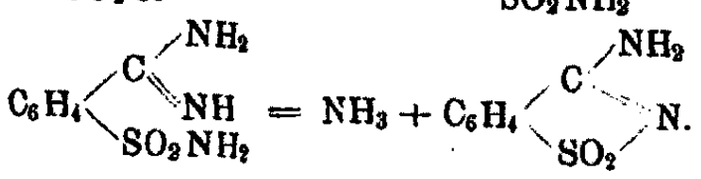
Gef. » » 8.07, 7.97, » 10.32, 10.38, » 14.17, 14.29.

Zur weiteren Charakterisirung des *o*-Cyanbenzolsulfochlorids wurde das Amid dargestellt. Hierbei ergab sich, dass, je nachdem man Ammoniak in berechneter Menge oder in Ueberschuss auf das Chlorid einwirken lässt, zwei verschiedene, aber isomere Amide entstehen. Im ersteren Falle entsteht das *o*-Cyanbenzolsulfamid, $C_6H_4<^{CN}_{SO_2NH_2}$:

$$C_6H_4<^{CN}_{SO_2Cl} + 2NH_3 = C_6H_4<^{CN}_{SO_2NH_2} + NH_4Cl.$$

Bei Anwendung von überschüssigem Ammoniak erhält man einen mit dem *o*-Cyanbenzolsulfamid isomeren Körper, der, wie spätere Versuche zeigen werden, mit dem aus dem Pseudosaccharinchlorid durch Behandlung mit Ammoniak entstehenden Pseudosaccharinamid identisch ist. — Es bildet sich zunächst das *o*-Benzamidinsulfamid, welches durch Condensation unter Abspaltung von Ammoniak in das Pseudosaccharinamid übergeht:





o-Cyanbenzolsulfamid, $C_6H_4<^{CN}_{SO_2NH_2}$.

Die Darstellung dieses Amids gelingt nur durch Behandlung des *o*-Cyanbenzolsulfochlorids mit der berechneten Menge Ammoniak. Zu diesem Zwecke sättigt man trockenes Benzol mit Ammoniakgas und stellt den Ammoniakgehalt durch Titration fest. Andererseits löst man eine abgewogene Menge des Chlorids in Benzol, fügt soviel von

dem ammoniakhaltigen Benzol hinzu, dass das Verhältniss von 1 Mol. Chlorid zu 2 Mol. Ammoniak erreicht wird und schüttelt die Mischung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs. Die krystallinische Ausscheidung enthält das Amid neben Chlorammonium, welches durch Behandlung mit wenig Wasser entfernt wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man das Amid in Blättchen, die bei 260° C. noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4 . CN . SO_2NH_2$.

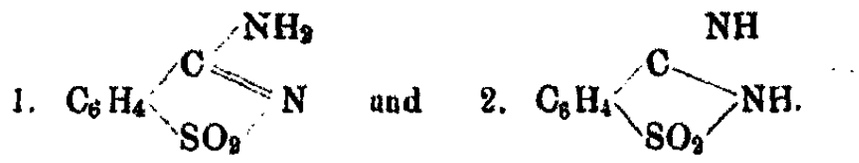
Procente: C 46.15, H 3.30, N 15.38, S 17.58.

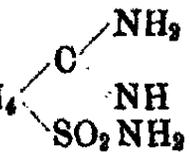
Gef. » » 46.00, » 3.41, » 15.90, » 17.49, 17.40.

Das *o*-Cyanbenzolsulfamid ist fast unlöslich in Benzol; in kaltem Wasser und absolutem Alkohol ist es ziemlich, in heissem Alkohol sehr leicht löslich.

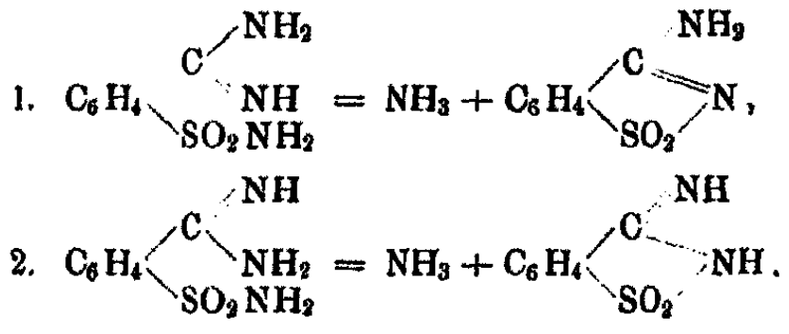
Uebergiesst man das *o*-Cyanbenzolsulfamid mit wässrigem Ammoniak, so tritt bald eine vollständige Lösung ein. Beim Erhitzen der Flüssigkeit scheidet sich ein in Wasser sehr schwer löslicher Körper aus, der nach seiner Krystallisation und seinen Eigenschaften mit dem Pseudosaccharinamid identisch ist. Diese Reaction erklärt auch die Entstehung von Pseudosaccharinamid bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf *o*-Cyanbenzolsulfochlorid.

Betrachtet man letzteren Vorgang genauer, so wird man finden, dass zwei mit dem *o*-Cyanbenzolsulfamid isomere Körper möglich sind:



Beide Verbindungen kann man sich durch Condensation des intermediären Productes, des *o*-Benzamidinsulfamids, 

entstanden denken, je nachdem das Ammoniakmolekül aus der Sulfamid- und der Imidgruppe oder aus der Sulfamid- und der Amidgruppe abgespalten wird:



Es ist mir gelungen, den ersten Körper zu isoliren und seine Identität mit dem aus Pseudosaccharinchlorid entstehenden Amid fest-

zustellen. Die andere Verbindung, $C_6H_4 \begin{cases} C{=}NH \\ SO_2 \end{cases} NH$, scheint unbeständig zu sein und schon durch Kochen mit Wasser in *o*-Benzoësäuresulfinid überzugehen.

Es war nun interessant, zu ergründen, ob diese beiden Reactionen wirklich neben einander verlaufen.

Zu diesem Zwecke wurde das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid mit einem substituirten Ammoniak, dem Anilin, bei 150° C. unter Druck erhitzt. Das Reactionsproduct wurde von dem überschüssigen Anilin befreit und nach dem Trocknen mit Benzol erhitzt. Ein Theil des Productes wurde vom Benzol aufgenommen und krystallisirte daraus in gelben Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 187—189° C. (uncorr.) schmolzen.

Nach den Analysen besitzt diese Verbindung die empirische Formel $C_{19}H_{14}SO_2N_2$.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}SO_2N_2$.

Procente:	C 68.26,	H 4.19,	N 8.38,	S 9.58.
Gef. »	» 68.28,	» 4.34,	» 8.43, 8.76,	» 9.59, 9.47.

Der in Benzol unlösliche Rückstand wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt; es wurden kleine Tafeln erhalten, die bei 315° noch nicht schmolzen.

Diesem Körper kommt nach den Analysenergebnissen die empirische Formel $C_{13}H_{10}SO_2N_2$ zu.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}SO_2N_2$.

Procente:	C 60.47,	H 3.88,	N 10.85,	S 12.40.
Gef. »	» 60.35,	» 3.92,	» 11.29,	» 12.43, 12.36.

Während für die Formel $C_{19}H_{14}SO_2N_2$ in diesem Falle nur eine Constitutionsformel, $C_6H_4 \begin{cases} C(NC_6H_5) \\ SO_2 \end{cases} NC_6H_5$, möglich ist, können dem Körper von der Formel $C_{13}H_{10}SO_2N_2$ zweierlei Constitutionsformeln zugesprochen werden:

1. $C_6H_4 < \begin{matrix} CN \\ SO_2NHC_6H_5 \end{matrix}$ und 2. $C_6H_4 \begin{cases} C(NHC_6H_5) \\ SO_2 \end{cases} N$.

Ich versuchte, diese beiden Körper auf anderem Wege darzustellen, um die Identität der oben erhaltenen Verbindung mit dem einen oder dem anderen feststellen zu können.

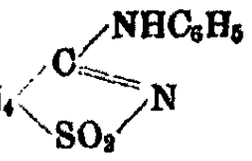
Das *o*-Cyanbenzolsulfanilid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CN \\ SO_2NHC_6H_5 \end{matrix}$, konnte analog dem o-Cyanbenzolsulfamid durch Einwirkung der berech-

neten Menge Anilin auf das Chlorid erhalten werden. Das *o*-Cyanbenzolsulfamid ist in Benzol leicht löslich; seine Löslichkeit in Wasser ist sehr gering (1 : 3333 bei 17½ C., 1 : 2700 bei 100° C.), in Alkohol bedeutend grösser. Aus Benzol umkrystallisirt erhält man kleine Prismen, die bei 150—152° C. (uncorr.) schmelzen.

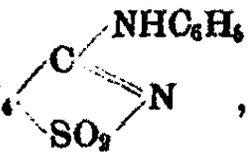
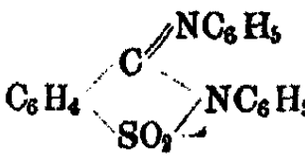
Analyse: Ber. für $C_6H_4.CN.SO_2NHC_6H_5$:

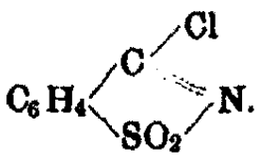
Procente: C 60.47, H 3.88, N 10.85, S 12.40.

Gef. » » 60.33, » 4.13, » 11.06, » 12.24, 12.23.

Den anderen Körper von der Constitution  erhält man leicht aus dem Pseudosaccharinchlorid durch Behandlung mit Anilin. Dieses Anilid wird bei den Derivaten des Pseudosaccharins besprochen werden.

Der bei der Einwirkung von Anilin auf *o*-Cyanbenzolsulfochlorid unter Druck erhaltene Körper der Formel $C_{13}H_{10}N_2SO_2$ ist in Benzol unlöslich und besitzt keinen Schmelzpunkt, während das *o*-Cyanbenzolsulfanilid in Benzol leicht löslich ist und bei 150—152° C. schmilzt. Demnach ist die Formel $C_6H_4{<}^{CN}_{SO_2NHC_6H_5}$ für den fraglichen Körper zu verwerfen. Derselbe muss also das Anilid des Pseudosaccharins sein. In der That bestätigt sich diese Behauptung durch seine gleichen Eigenschaften mit denjenigen des Pseudosaccharinanilids.

Nachdem die bei der Einwirkung von Anilin auf *o*-Cyanbenzolsulfochlorid unter Druck entstehenden Körper ihrer Constitution nach bestimmt sind, ist es nicht schwer, den Verlauf der Reaction zu erklären. Es werden zunächst durch die verschiedene Anlagerung des Anilinmoleküls intermediär zwei verschiedene, isomere, substituirte o-Benzamidinsulfanilide gebildet. Aus dem einen entsteht durch Abspaltung von Anilin das Pseudosaccharinanilid,  , während das andere durch Austritt von Ammoniak den Körper  , den Anilsaccharinphenyläther, liefert.

II. Pseudosaccharinchlorid,  .

Dieses mit dem *o*-Cyanbenzolsulfochlorid isomere Chlorid wird durch Erhitzen von 1 Mol. *o*-Benzoësäuresulfinid mit 2 Mol. Phosphor-

pentachlorid bei 180° C. unter gewöhnlichem Luftdruck gewonnen. Nach etwa zwei Stunden ist die Reaction vollendet und man erhält eine klare, dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt. Die noch flüssige Masse wird auf Eis gegossen; es entsteht ein teigartiger, klebriger Körper, der nach längerem Stehen erstarrt. Das Product wird an der Luft getrocknet und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Das Pseudosaccharinchlorid krystallisirt aus Benzol in kleinen Nadeln, die bei 143—145° (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4C.Cl.SO_2N$.

Procente: Cl 17.62, S 15.88.

Gef. » » 16.77, » 15.55.

Die bei den Analysen gefundenen Zahlen stimmen nicht genau mit den berechneten überein. Dies hat darin seinen Grund, dass das Chlorid sehr unbeständig ist; schon geringe Spuren von Feuchtigkeit geben zu Zersetzung Veranlassung unter Bildung von *o*-Benzoësäuresulfinid.

Man kann den Vorgang bei der Bildung des Pseudosaccharins so deuten, dass zunächst ein unbeständiges Dichlorid $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\SO_2\end{matrix}>NH\right)$ gebildet wird, welches sofort unter Abspaltung von Salzsäure in das Monochlorid übergeht.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH + PCl_5 = C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\SO_2\end{matrix}>NH + POCl_3.$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\SO_2\end{matrix}>NH = HCl + C_6H_4<\begin{matrix}CCl\\SO_2\end{matrix}>N.$$

Die folgenden Versuche rechtfertigen die von mir für dieses Chlorid aufgestellte Formel.

Es ist mir gelungen, aus dem Pseudosaccharinchlorid eine Anzahl von Derivaten des Pseudosaccharins darzustellen. Das Pseudosaccharin selbst scheint nicht existenzfähig zu sein; bei allen Versuchen, wo dasselbe hätte erwartet werden müssen, bildet sich stets die isomere Verbindung, das *o*-Benzoësäuresulfinid. Selbst bei Einwirkung von kaltem Wasser auf das Pseudosaccharinchlorid entsteht bald das Saccharin. Auch durch Behandlung des Chlorids mit kohlensauren und Aetzalkalilösungen gelangt man schon in der Kälte zu den entsprechenden Salzen des *o*-Benzoësäuresulfinids.

Pseudosaccharinäthyläther, $C_6H_4<\begin{matrix}C(OC_2H_5)\\SO_2\end{matrix}>N$, entsteht beim Kochen von Pseudosaccharinchlorid mit absolutem Alkohol. Aus der Lösung krystallisirt der Aether in flachen Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 217—218° C. (uncorr.) schmelzen.

Dieser Aether ist mit dem von Fahlberg und List[1]) beschriebenen Saccharinäthyläther, $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NC_2H_5$, isomer.

Analyse: Ber. für $C_6H_4<^{C(OC_2H_5)}_{SO_2}>N$.

Procente: C 51.18, H 4.27, N 6.64, S 15.17.
Gef. » » 50.97, » 4.46, » 7.30, » 15.06, 15.00.

Der Pseudosaccharinäthyläther ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser; er krystallisirt daraus in Blättchen. In absolutem Alkohol von $17^1/_2{}^0$ C ist der Aether schwer (1 : 625), in siedendem Alkohol bedeutend leichter löslich (1 : 68).

Durch Kochen mit Wasser erleidet der Aether keine Zersetzung; wird er dagegen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 150° C erhitzt, so zerfällt er unter Abspaltung von Alkohol und Bildung von *o*-Benzoësäuresulfinid neben *o*-Sulfaminbenzoësäure:

$$C_6H_4<^{C(OC_2H_5)}_{SO_2}>N + H_2O = C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH + C_2H_5OH$$

$$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH + H_2O = C_6H_4<^{COOH}_{SO_2NH_2}>.$$

Steigert man die Temperatur von 150° C auf 280—300° C, so wird die zunächst gebildete *o*-Sulfaminbenzoësäure in saures *o*-sulfobenzoësaures Ammon übergeführt:

$$C_6H_4<^{COOH}_{SO_2NH_2} + H_2O = C_6H_4<^{COOH}_{SO_3ONH_4}.$$

Auch bei anderen Reactionen verhält sich der Aether dem Pseudosaccharinchlorid analog. Durch Erhitzen des Aethers mit kohlensauren Alkalilösungen erhält man Alkohol und das betreffende Salz des o-Benzoësäuresulfinids; beim Kochen mit Kalilauge entsteht zunächst o-Benzoësäuresulfinidkalium, welches durch weiteres Erhitzen o-sulfaminbenzoësaures Kalium liefert.

Lässt man alkoholisches Ammoniak auf den Pseudosaccharinäthyläther einwirken, so wird die Oxäthylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt; es entsteht das Pseudosaccharinamid, welches später besprochen werden wird.

Analyse: Ber. für $C_6H_4C.NH_2SO_2N$.

Procente: S 17.58, N 15.38.
Gef. » » 17.47, 17.43, » 15.66.

Pseudosaccharin-Methyläther, $C_6H_4<^{C(OCH_3)}_{SO_2}>N$.

Diesen mit dem von Brackett[2]) dargestellten *o*-Benzoësäuresulfinid-

[1]) Diese Berichte 20, 1598. [2]) Ann. Chem. Journ. 9, S. 406.

methyläther, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NCH_3$, isomeren Aether erhält man durch Kochen von Pseudosaccharinchlorid mit Methylalkohol. Der Pseudosaccharin-Methyläther krystallisirt aus Methylalkohol in Säulen, die bei 182—183° C (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4C(OCH_3).SO_2N$.

Procente: C 48.73, H 3.55, N 7.11, S 16.24,

Gef. » » 48.53, 48.69, » 3.71, 3.65, » 7.55, » 16.07, 16.16.

Pseudosaccharinamid, $C_6H_4<\begin{matrix}C(NH_2)\\N\\SO_2\end{matrix}>$.

Das Pseudosaccharinamid, welches mit dem *o*-Cyanbenzolsulfamid, $C_6H_4<\begin{matrix}CN\\SO_2NH_2\end{matrix}$, isomer ist, gewinnt man am einfachsten durch Behandlung von Pseudosaccharinchlorid mit kohlensaurem Ammoniak oder durch Erhitzen einer Lösung des Chlorids in Benzol mit der berechneten Menge Ammoniak.

Wie schon früher erwähnt, entsteht das Pseudosaccharinamid ferner aus *o*-Cyanbenzolsulfamid und wässrigem Ammoniak, aus *o*-Cyanbenzolsulfochlorid und überschüssigem Ammoniak und aus Pseudosaccharinäthyläther und alkoholischem Ammoniak.

Das Pseudosaccharinamid ist fast unlöslich in kaltem und sehr schwer löslich in siedendem Wasser; hieraus krystallisirt das Amid in Nadeln und kleinen derben Krystallen, die bei 300° C noch nicht schmelzen. In kaltem und heissem Alkohol ist die Löslichkeit ziemlich gleich. Die für das Pseudosaccharinamid ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

für Wasser von 17½° C: 1 : 1560, von 100° C: 1 : 75.
für absol. Alkohol von 17½° C: 1 : 190, von 78° C: 1 : 125.

Analyse: Ber. für $C_6H_4CNH_2.SO_2N$.

Procente: C 46.15, H 3.30, N 15.38, S 17.58.

Gef. » » 45.93, » 3.42, » 15.79, » 17.40, 17.40.

Das Pseudosaccharinanilid, $C_6H_4<\begin{matrix}CNHC_6H_5\\N\\SO_2\end{matrix}>$, gewinnt man durch Erhitzen von 1 Mol. Pseudosaccharinchlorid mit 2 Mol. Anilin unter Druck bei 170—180° C:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CCl\\N\\SO_2\end{matrix}> + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CNHC_6H_5\\N\\SO_2\end{matrix}> + C_6H_5NH_2.HCl.$$

Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man kleine Tafeln, die bei 300° C noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4CNHC_6H_5 . SO_2N$.

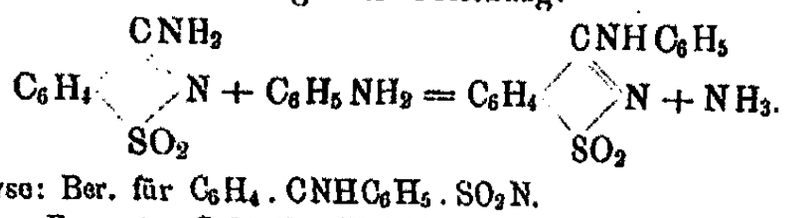
Procente: C 60.47, H 3.88, N 10.85, S 12.40.

Gef. » » 60.37, » 3.98, » 11.10, » 12.26, 12.26.

Das mit dem *o*-Cyanbenzolsulfanilid isomere Pseudosaccharinanilid ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich; in kaltem Alkohol ist es sehr schwer, in heissem leichter löslich. Schon durch ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol unterscheiden sich die beiden isomeren Anilide merklich:

	Wasser von		Absol. Alkohol von	
	$17^1/_2{}^0$ C.	100° C.	$17^1/_2{}^0$ C.	78° C.
Pseudosaccharinanilid:	1 : 20000,	1 : 12000,	1 : 1000,	1 : 225.
o-Cyanbenzolsulfanilid:	1 : 3300,	1 : 2700,	1 : 55,	1 : 7.

Auch auf anderem Wege gelangt man zu dem Pseudosaccharinanilid. Erhitzt man Pseudosaccharinamid mit Anilin bei 200° C. unter Druck, so entsteht das Anilid unter Abspaltung von Ammoniak. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Ammoniak. — Die Reaction vollzieht sich offenbar nach folgender Gleichung:



Analyse: Ber. für $C_6H_4 . CNHC_6H_5 . SO_2N$.

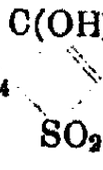
Procente: C 60.47, H 3.88, N 10.85, S 12.40.

Gef. » » 60.42, » 4.05, » 11.31, » 12.30, 12.37.

Wie schon früher erwähnt, bildet sich das Pseudosaccharinanilid auch bei der Einwirkung von überschüssigem Anilin auf *o*-Cyanbenzolsulfochlorid bei 150° C. unter Druck.

o-Chlorbenzonitril, $C_6H_4{<}^{CN}_{Cl}$.

Wird *o*-Benzoësäuresulfinid mit Phosphorpentachlorid über 230° C. erhitzt, so destillirt ein allmählich erstarrendes Oel über. Durch Umkrystallisation aus Alkohol erhält man lange Nadeln, die bei 42 bis 43° C. (uncorr.) schmelzen. Diese Verbindung enthält keinen Schwefel und ist identisch mit dem von Henry [1]) beschriebenen *o*-Chlorbenzonitril.

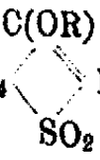
Die Constitution des *o*-Benzoësäuresulfinids wurde schon wiederholt discutirt. Remsen [2]) stellte die beiden Formeln $C_6H_4{<}^{CO}_{SO_2}{>}NH$ und  auf, aber erst durch das Verhalten von Salzsäure

[1]) Diese Berichte 2, 492. [2]) Ann. Chem. Journ. 8, 227.

unter Druck gegen die Saccharinäther der Formel $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NR$, wobei substituirte Amine entstanden, wurde von Fahlberg und und List [1]) der Beweis erbracht, dass im Saccharin eine Imidgruppe vorhanden ist, deren Wasserstoffatom sich durch Metalle und Radicale ersetzen lässt.

Die vorliegende Arbeit stellt die für das *o*-Benzoësäuresulfinid angenommene Formel $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH$ ausser Zweifel.

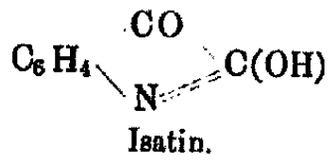
Es ist mir geglückt, die mit den Aethern des *o*-Benzoësäuresulfinids der Formel $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NR$ isomeren Aether der Constitution



darzustellen. Die Ursubstanz dieser Derivate, welche mit dem Namen »Pseudosaccharin« bezeichnet wurde, ist nicht existenzfähig. Es stimmt dies auch mit der allgemein beobachteten Erscheinung überein, dass isomere Körper, welche die Gruppen .C(OH)=N. und .CO.NH. enthalten, nur in einer Form auftreten, während die isomere Verbindung nur in ihren Derivaten bekannt ist.

Während aber bei dem *o*-Benzoësäuresulfinid die Gruppe .CO.NH. die Beständigkeit bedingt, tritt bei dem Isatin und dem Carbostyril die umgekehrte Erscheinung auf, wie es aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

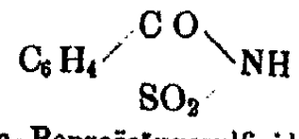
Stabile Form:



Isatin.

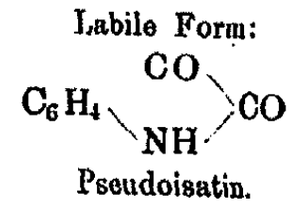


Carbostyril.

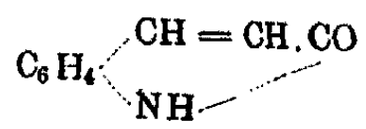


o-Benzoësäuresulfinid (Saccharin).

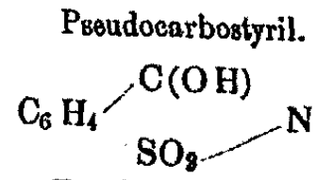
Labile Form:



Pseudoisatin.



Pseudocarbostyril.



Pseudosaccharin.

Salbke-Westerhüsen a. E., im August 1893.

[1]) Diese Berichte 20, 1596.

441. C. Fahlberg: Bemerkungen zu vorstehender Arbeit.

(Eingegangen am 12. August.)

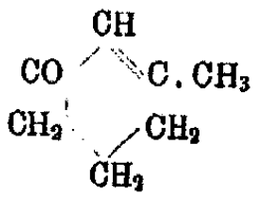
Die vorstehende Arbeit ist hauptsächlich dem Bedürfniss entsprungen, die von mir und List aufgestellte Formel für das Benzoësäuresulfinid und seine Salze auch durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die letzteren sowohl wie das freie Sulfinid zu bestätigen. Die Untersuchungen von Brackett[1]) waren nicht geeignet, nach dieser Richtung hin den Vorgang, wie er sich nun erst herausgestellt hat, klar zu legen, da seine Arbeit grosse Fehler aufweist und eine Richtigstellung derselben bis heute nicht erfolgt ist. Er sagt am Schlusse seiner Untersuchung, dass Mangel an Zeit und Material ihn an der Fortsetzung seiner Untersuchungen verhindert hätten. Da wir im raffinirten Saccharin[2]) ein vorzügliches und reichlich zu beschaffendes Material, von dem ausgegangen werden konnte, kennen gelernt hatten, so unternahm Hr. Jesurun auf meine Veranlassung die verschiedenen Einwirkungs-Producte von Phosphorpentachlorid auf Benzoësäuresulfinid eingehend zu studiren, was an Interessantem viel ergeben hat. Er hat constatirt, dass sich vom Benzoësäuresulfinid zwei neue Isomeren ableiten und zwar die *o*-Cyanbenzolsulfosäure und das Pseudosaccharin, deren Darstellung im freien Zustande ihm noch nicht gelungen ist, wohl aber deren Existenz aus ihren Salzen, Estern, Amiden und Aniliden, die er alle dargestellt und studirt hat, mit grosser Gewissheit gefolgert werden kann. Die Untersuchungen sollen im neuen chemischen Laboratorium hier, nach dessen Fertigstellung, in grösserem Umfange fortgesetzt werden, und ich behalte mir vor, besonders über die näheren Eigenschaften der *o*-Cyanbenzolsulfosäure und des Pseudosaccharins, sowie die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf andere substituirte und homologe Sulfinide als auch die isomeren drei Sulfaminbenzoësäuren weiter ausführlich zu berichten.

Salbke-Westerhüsen a. E., im August 1893.

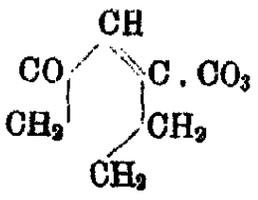
[1]) Amer. Chem Journ. 9, 406. [2]) D. R.-P. 64624.

Berichtigungen:

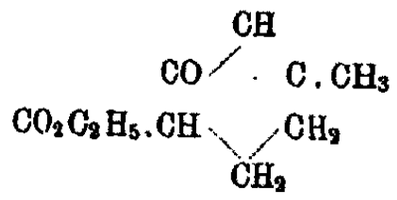
Jahrg. 26, Heft 6, S. 876 lies:



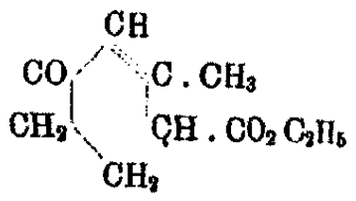
statt:



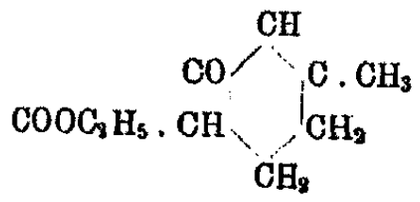
Jahrg. 26, Heft 6, S. 877 lies:



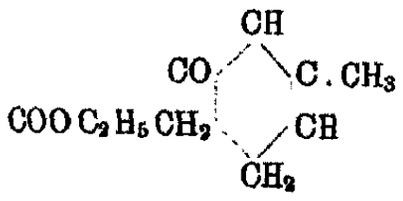
und



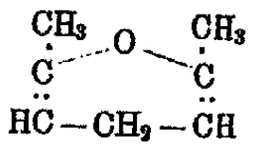
statt:



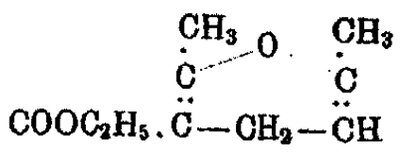
und



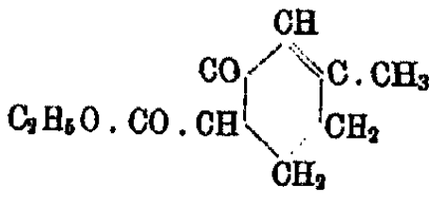
Jahrg. 26, Heft 6, S. 878 lies:



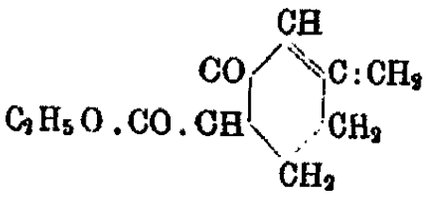
statt:



Jahrg. 26, Heft 6, S. 881 lies:



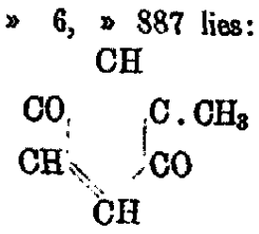
statt:



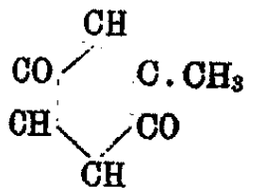
Jahrg. 26, Heft 6, S. 882, letzte Zeile lies: »0.0093« statt: »0.00093«.

» 26, » 6, » 885, Z. 11 v. o. lies: »$C_7H_{10}.NOH$« statt: »$C_7H_{10}.NON$«.

» 26, » 6, » 887 lies:



statt:



Jahrg. 26, Heft 6, S. 888, Z. 12 v. o. lies: »rohen« statt: »rothen«.

» 26, » 10, » 1309, Z. 10 v. u. lies: »Beckenkamp« statt »Reckenkamp«.

» 26, » 11, » 1459, letzte Zeile lies: »Journ. prakt. Chem [2] 46« statt: »[2] 47«.

» 26, » 11, Referate sind statt der Seitenzahlen »569—572« die Zahlen »469—472« zu lesen.

Jahrg. 26, Heft 12, S. 1639, Z. 23 von oben lies: »C 65.93 pCt.« statt: »C 65.59 pCt.«

» 26, » 12, » 1643, » 6 » unten lies: »$acb - abc'$« statt: »2. $abc - abc'$«.

» 26, » 12, » 1644, » 19 » oben lies: »4 resp. 5 und 6« statt: »3 resp. 4 und 5«.

» 26, » 13, Referate S. 547, Z. 16 v. o. sind zwischen die Worte »welches« und »das doppelte Moleculargewicht« die Worte »nach Elbs« einzuschieben.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

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