

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1894.

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 Gesellschaft***

Tome 1

1894

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN. 27/1

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

SIEBENZWANZIGSTER JAHRGANG.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

NW. KARLSTRASSE 11

1894.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

SIEBENUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

BAND I.

Protokoll der Sitzung vom	8. Januar	Seite	1.
» » » »	22. »	»	189.
» » » »	5. Februar	»	297.
» » » »	19. »	»	459.
» » » »	5. März	»	589.
» » » »	19. »	»	747.
» » » »	9. April	»	951.
» » » »	23. »	»	1047.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1894.

Inhaltsangabe zu No. 1.

	Seite		Seite
Sitzung vom 8. Januar 1894	1	Eigenschaften von Chlorecalcium-	
Protocoll der Vorstandssitzung vom		lösungen	67
20. Dezember 1893	5	17. Ladenburg, A., Die Spaltung	
Mittheilungen:		von β -Pipicolin und Tetrahydro-	
1. Hoff, H. van't, Wie die Theo-	6	chinaldin in ihre optischen Iso-	76
2. Jackson, O. Loring, u. Cal-		meren	
vert, Sydney, Ueber Brom-	20	18. —, Ueber die Hydrirungsme-	
derivate des <i>m</i> -Phenylendiamins		thode durch Natrium und Al-	78
3. Darier, G., Ueber Chrysin . . .	21	kohol	
4. Bünlger, H., Ueber ein 1.2-		19. Dubke, H., Ueber die Ein-	
Amidonaphthol - 4 - monosulfo-	23	wirkung von Benzaldehyd auf	
säure und Derivate derselben		α -Trimethylpyridin	79
5. Pickering, Spencer, Umfre-		20. Schubert, Paul, Ueber die	
ville, Die Knicke der Hydrat-	30	Einwirkung von Chloral auf	
theorie		Aldehydcollidin	86
6. Thiele, Johannes u. Stange,		21. Bistrzycki, A. u. Ulfers, F.,	
Otto, Ueber Semicarbazid . . .	31	Ueber Diacetanilid	91
7. Paal, C. u. Well, J., Ueber		22. Ulfers, F. u. Janson A. von,	
Isomerie in der Chinazolinreihe	34	Diacylderivate einiger Amine	
8. — u. Lückner, C., Ueber		der aromatischen Reihe . . .	93
einige Derivate des 2(n)-Phenyl-	47	23. Dieckmann, W., Zur Kennt-	
indazols		niss der Ringbildung aus	
9. Rossel, A. u. Frank, L., Dar-		Kohlenstoffketten	102
stellung von Phosphor aus den		24. Schwerin, Ernst, Ueber die	
Phosphaten der Alkalien und		Einwirkung von Natriumalko-	
alkalischen Erden mittels Alu-		holat auf Phtalsäureester und	
minium als Redactionsmittel		Ketone, sowie auf Phtalsäure-	
und Einwirkung des Aluminiums		ester und Bernsteinsäureester .	104
auf Sulfate und Chloride . . .	52	25. Claisen, L., Bemerkung über	
10. — —, Zersetzung von Natrium-		die Isomerieen bei den 1. 3 -	
bioxyd durch Aluminium . . .	55	Triketonen und den Oxy-	
11. Curtius, Th. u. Heidenreich,		met-Lylenverbindungen . . .	114
K., Hydraside der Kohlensäure		26. Tiemann, Ferd., Ueber Iso-	
und der geschwefelten Kohlen-		zuckersäure	118
säuren	56	27. Fischer, Emil und Tiemann,	
12. Jay, R. u. Curtius, Th., Ueber		Ferd., Ueber das Glucosamin .	133
Methylenamidoacetonitril CH_2 :		28. Bamberger, Eug. und Müller,	
$\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	59	Jens, Ueber die Einwirkung von	
13. Schulze, E. u. Frankfurt, S.,		Diazobenzol auf Acetaldehyd,	
Ueber die Verbreitung des		Brenztraubensäure und das Phenyl-	
Rohrzuckers in den Pflanzen-		hydrazon der letzteren . . .	147
samen	62	29. —, Ueber die Einwirkung von	
14. — —, Ueber das Vorkommen		Diazobenzol auf Nitromethan .	155
von Raffinose im Keim des		30. —, Zur Kenntniss des Benzenyl-	
Weizenkorns	64	amidoxims	160
15. — —, Ueber krystallisirtes		31. Classen, Alex., Quantitative	
Lävulin	65	Analyse durch Elektrolyse . .	163
16. Pickering, Spencer Unfre-		32. Fischer, Emil, Ueber den Ami-	
ville, Untersuchung einiger		doacetaldehyd III.	165
		33. Baruch, J., Zur Constitution der	
		Stearolsäure	172
		34. —, Nachtrag zur Spaltung der	
		Behenolsäure	176

85. Fischer, Emil und Hunsalz, Paul, Ueber den Hydrazidoacetaldehyd (Hydrazinoäthanal) . . . 178	Seite	87. Tanatar, S., Ueber die Reaction zwischen salzsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit. . . 187	Seite
86. — und Müller, Franz, Ueber die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Phenylhydrazin . . . 185		Referate: Siehe nachstehend.	
		Bericht über Patente von Ulrich Sachse: Siehe nachstehend.	

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bamberger, E. 147. 155. 160.	Frank, L. 52. 55.	Pickering, S. U. 30. 67.
Baruch, J. 172. 176.	Frankfurt, S., 62. 64. 65.	Rossel, A. 52. 55.
Bistrzycki, A. 91.	Heidenreich, K. 55.	Schubert, P. 86.
Böniger, M. 28.	Hoff, H. van't 6.	Schulze, E. 62. 64. 65.
Calvert, S. 20.	Hunsalz, P. 178.	Schwerin, E. 104.
Claisen, L. 114.	Jackson, C. L. 20.	Stange, O. 81.
Classen, A. 163.	Janson, A. von 98.	Tanatar, S. 187.
Curtius, Th. 55. 59.	Jay, R. 59.	Thiele, J. 31.
Darier, G. 21.	Ladenburg, A. 75. 78.	Tiemann, F. 118. 138.
Dieckmann, W. 102.	Lücker, O. 47.	Ulffers, F. 91. 98.
Dubke, H. 79.	Müller, F. 147.	Weil, J. 34.
Fischer, E. 138. 165. 178. 185.	—, J. 185.	
	Paal, C. 34.	

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.		Seite
Ditte, A. und Metzner, R., Einwirkung einiger Metalle auf die sauren Lösungen ihrer Chloride . . . 1	Gulewitsch, W., Ueber die Verarbeitung von Osmiumrückständen . . . 8	Seite
Delabecque, A., Ueber die verschiedene Zusammensetzung des Seewassers in verschiedenen Tiefen . . . 1	Goldschmidt, H. und Syngros, K. L., Ueber Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallcarbonaten . . . 8	
Guntz, Ueber die Darstellung des metallischen Lithiums . . . 1	Jørgensen, S. M., Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen V . . . 4	
Levat, L. A., Verbesserung von Speise- und Schmierölen durch Elektrizität . . . 2	Retgers, J. W., Die Umwandlung des gelben Phosphors in den rothen . . . 7	
Péchar, E., Ueber complexe Säuren aus Molybdänsäure und Titansäure resp. Zirkonerde . . . 2	Wheeler, H. L., Ueber Doppelhalogenverbindungen des Antimons und des Rubidiums . . . 7	
Vignon, Léo, Ueber die Haltbarkeit und Aufbewahrung verdünnter Sublimatlösungen . . . 2	Wolkowicz, A., Ozon im Sinne des periodischen Systems . . . 7	
Berthelot, Ueber die Sublimation des rothen und gelben Jodquecksilbers . . . 3	Wells, H. L. und Walden, P. T., Ueber die Doppelchloride, -bromide und -jodide von Cäsium und Cadmium . . . 8	
Chaspy, G., Ueber Veränderung des Eisens als Folge einer in der Kälte bewirkten, bleibenden Deformation . . . 3	—, und Campbell, G. F., Ueber die Doppelchloride, -bromide und -jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium . . . 8	
	Kraut, K., Ueber das Verhalten des Salmiaks bei der Temperatur des Wasserbades . . . 9	

	Seite
Smith, E. F. u. Maas, Ph., Ueber das Atomgewicht von Molybdän	9
Jannasch, P., Locke, J. und Lesinsky, J., Mittheilungen über Thoriumverbindungen	9
Liljenzstern, B. u. Marchlewski, L., Zur Kenntniss der Zersetzung der salpetrigen Säure in Lösungen von Salpetersäure	9
Hinrichs, G., Die Bestimmung des wirklichen Atomgewichtes des Kupfers	10
Welle, H. L. und Dupes, L. O., Ueber Cäsium-Kupferchloride	10
—, und Walden, P. T., Ueber Cäsium-Kupferbromide	10
—, Ueber Cäsium-Kupferchloride	10
Salzer, Th., Ueber das Verhalten von Schwefel und den Halogenen gegen neutrales Natriumpyrosulfat	11
Eykman, J. F., Refractometrische Untersuchungen	11
Smits, A., Ueber Stickstoffmagnesium	12

Organische Chemie.

Hanriot, M. und Richet, Ch., Ueber Chloralose	12
Schranzhofer, F., Nachtrag zur Abhandlung; Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure	12
Bucher, R. v., Ueber das Chitenin	12
Schrötter, H., Beiträge zur Kenntniss der Albumosen	18
Jacobson, P., Ueber Diazosulfide	14
—, und Janssen, H., I. Phenylendiazosulfid und seine Umwandlungsproducte	14
—, und Ney, E., II. Homologe des Phenylendiazosulfids	14
Kwaysser, A., III. Substitutionsproducte des Phenylendiazosulfids	15
Schwarz, O., IV. Ueber ein Naphtylendiazosulfid	15
Schunck, E. u. Marchlewski, L., Studien über Datiscin und seine Spaltungsproducte	15
Freund, M. und Rosenstein, W., Beitrag zur Kenntniss des Cinchonins	16
Hesse, O., Zur Kenntniss der Atropinalkaloide	16
—, Notiz über Pereiro-Alkaloide	17
—, Ueber Phlorizinzucker	17
—, Zur Kenntniss des Hyoscins	17
—, Nachträgliche Bemerkungen über den Schmelzpunkt des Cocainchlorhydrats	17

	Seite
Behrend, R. und Schmitz, J., Ueber die Oxydation aliphatischer Aldehyde und Ketone durch Salpetersäure	17
Kopp, K., Ueber Thioverbindungen von Aldehyden der aromatischen Reihe und deren Ueberführung in Stilbenderivate	18
Wislicenus, W. und Reitzenstein F., Zur Kenntniss des Diketohydrindens	19
—, und Grossmann, A., Ester der Oxalessigsäure	20
Grützner, B., Ueber einen krystallisirten Bestandtheil der Früchte von Picramnia Cambouta Engl.	20
Hartley, W. N., Beobachtungen über den Ursprung der Farbe und über Fluorescenz	20
Armstrong, H. E., Der Ursprung der Farbe	21
Schneegans, A., Ueber eine neue Darstellungsmethode der mit tertiären Alkoholradicalen substituirten Harnstoffe	23
Fischer, B. und Grützner, B., Zur Kenntniss der Wismuthsalze	23
Beckurts, H., Beiträge zur chemischen Kenntniss der Cacao- bohnen	23
Klein, J., Ueber das Santonin (IV)	24

Physiologische Chemie.

Lindet, L., Ueber die Bildung von Saccharose während des Keimens von Gerste	24
Dumont, J. und Crochetelle, J., Ueber die Salpeterbildung in Wiesenböden	24
Chassevant, A. und Richet, Ch., Einfluss der Mineralgifte auf die Milchsäuregährung	25
Griffiths, A. B. und Ladell, R. S., Ueber ein Ptomain aus dem Harn Grippenkranker	25
Schlösing, Th. (Sohn), Ueber den Austausch von Kohlensture und Sauerstoff zwischen den Pflanzen und der Atmosphäre	25
Fleurent, E., Untersuchungen über pflanzliche Eiweissstoffe	25
Weiske, H., Zur Frage über den Einfluss einmaliger oder fractionirter Aufnahme der Nahrung auf die Ausnützung derselben	26
Cohn, R., Ueber das Verhalten einiger Pyridin- und Naphthalinderivate im thierischen Stoffwechsel	20

85. Fischer, Emil und Hunsalz, Paul, Ueber den Hydrazidoacetaldehyd (Hydrazinoäthanal) . . . 178	Seite	87. Tanatar, S., Ueber die Reaction zwischen salzsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit. . . 187	Seite
86. — und Müller, Franz, Ueber die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Phenylhydrazin . . . 185		Referate: Siehe nachstehend.	
		Bericht über Patente von Ulrich Sachse: Siehe nachstehend.	

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bamberger, E. 147. 155. 160.	Frank, L. 52. 55.	Pickering, S. U. 30. 67.
Baruch, J. 172. 176.	Frankfurt, S., 62. 64. 65.	Rosset, A. 52. 55.
Bistrzycki, A. 91.	Heidenreich, K. 55.	Schubert, P. 86.
Böniger, M. 28.	Hoff, H. van't 6.	Schulze, E. 62. 64. 65.
Calvert, S. 20.	Hunsalz, P. 178.	Schwerin, E. 104.
Claisen, L. 114.	Jackson, C. L. 20.	Stange, O. 81.
Classen, A. 163.	Janson, A. von 98.	Tanatar, S. 187.
Curtius, Th. 55. 59.	Jay, R. 59.	Thiele, J. 81.
Darier, G. 21.	Ladenburg, A. 75. 78.	Tiemann, F. 118. 138.
Dieckmann, W. 102.	Lücker, C. 47.	Ulfers, F. 91. 98.
Dubke, H. 79.	Müller, F. 147.	Weil, J. 84.
Fischer, E. 138. 165. 178. 185.	—, J. 185.	
	Paal, C. 84.	

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.		Seite	Seite
Ditte, A. und Metzner, R., Einwirkung einiger Metalle auf die sauren Lösungen ihrer Chloride . . . 1	Gulewitsch, W., Ueber die Verarbeitung von Osmiumrückständen . . . 8		
Delebecque, A., Ueber die verschiedene Zusammensetzung des Seewassers in verschiedenen Tiefen . . . 1	Goldschmidt, H. und Syngros, K. L., Ueber Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallecarbonaten . . . 8		
Guntz, Ueber die Darstellung des metallischen Lithiums . . . 1	Jørgensen, S. M., Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen V . . . 4		
Levat, L. A., Verbesserung von Speise- und Schmierölen durch Elektrizität . . . 2	Retgers, J. W., Die Umwandlung des gelben Phosphors in den rothen . . . 7		
Péchar, E., Ueber complexe Säuren aus Molybdänsäure und Titansäure resp. Zirkonerde . . . 2	Wheeler, H. L., Ueber Doppelhalogenverbindungen des Antimons und des Rubidiums . . . 7		
Vignon, Léo, Ueber die Haltbarkeit und Aufbewahrung verdünnter Sublimatlösungen . . . 2	Wolkowicz, A., Ozon im Sinne des periodischen Systems . . . 7		
Berthelot, Ueber die Sublimation des rothen und gelben Jodquecksilbers . . . 8	Wells, H. L. und Walden, P. T., Ueber die Doppelchloride, -bromide und -jodide von Cäsium und Cadmium . . . 8		
Charpy, G., Ueber Veränderung des Eisens als Folge einer in der Kälte bewirkten, bleibenden Deformation . . . 8	—, und Campbell, G. F., Ueber die Doppelchloride, -bromide und -jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium . . . 8		
	Kraut, K., Ueber das Verhalten des Salmiaks bei der Temperatur des Wasserbades . . . 9		

	Seite
Smith, E. F. u. Maas, Ph., Ueber das Atomgewicht von Molybdän	9
Jannasch, P., Locke, J. und Lesinsky, J., Mittheilungen über Thoriumverbindungen	9
Liljenzstern, B. u. Marchlewski, L., Zur Kenntniss der Zersetzung der salpetrigen Säure in Lösungen von Salpetersäure	9
Hinrichs, G., Die Bestimmung des wirklichen Atomgewichtes des Kupfers	10
Wells, H. L. und Dupée, L. C., Ueber Cäsium-Kupferchloride	10
—, und Walden, P. T., Ueber Cäsium-Kupferbromide	10
—, Ueber Cäsium-Kupferchloride	10
Salzer, Th., Ueber das Verhalten von Schwefel und den Halogenen gegen neutrales Natriumpyrosulfat	11
Eykman, J. F., Refractometrische Untersuchungen	11
Smits, A., Ueber Stickstoffmagnesium	12

Organische Chemie.

Hanriot, M. und Richet, Ch., Ueber Chloralose	12
Schranzhofer, F., Nachtrag zur Abhandlung: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure	12
Bucher, R. v., Ueber das Chitenin	12
Schrötter, H., Beiträge zur Kenntniss der Albumosen	13
Jacobson, P., Ueber Diazosulfide	14
—, und Janssen, H., I. Phenylendiazosulfid und seine Umwandlungsproducte	14
—, und Ney, E., II. Homologe des Phenylendiazosulfids	14
Kwaysser, A., III. Substitutionsproducte des Phenylendiazosulfids	15
Schwarz, C., IV. Ueber ein Naphtylendiazosulfid	15
Schunck, E. u. Marchlewski, L., Studien über Datiscin und seine Spaltungsproducte	15
Freund, M. und Rosenstein, W., Beitrag zur Kenntniss des Cinchonins	16
Hesse, O., Zur Kenntniss der Atropa-Alkaloide	16
—, Notiz über Pereiro-Alkaloide	17
—, Ueber Phlorizinzucker	17
—, Zur Kenntniss des Hyoscins	17
—, Nachträgliche Bemerkungen über den Schmelzpunkt des Cocainchlorhydrats	17

	Seite
Behrend, R. und Schmitz, J., Ueber die Oxydation aliphatischer Aldehyde und Ketone durch Salpetersäure	17
Kopp, K., Ueber Thioverbindungen von Aldehyden der aromatischen Reihe und deren Ueberführung in Stilbenderivate	18
Wislicenus, W. und Reitzenstein F., Zur Kenntniss des Diketohydrindens	19
—, und Grossmann, A., Ester der Oxaleessigsäure	20
Grützner, B., Ueber einen krystallisierten Bestandtheil der Früchte von Picramnia Cambolia Engl.	20
Hartley, W. N., Beobachtungen über den Ursprung der Farbe und über Fluorescenz	20
Armstrong, H. E., Der Ursprung der Farbe	21
Schneegans, A., Ueber eine neue Darstellungsmethode der mit tertiären Alkoholradicalen substituierten Harnstoffe	23
Fischer, B. und Grützner, B., Zur Kenntniss der Wismuthsalze	23
Beckurts, H., Beiträge zur chemischen Kenntniss der Cacao- bohnen	23
Klein, J., Ueber das Santonin (IV)	24

Physiologische Chemie.

Lindet, L., Ueber die Bildung von Saccharose während des Keimens von Gerste	24
Dumont, J. und Crochetelle, J., Ueber die Salpeterbildung in Wiesenböden	24
Chassevant, A. und Richet, Ch., Einfluss der Mineralgifte auf die Milchsäuregährung	25
Griffiths, A. B. und Ladell, R. S., Ueber ein Ptomain aus dem Harn Grippenkranker	25
Schlösing, Th. (Sohn), Ueber den Austausch von Kohlensäure und Sauerstoff zwischen den Pflanzen und der Atmosphäre	25
Fleurent, E., Untersuchungen über pflanzliche Eiweissstoffe	25
Welske, H., Zur Frage über den Einfluss einmaliger oder fractionirter Aufnahme der Nahrung auf die Ausnützung derselben	26
Cohn, R., Ueber das Verhalten einiger Pyridin- und Naphtalinderivate im thierischen Stoffwechsel	26

	Seite		Seite
Schultz-Schultzenstein, C., Ver- suche über den Einfluss von Caffee- und Theeabkochungen auf künst- liche Verdauung	27	Antisepticum zum Ersatz des Jodo- forms	81
Cohn, R., Ueber einen in den thier- ischen Geweben sich vollziehenden Reductionsprozess	27	Tschirch, A., Ueber die Bildung von Harzen und ätherischen Oelen in Pflanzenkörpern	81
Bartels, A., Ueber den Einfluss des Chloroforms auf die Pepsin-Ver- daunung	28	—, Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtlichen Chemie, Toxicolo- gie und Hygiene, mit besonderer Berücksichtigung der Reverdissage der Conserven und der Kupferung des Weins und der Kartoffeln	82
Bernheim, A., Beiträge zur Chemie der Exsudate und Transsudate	28		
Sulkowski, E., Zur Kenntniss der Synovia, insbesondere des mucin- ähnlichen Körpers derselben	28		
Hammarsten, O., Zur Kenntniss der Lebergalla des Menschen	28		
Nishimura, Toyosaku, Unter- suchung über die chemische Zu- sammensetzung eines Wasserbacillus	29		
Niemann, F., Ueber die Menge flüch- tiger Schwefelverbindungen in den festen Ausscheidungen	30		
—, Ueber die Abspaltung von Kehlen- säure, Mercaptan und Schwefel- wasserstoff beim Kochen einiger animalischer und vegetabilischer Nahrungsmittel	30		
Baumert, G. und Halpern, K., Chemische Zusammensetzung und Nährwerth des Samens von Chenopodium album L.	31		
—, Ueber russisches Hungerbrod	31		
—, Ueber Chenopodium und den Nachweis des Chenopodiumsamens in Mahlproducten	31		
Claus, Ad., m-Jod-o-oxychinolin- ana-sulfonsäure (Loretin), ein neues			

Analytische Chemie.

Natterer, C., Chemische Unter- suchungen im östlichen Mittelmeer; III. Reise S. M. Schiffes »Polax« im Jahre 1892	83
Jones, H. C., Ueber die Bestimmung der Oxyde des Mangans mittels Wasserstoffsuperoxydes	83
Sanglé-Ferrière, Nachweis des Abrastols im Wein	84
Höland, R., Ueber Paraffinbestim- mungen	84
Perl, J., Ueber die Bestimmung des Terpentinöls im Alkohol	84
Smith, E. F., Die Trennung des Kupfers vom Wismuth	84
Schmucker, S. C., Elektrolytische Trennung der Metalle der zweiten Gruppe	84
Classen, A., Zur quantitativen Ana- lyse durch Elektrolyse	85
Heut, G., Beiträge zur Bestimmung des Nicotingehalts der Tabake	85

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Armstrong, H. E. 21.	Eykman, J. F. 11.	Jannasch, P. 9.
Bartels, A. 28.	Fischer, B. 28.	Janssen, H. 14.
Baumert, G. 31.	Florent, E. 25.	Jørgensen, S. M. 4.
Beckurts, H. 23.	Freund, M. 16.	Jones, H. C. 83.
Behrend, R. 17.	Goldschmidt, H. 8.	Klein, J. 24.
Bernheim, A. 28.	Griffiths, A. B. 25.	Kopp, K. 18.
Berthelot 3.	Grossemann, A. 20.	Kraut, K. 9.
Bucher, R. v. 12.	Grützner, B. 20. 23.	Kwaysser, A. 15.
Campbell, G. F. 8.	Guntz 1.	Ladell, R. S. 25.
Charpy, G. 8.	Gulewitsch, W. 3.	Lesinsky, J. 9.
Chassevant, A. 25.	Halpern, K. 31.	Levat, L. A. 2.
Classen, A. 35.	Hammarsten, O. 28.	Liljensztern, B. 9.
Claus, Ad. 31.	Hanriot, M. 12.	Lindet, L. 24.
Cohn, R. 26. 27.	Hartley, W. N. 20.	Locke, J. 9.
Crochetelle, J. 24.	Hesse, O. 16. 17.	Maas, Ph. 9.
Delebecque, A. 1.	Heut, G. 85.	Marchlewski, L. 9. 15.
Ditte, A. 1.	Hinrichs, G. 10.	Metzner, R. 1.
Dumont, J. 24.	Höland, R. 34.	Natterer, C. 83.
Dupea, L. C. 10.	Jacobson, P. 14.	Ney, E. 14.

Niemann, F. 80.	Schmitz, J. 17.	Schlösing, Th. (Sohn) 25.
Nishimura, T. 29.	Schmucker, S. C. 84.	Syngros, K. L. 3.
Péchar, E. 2.	Schneegans, A. 28.	Tschirch, A. 81. 82.
Perl, J. 84.	Schranzhofer, F. 12.	Vignon, L. 2.
Reitzenstein, F. 18.	Schrötter, H. 18.	Walden, P. T. 8. 10.
Retgers, J. W. 7.	Schultz-Schultzenstein, C. 27.	Weiske, H. 26.
Richet, Ch. 12. 25.	Schunck, E. 15.	Wells, H. 8. 10.
Rosenstein, W. 16.	Schwara, C. 15.	Wheeler, H. L. 7.
Salkowski, E. 28.	Smith, E. F. 9. 84.	Wieloenus, W. 20.
Salszer, Th. 11.	Smits, A. 12.	Wolkowicz, A. 7.
Sanglé-Perrière 84.		

Bericht über Patente.

	Seite		Seite
Arndt, M., in Aachen. Apparat zur Bestimmung der in einem Gasgemisch enthaltenen Volumprocente einer bestimmten Gasart und zur Bestimmung des Gewichts von Gasen. (D. P. 70829/1892) . . .	85	Neuerung an Maschinen zum Schneiden von Seifenplatten in Stücken. (D. 71016/1892) . . .	38
Price, J., in Liverpool u. Bannister, M. C., in Seacombe, Engl. Klar-elsapparat mit Bewegung des Wassers in den Zellen durch regelmässiges Entfernen und Zusetzen desselben. (D. P. 71150/1892) . . .	85	Strauss, A. J., in Paris. Verfahren zur Umwandlung lohgarer Felle in weissgare. (D. P. 71005/1892) 88	88
Pearce, R., in Denver, V. St. A. Ringförmiger Ofen zum Rösten von Erz. (D. P. 70807/1892) . . .	86	Reinsch, P. F., in Erlangen (Bayern). Verfahren und Apparat zur Kieselgerbung. (D. P. 71014/1892) . . .	88
Bansen, H., in Tarnowitz, Oberschl. Bodenstein für Schachtöfen. (D. P. 70906/1892) . . .	86	Olivier, M. & Cie., in Dolhain (Belgien). Vorrichtung zum Trocknen und Carbonisiren von spinnbaren Materialien. (D. P. 71185/1892) . . .	39
Henzel, N., in Wiesbaden. Verfahren zur Umwandlung von pulverförmigen Schwefelkiesrückständen in Brockenform. (D. P. 71208/1892) 86	86	Horst, L., in Linz a. Rhein. Verfahren, bedrucktes Papier (Manulatur, von der Druckerschwärze zu befreien. (D. P. 71012/1892) . . .	39
F. L. Smith & Co., in Kopenhagen. Herstellung von Sandcement. D. P. 71106/1892) . . .	87	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung von Wolle schwarz oder rothbraun färbenden Farbstoffen. (D. P. 71198/1890) . . .	39
Schmidt, C., in Breslau. Satzfangapparat für Petroleum, Benzin u. dergl. (D. P. 70968/1892) . . .	87	Kalle & Co., in Bielefeld a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Rosindulinen und von Sulfosäuren derselben. (D. P. 71296 1889) . . .	39
Noppel, E., Grosche, B. u. Tack, Th. E., in Philadelphia (V. St. A.). Apparat zum Reinigen von Oel. (D. P. 70968/1892) . . .	87	Poenegen, R., in Düsseldorf. Verfahren zum Auffangen der aromatischen Bestandtheile der Kaffeeröstdämpfe. (D. P. 71038/1892) . . .	40
Donnadieu, Cl. H. J., in Paris. Destillirapparat mit Wasserbad. (D. P. 70979/1892) . . .	87	E. von Skotnicki & Co., in Spandau. Einrichtungen zum Sterilisiren von Milch und anderen Flüssigkeiten in den Versandtgefässen. (D. P. 71052/1891) . . .	40
Wheen, Ch. und Brown, Th., in Deptford (Grafsch. Kent, England).			

	Seite		Seite
Frischeisen, O., in Berlin. Sterilisir- Apparat. (D. P. 71055/1892)	40	des Syrups aus Zuckerfüllmasse mittels Druckluft. (D. P. 70981 1892)	41
Paschen, A., in Cöthen-Bahnhof, in Anhalt. Schnitzelprobensnehmer am Fulltransporteur. (D. P. 70686 1892)	41	Ostermann, L., in Samarang und Winter, H., in Soerabaja auf Java. Verfahren zur Reinigung von Zucker- säften und dergleichen (D.P.71011 1892)	41
Drummond, J., in Goven (Schott- land). Apparat zur Auspressung			

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Arndt, M. 85.	Henzel, N. 86.	Reinsch, P. F. 88.
Bannister, M. C. 85.	Horst, L. 89.	Schmidt, C. 87.
Bansen, H. 86.	Kalle & Co. 89.	E. von Skotnicki & Co. 40.
Brown, Th. 88.	Noepel, E. 87.	F. L. Smidth & Co. 87.
Donnadieu, Cl. H. J. 87.	Olivier M. & Cie. 89.	Strauss, A. J. 88.
Drummond, J. 41.	Ostermann, L. 41.	Tack, Th. E. 87.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning 89.	Poensgen, R. 40.	Wheen, Ch. 86.
Friseisen, O. 40.	Paschen, A. 41.	Winter, H. 41.
Grosche, B. 87.	Pearce, R. 86.	
	Price, J. 85.	

Sitzung vom 8. Januar 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende giebt bei Eröffnung der ersten Sitzung des Jahres 1894 der Hoffnung Ausdruck, dass die Gesellschaft in dem einmüthigen Zusammenwirken aller Mitglieder die Kraft finden werde, ihre vielseitigen Aufgaben zu erfüllen und ihren Besitz an geistigen und materiellen Gütern zu vermehren. Er gedenkt sodann des schweren Verlustes, welchen die Naturwissenschaften in jüngster Zeit durch den Tod von zwei hervorragenden Physikern, John Tyndall in London und Heinrich Hertz in Bonn, erlitten habe.

Obschon Beide nicht Mitglieder der Gesellschaft gewesen seien, so werde doch auch im Kreise der Chemiker ihr Hinscheiden allseitig schmerzlich empfunden.

Während dem Aelteren ein langes, thatenreiches Leben beschieden war, erlag der hoffnungsvolle deutsche Forscher im kräftigsten Mannesalter einer schweren, tückischen Krankheit.

Tyndall war *self made man* im besten Sinne des Wortes. Am 21. August 1820 zu Leighlin Bridge in Irland geboren und in ärmlichen Verhältnissen aufgewachsen, musste er die Mittel für seine wissenschaftliche Ausbildung selbst erwerben. In Folge dessen begann er das Universitätsstudium erst im Alter von 28 Jahren zu Marburg unter R. Bunsen und Knoblauch. Seine Neigung führte ihn schon hier bald zur Physik, welcher seine sämmtlichen späteren Arbeiten angehören. Nachdem er in Marburg den Doctoritel erworben hatte, arbeitete er einige Zeit in dem Laboratorium von Magnus zu Berlin, und trat daselbst mit einer grösseren Anzahl gleichalteriger deutscher Physiker in freundschaftlichen Verkehr.

Nach der Rückkehr in sein Vaterland wurde er 1853 als Professor an die Royal Institution berufen. In dieser Stellung hat Tyndall eine lange Reihe von Experimentaluntersuchungen über Diamagnetismus, strahlende Wärme, chemische Wirkung des Lichtes, über Bacterienbildung, einige Probleme der Meteorologie u. s. w. ausgeführt. In weiteren Kreisen sind seine eingehenden Studien über

die Entstehung und Bewegung der Gletscher bekannt geworden. Besondere Anerkennung ist endlich seinen vortrefflichen populären Schriften zu Theil geworden, welche ihren Ursprung den durch Faraday und Tyndall berühmt gewordenen Vorträgen in der Royal Institution verdanken und welche auch in Deutschland durch die Uebersetzungen von H. v. Helmholtz und G. Wiedemann weite Verbreitung gefunden haben.

Tyndall beschloss sein erfolgreiches Leben in tragischer Weise am 4. December 1893, nachdem er schon 1887 seine öffentliche Stellung aus Gesundheitsrücksichten aufgegeben hatte.

Hertz war am 22. Februar 1857 zu Hamburg geboren und widmete sich nach Absolvirung des Gymnasiums zunächst dem Bau-fach, ging aber bald zum Studium der Physik und Mathematik über und trat nach einjährigem Aufenthalt zu München 1877 in das Laboratorium von H. v. Helmholtz in Berlin ein. Unter der Leitung des grossen Meisters, welcher auf den talentvollen Schüler den grössten Einfluss gewann, begann er 1878 seine erste Untersuchung »über die Grösse von Extraströmen«, für welche ihm von der philosophischen Fakultät zu Berlin ein Preis zuerkannt wurde. Eine zweite Arbeit »Ueber die Induction in rotirenden Kugeln« bildet den Gegenstand seiner Dissertation. Die academische Laufbahn begann er 1884 als Privatdocent zu Kiel, ging bald nachher als Professor an die technische Hochschule in Karlsruhe und von dort 1889 als Nachfolger von Clausius nach Bonn.

Die rasch berühmt gewordenen Arbeiten von Hertz liegen alle auf dem Gebiete der Electricität und dürfen hier als die grössten thatsächlichen Entdeckungen seit den Untersuchungen Faraday's bezeichnet werden. Durch die directe Beobachtung elektrischer Wellen und durch das Studium ihrer Brechbarkeit, Reflexion, Interferenz und Fortpflanzungsgeschwindigkeit gab er der kühnen elektromagnetischen Theorie Maxwell's eine glänzende Bestätigung. Diese gross angelegten Versuche, deren Tragweite sich noch nicht vollkommen abschätzen lässt, sind mit einem seltenen Aufwand an erfinderischem Scharfsinn angestellt und sichern ihrem Urheber einen ehrenvollen Platz in der Geschichte der Wissenschaften.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken der Dahingeschiedenen zu ehren, von den Sitzen.

Hr. Liebermann erinnert daran, dass der 7. Januar der 100jährige Geburtstag Eilhart Mitscherlich's gewesen sei und dass noch im Laufe dieses Jahres dem ausgezeichneten Gelehrten und Forscher ein würdiges Denkmal ganz nahe dem Schauplatz seiner langjährigen Thätigkeit im Garten der Universität errichtet werde.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. December 1893.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Wiegand, P.,	{	Marburg;
Breull, P.,		
Lockhard	{	Heidelberg;
Riddle		
Wenzel, Ernst, Giesaaen;		
Darbishire, Fr. Vernon		
Callenbach, Joh. A.,	{	Leipzig;
Bolam, H. Wm.,		
Schiele, Fritz,		
Donnan, Fred.,		
Verwey, Aart.,		
Noetzel, Max,		
Kunath, Max,		
Schroeder, Franz,		
König, Fritz, Genf;		
Tambor, J.,		
Weber, C.,		
Barrell, E.,		

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Thun, Dr. Karl, Farbenfabriken, Elberfeld (durch R. E. Schmidt und P. Tust);

Ferrand, Lucien, Behrenstr. 52 III, Berlin W. (durch E. Fischer und F. Tiemann);

Gossmann, Dr. Herm., Höchst a. M. (durch Fr. Stolz und A. Meisner);

Graf, Franz, Paulistr. 4,	{	Erlangen (durch O. Fischer und M. Busch;
Hilgers, Herm., Luitpoldplatz 3,		
Stramer, Wilh., Helmstr. 7,		

Brauns, Wilh., Quedlinburg a. H. (durch C. Eberhardt und H. Buff);

Pherton, Prof. Wm. Mc., Ohio State University, Columbus (durch S. A. Norton und W. R. Orndorff);

Gauzert, Dr. Rob., Eisenach (durch J. F. Holtz und R. Daum);

Puckner, W. A.,	{	Heidelberg (durch L. Gattermann und P. Jacobson);
Chem. Labor.,		
Thorpe, Neuenheim, Landstr. 12,		

Witte, Dr. Friedr., Carl; Rostock i. M. (durch J. F. Holtz und R. Daum);

Plange, Rud., Chem. Inst., Strassburg i. E. (durch R. Fittig und F. Fichter);

- Hemmer, U., Groningen, Holl. (durch A. F. Hollemann und P. C. Plugge);
- Schmidt, Alfred, Köln a. R. (durch C. Bodewig und R. Anschütz);
- Jacobson, Victor, Englischestr. 23 D/B., Charlottenburg (durch A. Bistrzycki und E. Täuber);
- Blacher, Karl von, Polytechnicum, Riga (durch C. A. Bischoff und P. Walden);
- Bigelow, J. Lawrence, Inst. of Technologie, Boston, Mass. (durch H. P. Talbot und A. A. Noyes);
- Hemmelmayer von Augustenfeld, Franz, Chem. Labor., Prag (durch G. Goldschmidt und F. Tiemann);
- Tucker, G. R., City Hospital, Boston, Mass. } (durch J. F. Kunz-Krause, Dr. H., Villa Montbrillant, } Holtz und Lausanne } R. Daum);
- Schad, Dr. Philipp, Northwich, Cheshire, Engl. (durch L. Schad und F. Tiemann);
- Alexander, Walter, Kurfürstenstr. 122, Berlin W (durch G. Pulvermacher und M. Freund);
- Haase, Dr. Herm., Dorotheenstr. 34a } Berlin (durch Dobrin, Carl, Auguststr. 80 pt. } M. Freund u. Goeldner, M., Städt. Krankenhaus Moabit } L. Spiegel);
- Langfarth, Dr. Ad., Bäckerstr. 22, Altona (durch P. Behrend und G. Zebel);
- Granger, J. Darnell, Wilhelmstr. 34, Berlin (durch S. Gabriel und Th. Posner);
- Wesenberg, Joh., Liebigstr. 18, Leipzig (durch B. Bassow und J. Wislicenus);
- Blank, R., Englischestr. 23a III, Charlottenburg (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);
- Bensch, Leo, } Georgenstr. 35, } (durch L. Ach und Fritz, Victor, } Berlin NW } C. D. Harries);
- Busse, Georg, }
- Strehle, Arnold, Kl. Hamburgerstr. 23, Berlin N (durch M. Schöpff und O. Scherler);
- Paulsen, O., Lehmstr., Haus v. Husen, Reval (durch G. Tamman und H. Jahn).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

712. Hjelt, Edv. och Ossian Aschan. Lärobok i organisk kemi. II. Helsingfors, Stockholm. (1893).
725. Arata, Pedro N. Química orgánica. 3 Tble. La Plata 1893.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

I. V.:

H. Jahn.

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 20. December 1893.

Anwesend die HHrn.: E. Fischer, S. Gabriel, E. Jacobsen, H. Jahn, A. Kossel, G. Kraemer, H. Landolt, C. Liebermann, C. A. Martius, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

1. Der Vorstand ist der Ansicht, dass das bei der Wahl von Ehrenmitgliedern bislang verfolgte Verfahren nicht im Einklang mit dem Wortlaut der neuen Statuten der Gesellschaft steht.

2. Der Vorstand beschliesst in der nächsten Sitzung eingehend zu berathen, wie die Rechte der auswärtigen Mitglieder, an den Wahlen von Ehrenmitgliedern Theil zu nehmen, auf Grund der gegenwärtigen Statuten am besten zu wahren sind.

3. Eine aus den HHrn. E. Fischer, H. Jahn, C. A. Martius, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission wird mit der Revision der derzeitigen Geschäftsordnungen des Vorstandes beauftragt.

4. Der Schriftführer macht darauf aufmerksam, dass eine vom Vorsitzenden im Verein mit dem Secretariat gemachte Aufstellung der Sitzungstage im Jahre 1894 in der letzten Gesellschaftssitzung verlesen worden sei, und bittet den Vorstand, die Aufstellung gutzuheissen. Dies geschieht.

5. Der Vorstand beauftragt den Vorsitzenden und das Secretariat, ein gleichlautendes Glückwunschsreiben an die HHrn. O. Graebe und C. Liebermann zum 11. Januar 1894 zu senden, da an diesem Tage 25 Jahre seit der ersten Veröffentlichung dieser Forscher über die künstliche Bildung des Alizarins verflossen sind.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Mittheilungen.

1. J. H. van 't Hoff: Wie die Theorie der Lösungen entstand. (Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

I. Historische Einleitung.

Als die im höchsten Grade ehrenvolle Aufforderung an mich erging, in der Deutschen chemischen Gesellschaft über meine physikalisch-chemischen Arbeiten etwas Zusammenfassendes zu bringen, schienen mir zum Ausgang zwei Contra geeignet.

Einerseits waren es die Untersuchungen über Doppelsalze und deren Existenzgrenze, über Astrakanit, Kupferkaliumchlorid, Kupfercalciumacetat, Racematbildung und Kaliastrakanit, die ich, z. T. gemeinschaftlich mit Reicher, van Deventer, Meyerhoffer, Vriens, von der Heiden und Cohen, ausführte und die zusammenfassend noch nicht dargestellt sind.

Andererseits war es die Theorie der verdünnten Lösungen und der osmotische Druck, und ich überliess dem Vorstand die Wahl, speciell weil ich nicht gegen den Wunsch der Gesellschaft ein Thema anführen mochte, das wegen des ungünstigen Urtheils von Fachgenossen, die Sie und ich hochschätzen, in diesem Moment weniger geeignet erschien.

Der Vorstand hat sich jedoch für die Theorie der Lösungen entschlossen. Wiewohl ich es halb anders gehofft hatte, komme ich als Gast diesem Wunsche nach, habe jedoch ausdrücklich versprochen, jeden polemischen Anflug zu vermeiden.

Nun verbindet sich aber ein anderes »leider« mit dieser Theorie der Lösungen, und zwar, dass sie den Hauptzügen nach bei Ihnen wohl so bekannt ist, dass einfache Auseinandersetzung Wiederholung wäre.

So habe ich denn gedacht, wo ich doch selber jetzt hier stehe, Sie eine Weile mit der Entstehung der betreffenden Lehre zu beschäftigen, nicht etwa, um Prioritätsansprüche zu erheben, sondern nur um zu gestehen, wie in meinem Geist der Gedankengang war, damit der Gegner schliesslich auch sagen kann, dass alles wissen, alles vergeben ist.

Es ist schon lange her, ich kann wohl sagen zur Zeit, da die Atomlagerung entstand, als ich unter Kekulé's und Wislicenus' Auspicien chemisch zu denken anfang, dass diese Absicht keimte.

Die ganze »Atomlagerung im Raum« war schliesslich nur ein Ausbau, der auf der Beziehung einer physikalischen Eigenschaft, der optischen Activität, zur chemischen Constitution fasste.

Jung wie ich war, wollte ich dann auch die Beziehungen zwischen Constitution und chemischen Eigenschaften kennen lernen. Die Constitutionsformel soll ja doch schliesslich Ausdruck des ganzen chemischen Verhaltens sein.

So entstanden meine »Ansichten über die organische Chemie«, die Sie wohl nicht kennen. Es lohnt sich auch kaum. Nur hatten sie für mich den Werth, dass sie eine bestehende Lücke mir sehr scharf zeigten.

Nehmen wir ein Beispiel:

Wie bekannt, übt in organischen Verbindungen der Sauerstoff eine beschleunigende Wirkung auf fast sämtliche Umwandlungen aus: Oxydation bei CH_4 schwerer als bei CH_3OH u. s. w.

Um jedoch daraus werthvolle Beziehungen zu erhalten, ist genaue Kenntniss der Reaktionsgeschwindigkeit Bedürfniss, und so gieng zur Reaktionsgeschwindigkeit, und es entstanden meine:

Études de dynamique chimique.

Reaktionsgeschwindigkeit zunächst als Hauptzweck. Chemisches Gleichgewicht aber unmittelbar daneben. Wo doch das Gleichgewicht einerseits auf Gleichheit zweier entgegengesetzter Reactionen beruht und andererseits durch seine Verknüpfung mit der Thermodynamik eine feste Stütze gewährt.

Sie sehen, um mein Ziel zu erreichen, kam ich stets weiter vom Ziel; das kommt öfter vor.

Und weiter musste ich noch, denn die Gleichgewichtsfrage grenzt unmittelbar an das Affinitätsproblem, und so war ich angelangt bei der sehr einfachen Affinitätserscheinung, zunächst derjenigen, welche als Wasseranziehung sich äussert.

Schon Mitscherlich hatte sich in seinem Lehrbuch der Chemie (4. Auflage 1844, 565) die Frage gestellt nach der Grösse der Anziehung, welche das Krystallwasser im Glaubersalz zurückhält. Ein Maass dafür erblickte er in der verminderten Krystallwassertension:

»Wenn man in die Barometerleere bei 9° Glaubersalz bringt, sinkt das Quecksilber um $2\frac{1}{2}$ Linien (5.45 mm) durch Wasserdampf-abgabe. Wasser selbst bewirkt dagegen eine Senkung von 4 Linien (8.72 mm) — die Affinität des Natriumsulfats zu seinem Krystallwasser entspricht also der Differenz $1\frac{1}{2}$ Linien (3.27 mm) d. i. etwa $\frac{1}{16}$ Pfd. ($\frac{1}{32}$ kg) pro Quadrat Zoll (2.615 qcm).«

Dieser Werth, $\frac{1}{200}$ Atm., kam mir unerhört klein vor, hatte ich doch den Eindruck, dass auch die schwächsten chemischen Kräfte sehr gross sind, wie es mir z. B. auch aus Helmholtz' Faraday-Lecture hervorzugehen schien.

So lag die Frage nahe, ob nicht noch in einfacheren Fällen diese Wasseranziehung in mehr directer Weise zu messen sei, und dann ist

wohl die wässrige Lösung die einfachst denkbare, bedeutend einfacher als die Krystallwasserbindung.

Mit dieser Frage auf den Lippen aus dem Laboratorium kommend, begegnete ich dann meinem Kollegen de Vries und seiner Frau; der war gerade mit osmotischen Versuchen beschäftigt und machte mich mit Pfeffer's Bestimmungen bekannt.

Sie kennen den hier vorgezeigten Apparat. Mit einer Batteriezelle, deren Wand, nach Traube, durch eine eingelagerte Ferrocyan-kupfermembran halbdurchlässig gemacht war, d. h. durchdringbar nur für Wasser, nicht jedoch für Gelöstes, z. B. Zucker, liess sich der sogenannte osmotische Druck messen; er war für 1 pCt. Zuckerlösung $\frac{2}{3}$ Atmosphäre.

Dieser Druck war auffallend gross, demjenigen von Mitscherlich gegenüber, und doch besteht zwischen beiden eine Beziehung: Denken wir uns unten links die Zuckerlösung, durch die halbdurchlässige Wand von Wasser, unten rechts, getrennt. Die Wasserbewegung geht dann vor sich nach links, im Dampfraum mit dem von Mitscherlich, im Wasser mit dem von Pfeffer beobachteten Druck.

Sogar eine Rechnung kann auf diese Beziehung gegründet werden. Die von Mitscherlich beregte Kraft ist so klein, weil sie auf den verdünnten Dampf wirkt, die von Pfeffer so gross, weil sie auf das concentrirte Wasser sich bezieht; also:

Pfeffer : Mitscherlich = $1000 : \frac{P}{760} \cdot 0.08956 \cdot \frac{18}{2} \left(1 + \frac{1}{273} t\right)$
und so berechnet sich Pfeffer's Kraft aus Tensionsabnahme (Gefrierpunkt):

Tabelle.		
Temp.	Osm. Druck	0.00239 T
6.8°	0.664	0.668
15.5°	0.684	0.689
22°	0.721	0.704
32°	0.716	0.728
36°	0.746	0.737

Nicht vollkommen streng jedoch ist die obige Proportionalität. Die genaue Formel wird erhalten, falls die Arbeit, welche die Wasseranziehung leisten kann, zum Ausgang gewählt wird; dieselbe ist unabhängig davon, ob das Wasser als solches oder als Dampf übergeführt wird, und so entsteht die Beziehung (für 18 kg Wasser):

$$2 T 1 \cdot \frac{P_w}{p_l} = \frac{1}{423} P V,$$

worin p_w und p_l resp. die Tension des Wassers und der Lösung, P der osmotische Druck in kg pro qm, V das Volum von 18 kg Wasser in cbm.

Diese Formel entspricht Pfeffer's Resultaten sehr genau; sie lässt sich dann aber zur Bestimmung des Druckes benutzen, falls nur die Tension p bekannt ist, und so ist auch Mitscherlich's Frage für Krystallwasser gelöst, da offenbar diese Wasseranziehung derjenigen einer Lösung von gleicher Maximaltension entspricht; so entsteht Folgendes:

Substanz	Temp.	Druck
$\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	9°	600 Atm.
$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	25°	510 „
$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	65°	245 „
$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	50°	1100 „
$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	—	1730 „

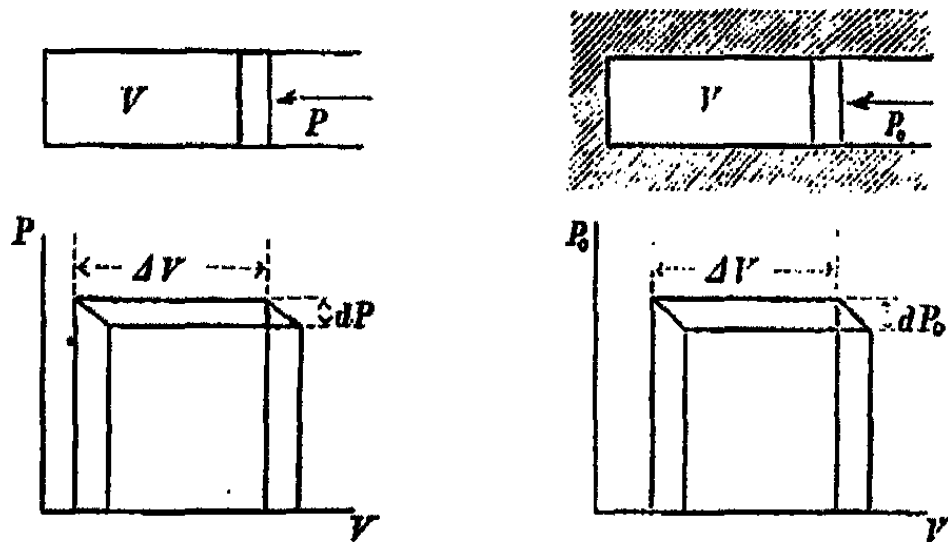
d. h. falls in geeigneter Weise SO_4Na_2 durch Druck, etwa in Pfeffer's Apparat, gehindert werden soll, sein Wasser aufzunehmen, sind dazu 600 Atmosphären bei 9° genügend und nothwendig.

Wir müssen jetzt zurück von der Affinitätsfrage Mitscherlich's zu den verdünnten Lösungen; da, wo es sich um Krystallwasserbindung handelt, gilt es offenbar enorme Concentrationen. Wo ich Sie bis dahin mit einigem, das in meinen »Études de dynamique chimique« zur Veröffentlichung kam, belästigte, handelt es sich jetzt um eine Arbeit, die in den »Archives Néerlandaises« erschien. Es galt den Beweis meiner Gleichung:

$$\frac{d.l.K}{d.T} = \frac{q}{2T^2},$$

die auch schon in meinen »Études« zur öfteren Anwendung kam. Diese Gleichung sei hier nur ganz beiläufig erwähnt, sie ist hier Nebensache. Hauptsache war, dass ich dieselbe für verdünnte gasförmige Systeme vermittelst reversibler Kreisprocesse ableiten konnte. Ich möchte jetzt auch für verdünnte Lösungen die Anwendbarkeit prüfen.

Da fiel mir auf, dass mit der halbdurchlässigen Wand sämtliche reversible Umwandlungen, die bei Gasen die Anwendung der Thermodynamik so wesentlich erleichtern, ebenfalls durchführbar sind für Lösungen, wie leicht aus der Figur ersichtlich.



Das war ein Lichtpunkt, und sofort entstand als unumgängliches Ergebniss, dass der osmotische Druck für verdünnte Lösungen, ganz dem Gasdruck entsprechend, sich mit der Temperatur ändern muss, also nach Gay-Lussac's Gesetz. Directer Vergleich ist am einfachsten. Links ist der bekannte Kreisprocess mit einem Gase vorgestellt. Die mitgetheilte Wärme bei T , welche für verdünnte Gase nur der äusseren Arbeit $P \Delta V$ entspricht, kommt bei einer Erniedrigung dT um $V dP$ als Arbeit hervor. Rechts ist der osmotische Druck P_0 gleich P gewählt; der Cylinder ist halbdurchlässig und in Wasser getaucht; die Volumvergrösserung, wiederum ΔV , entspricht dann (für verdünnte Lösung, wo die Verdünnungswärme Null) ebenfalls nur der äusseren Arbeit $P \Delta V$. Dann muss jedoch dieselbe Temperaturabnahme dT auch derselben Arbeitsleistung $V dP_0$ entsprechen, also $dP_0 = dP$. Beiläufig sei erwähnt, dass derartige Kreisprocesse sich sehr einfach gestalten, falls V so gross ist, dass ΔV keine wesentliche Druckänderung veranlasst. Andererseits ist dP so klein gegenüber ΔV , dass der Lauf der Adiabate unberücksichtigt bleiben kann.

Dies Resultat, Gay-Lussac's Gesetz für verdünnte Lösungen, war durchaus im Einklang mit den vorliegenden Zahlenergebnissen, wiewohl man nicht behaupten kann, dass dieselben zum Beweise ausreichen. Ein Blick auf die frühere Tabelle von Pfeffer's Resultaten mit 1 pCt. Zucker zeigt beides.

Dann fügt sich aber sofort eine zweite Beziehung hinzu, die schon Pfeffer nahe gelegen hatte: der osmotische Druck ist bei verdünnten Lösungen mit der Concentration proportional, d. h. aber neben dem Gay-Lussac'schen Gesetz dasjenige von Boyle. Obnehin entsteht dann der bekannte mathematische Ausdruck für beide:

$$P V = R T$$

und damit konnte ich meine oben erwähnte thermodynamische Formel beweisen und mein Zweck war erreicht.

Als es dann aber weiterhin zum Berechnen von R kam, stellte sich etwas ganz Unerwartetes heraus. Bekanntlich ist dieser Werth für Gase, falls die moleculare Menge z. B. in kg genommen wird, nach Avogadro constant und entspricht etwa 846, falls $P = \text{kg pro qm}$, $V = \text{cbm}$ genommen wird. Führen wir nun aber obigen, von Pfeffer z. B. für 69.8 erhaltenen Werth von 0.664 Atm. für 1 pCt. Zucker ein, so wird:

$$P = 0.664 \times 10333 \quad V = 34.2 \quad T = 279.8$$

also $R = 840$.

Ich sah hierin zunächst einen Zufall, konnte aber nicht umhin, die physikalische Deutung dieses Zutreffens, wenigstens für Zucker, mir klar zu machen: Gleichheit der beiden R -Werte für Gas und Lösung heisst nichts anderes, als dass der Zucker einen osmotischen Druck

ausübt, demjenigen Druck gleich, welchen er bei derselben Concentration und Temperatur in gasförmigem Zustande ausüben würde. Das ist aber Anwendbarkeit, für den Zucker wenigstens, von Avogadro's Satz auf dessen Lösung, unter Ersatz von Gasdruck durch osmotischen Druck.

II. Die Theorie der verdünnten Lösungen.

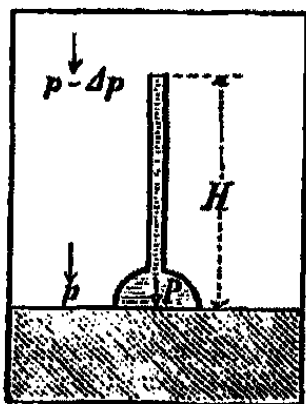
Wiewohl anfangs scheinbar zufällig, fand sich das oben erwähnte auffällige Ergebniss, Gleichheit von osmotischem und Gasdruck bei gleicher Molecularconcentration und Temperatur, so wiederholt und mit so vielen bereits erkannten und dann neu aufgefundenen Gesetzmässigkeiten verknüpft, dass kaum mehr an Zufall zu denken war.

Zunächst gelang es de Vries, auf Grund des ermittelten Avogadro'schen Satzes, Moleculargewichtsbestimmung in Lösungen mit gutem Erfolg durchzuführen. Es betraf die Raffinose, welcher nach Loiseau-Scheibler eine Formel mit C_{18} , nach Berthelot eine mit C_{24} zukäme. Zur Entscheidung wurde mit Zucker verglichen und von beiden ein Paar sogen. isotonische Lösungen dargestellt, d. h. ein Paar Lösungen mit gleichem osmotischen Druck. Dasselbe geschah in höchst eigenthümlicher Weise, indem die Pflanzenzelle hinzugezogen wurde, deren Inneres von einem elastischen sogen. Protoplast angefüllt ist; die Membran dieses Protoplasten ist halbdurchlässig, und in Lösungen mit grösserem osmotischen Druck eingetaucht, zieht sich der Protoplast, frei von der Zellwand, zurück, es tritt sogen. Plasmolyse ein; hat die Lösung jedoch kleineren osmotischen Druck als der Inhalt vom Protoplasten, so füllt letzterer die Zelle nach wie vor an. Die Grenzerscheinung wird nun für eine Lösung von Zucker und eine von Raffinose aufgesucht und so an beiden Isotonie bewiesen. Dann hat man nur das Verhältniss der in gleichen Volumina vorhandenen Mengen, wie bei Gasen, für die Moleculargewichtsbestimmung zu verwenden, und die Raffinose kommt mit C_{18} heraus.

Hauptsache ist, dass diese Schlussfolgerung seitdem durch die Spaltung der Raffinose in gleiche Mengen der drei Zucker mit C_6 , nämlich Glucose, Galactose und Lävulose, vollkommen sichergestellt ist.

Und jetzt die zusammenhängenden Gesetzmässigkeiten.

Die Tensionsabnahme zunächst. Denken wir uns, mit Arrhenius, ein osmotisches Gleichgewicht mit 1 procentiger Lösung, der Steighöhe H , so entspricht der osmotische Druck P offenbar der Säule H als Lösung, die Tensionsabnahme der Säule H als Dampf. Ganz wie früher erhalten wir also jetzt für beliebige Lösungsmittel:



Tensionsabnahme: Osm. Druck =

$$0.08956 \frac{M}{2} \frac{\text{Tension}}{760} : 1000 s,$$

worin s das spezifische Gewicht des Lösungsmittels, M sein Molekulargewicht als Dampf. Falls der osmotische Druck dem Gasdruck gleich ist, wird sie, beim Vergleich mit Wasserstoff:

$$\frac{10 s}{0.08956 \frac{1}{2}} = 760,$$

für 1 procentige Lösung eines Körpers mit Molekulargewicht m . Somit:

$$\frac{\text{Tensionsabnahme}}{\text{Tension}} m = 0.01 M,$$

das ist aber nichts anderes als der bekannte Raoult'sche Satz, dass die molekulare, relative Tensionsabnahme gleich $1/100$ des Molekulargewichts vom Lösungsmittel ist.

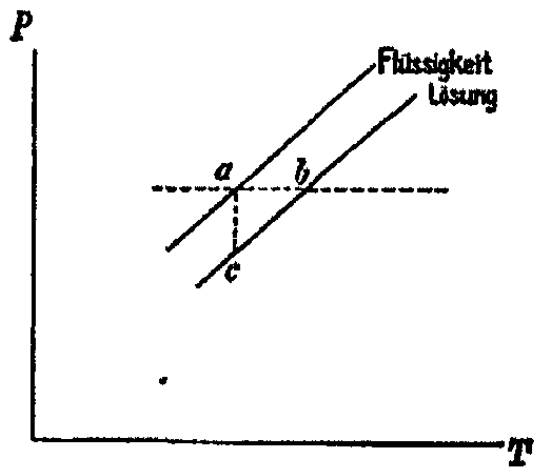
Bemerken wir, dass hier, wie immer, wo es sich um verdünnte Lösungen handelt, nur ein Limitgesetz vorliegt, das nur strenge Gültigkeit für unendlich grosse Verdünnung beanspruchen kann und also in strenger Form sich folgendermaassen gestaltet:

$$\frac{d.p}{p d.m} = M.$$

Folgende Tabelle enthält die für ziemlich verdünnte Lösungen erhaltenen Resultate:

Formel	M	Relat. mol. Tensionsabnahme
H ₂ O	18	0.185
PCl ₃	138	1.49
CS ₂	76	0.8
CCl ₄	154	1.62
CHCl ₃	120	1.3
C ₅ H ₁₀	70	0.74
C ₆ H ₆	78	0.83
JCH ₃	142	1.49
CH ₄ O	32	0.33
C ₄ H ₁₀ O	74	0.71
Hg	200	2 (Gallium).

Die Siedepunktserhöhung in zweiter Linie. Ziehen wir ein Stück der Tensionscurve für Flüssigkeit und Lösung. Die Horizontale ab entspricht dem Atmosphärendruck, also a Siedepunkt der Flüssigkeit, b der Lösung, ab Siedepunktsteigerung ($d.T$), ac Tensionsabnahme ($d.p$), dann ist nur in der bekannten Beziehung:



$$\frac{d.p}{d.T} = \frac{q}{2T}.$$

worin q die latente Dampfwärme pro Kilogrammolekül, obige Beziehung von Raoult einzuführen:

$$\frac{\Delta p}{p} m = 0.01 M,$$

und es entsteht:

$$m \Delta T = \frac{0.02 T^2}{q/M} = \frac{0.02 T^2}{W} \left(\text{oder streng } m \frac{d.t}{d.m} = \frac{2 T^2}{W} \right)$$

d. i. aber die bekannte van't Hoff-Beckmann-Arrhenius'sche Beziehung für die moleculare Siedepunktssteigung, welche wiederum durch folgende Tabelle bestätigt wird (W = latente Dampfwärme pro kg):

Substanz	$\frac{0.02 T^2}{W}$	Beckmann
CHCl_3	36.6	37—39
CS_2	23.7	23—25
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	25.3	25—26
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	11.5	11—13
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$	26.1	27
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	21.1	20—22
H_2O	5.2	5—5.6
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	16.7	16—17

Die Gefrierpunktserniedrigung zuletzt. Bekanntlich entsteht in entsprechender Weise $\frac{0.02 T^2}{W}$ als Ausdruck für die moleculare Gefrierpunktserniedrigung und konnte in der der Schwedischen Akademie überreichten Abhandlung, wo ich zuerst Avogadro's Satz für Lösungen als »propriété curieuse de la matière diluée« beschrieb, auf Bestätigung durch Raoult's sogen. Normal-Zahlen hingewiesen werden:

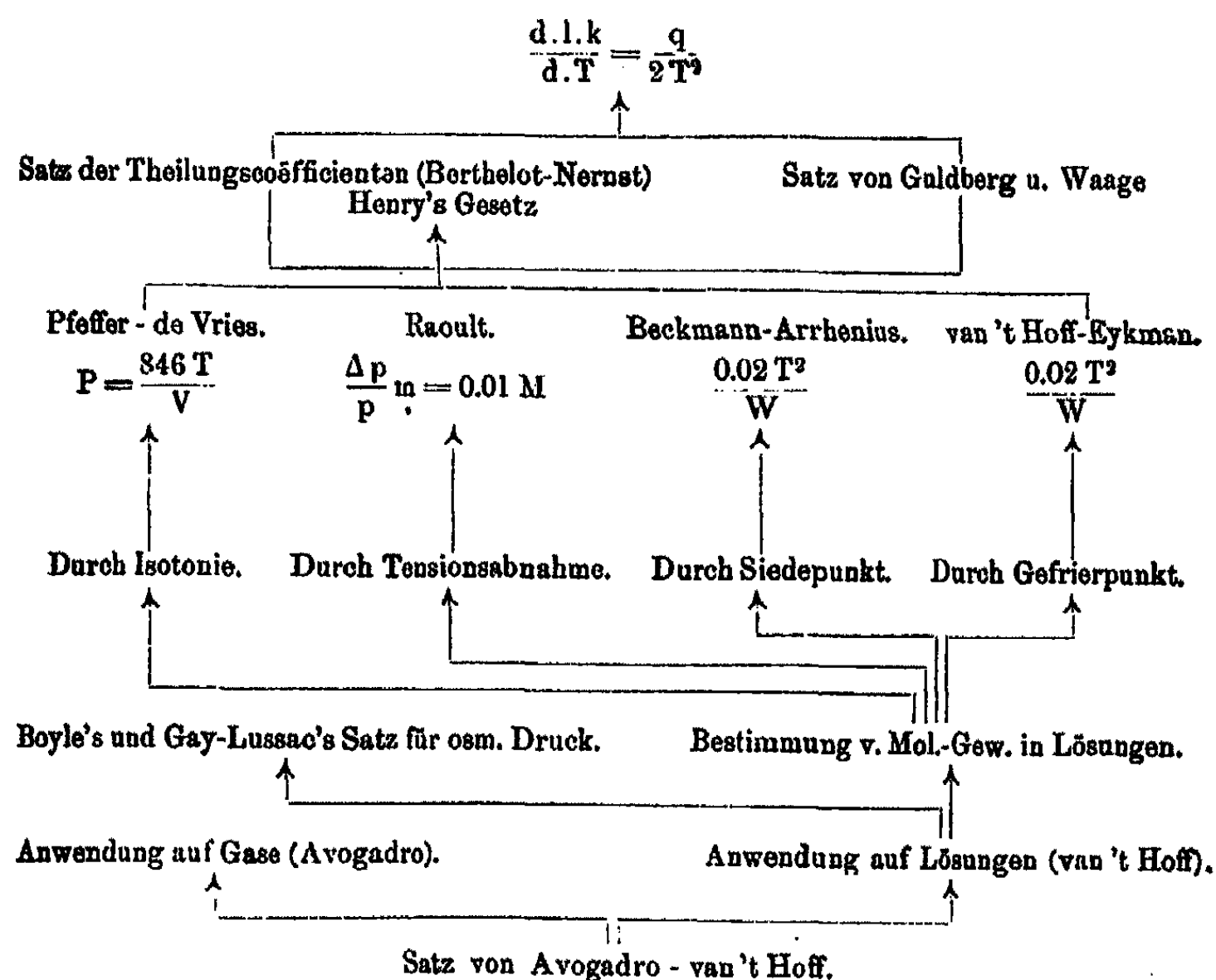
Substanz	W	T	$0.02 \frac{T^2}{W}$	Raoult
H_2O	79	273 + 0	19	28.5
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	43	273 + 17	39	38.6
CH_2O	56	273 + 9	28	27.7
C_6H_6	29	273 + 5	53	50
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	22	273 + 5	70	70.7

Vorsichtshalber habe ich damals nicht nur von »propriété curieuse« gesprochen, sondern zuerst noch Petterson ersucht, die von mir für Bromäthylen aus Raoult's Zahlen prognosticirte latente Schmelzwärme 13 zu prüfen. Erst nach deren Bestätigung erfolgte Publication und seitdem ist diese Bestätigung, speciell durch Eykman, in grösstem Umfang durchgeführt.

Folgende Tabelle enthält nebeneinander die berechneten und gefundenen Wärmewerthe:

Substanz	W. ber.	gef.	Substanz	W. ber.	gef.
Laurinsäure	44	45	Thymol	27	28
Naphtalin	36	36	Urethan	41	41
Phenol	25	26	N ₂ O ₄	33	34
<i>p</i> -Toluidin	39	39	JCl _α	16	16
Diphenylamin	21	24	JCl _β	14	14
Naphtylamin	20	26	Hg	2.8	2—3
Diphenyl	28	29	Sn	13	14—17
Azobenzol	29	29			

Die Zeit fehlt, um sämtliche andere Beziehungen, die mit der Grundannahme $R = 846$ verknüpft sind, noch weiter zu verfolgen, und ein tabellarischer Ueberblick muss genügen:



III. Die Abweichungen.

Ist nun das bis dahin entwickelte Gesamtbild als eine Theorie der Lösungen zu betrachten?

Im Wesentlichen nicht. — Es handelt sich vielmehr um eine nothwendige Verknüpfung von theilweise schon sehr alten, zum andern Theil auch ganz neuen Versuchsergebnissen und Gesetzmässigkeiten. Und ich glaube kaum, dass gegen diesen Zusammenhang ernste Bedenken zu erheben sind.

Auch ist es nicht einmal nothwendig, den osmotischen Druck zum Ausgang zum wählen; es liess sich das Ganze wohl ebenso gut aus Henry's oder aus dem Raoult'schen Gesetz herleiten.

Nur ist das osmotische Gesetz ein so handgreiflich einfacher Ausdruck des ganzen Verhaltens, und dessen physikalischer Inhalt lässt sich so leicht in Worten geben und bildlich vorstellen:

Wenn eine verdünnte Materie sich in einer Umgebung befindet, worin sie sich durch Diffusion auszubreiten versucht, so ist bei gegebener Temperatur der Druck, welcher sie daran verhindert, nur von der Zahl der Moleküle abhängig; unabhängig von deren Natur und vom Medium.

Wo fängt dann aber die Theorie der Lösungen an! Meiner Meinung nach dort, wo man die Abweichungen als von secundärer Natur zu deuten sucht.

Derartige Abweichungen liegen vor und zeigen sich dann offenbar gleichzeitig im Nichtzutreffen von sämmtlichen, nach oben verknüpften Gesetzmässigkeiten: abnormer Werth von osmotischem Druck, Abweichung von Henry's Gesetz, unerwartete Gefrierpunktserniedrigung u. s. w.

Wenn ich also jetzt zur eigentlichen Theorie der Lösungen vorgehe, so handelt es sich darum, kurz zu erwähnen, in welcher Weise diese Abweichungen zu deuten gesucht sind und mit welchem Erfolg.

Eins ist dabei ins Auge zu fassen: die erwähnten Beziehungen, falls überhaupt gültig, beanspruchen nur, die Sachlage bei grosser Verdünnung darzustellen, sind also Limitgesetze, wie auch das von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro.

Aber auch bei grosser Verdünnung sind bekanntlich Abweichungen vorhanden: Einige Gefrierpunktserniedrigungen sind unerwartet klein, andere sind unerwartet hoch.

Dass dies aber nicht so weit geht, dass die Hauptzüge verschwinden, das wird wohl am besten dadurch bewiesen, dass Raoult, Jahre vor der Lösungstheorie, immer die jetzt berechneten Werthe als »normal« bezeichnet hat.

Die kleineren Gefrierpunktserniedrigungen, also die kleineren osmotischen Drucke, sind zweierlei Art. Das eine Mal kommen Werthe heraus, die offenbar in der Hälfte des Normalwerths liegen. Es sind speciell die hydroxylhaltigen Körper, Alkohole und Säuren, in benzolischer Lösung.

Sofort sind diese Abweichungen gedeutet als von Bildung doppelter Moleküle herrührend. Und diese Erklärung fand ihre Berechtigung darin, dass derartige Lösungen öfters beim Verdünnen zum Normalwerth führten, als fände eine Dissociation der Doppelmoleküle statt.

Zweitens aber war längst bekannt, dass einige Säuren, Ameisen- und Essigsäure, auch im Gaszustand die doppelmoleculare Natur zeigen.

432

112







1
2
3

1

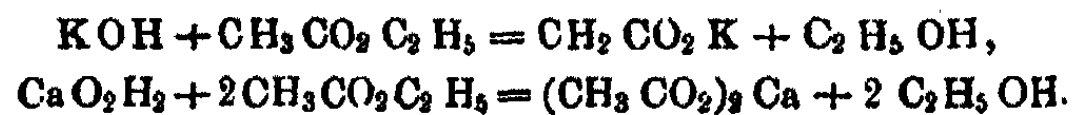
Diese sogen. isotonischen Coëfficienten, die man bei so vielen physiologischen Versuchen als bedingende Factoren wiederfindet, sollten schliesslich der Theorie nach gleich 1 sein, sie waren also offenbar für die Entwicklung einer »Theorie der Lösungen« in hohem Grade bedenklich und haben mich in meiner schwedischen Abhandlung denn auch davon zurückgehalten, wo ich immer nur ziemlich nebensächlich von einer merkwürdigen, öfters wiedergefundenen Eigenschaft der verdünnten Materie sprach.

Seitdem ist bekanntlich die Sachlage verändert. Arrhenius hat darauf hingewiesen, dass nur elektrolytisch leitende Lösungen die abnorm hohen Werte zeigen, und zahllose Gründe werden jetzt angeführt, um die abnorm hohen Werte zu erklären, durch das Vorhandensein von in Ionen gespaltenen Molekülen in Lösung. Ich habe die Zahlenergebnisse beigelegt, die sich für die hier gesammelten, am meisten bedenklichen Fälle ergeben haben, und Sie ersuchen, was in dieser Weise wirklich schon erreicht ist.

Substanz	Isot. Coëff. gef.	D ⁰ aus Leitfähigkeit ber.
KCl	1.81	1.85
NH ₄ Cl	1.82	1.84
Ca(NO ₃) ₂	2.48	2.46
LiCl	1.92	1.84
MgCl ₂	2.8—2.3	2.48
MgSO ₄	1.2—1.4	1.35
FeCy ₆ K ₄	3.09	3.07
Co ₂ Cy ₁₂ K ₆	6.02	5.93
Brechweinstein	1.2	1.37
Seignettesalz	2.47	2.39

Ob nun diese Annahme von elektrolytischer Dissociation der Wirklichkeit entspricht? Ich bin eben daran, mir darüber eine Meinung zu verschaffen, und ich bitte Sie noch eine kurze Weile um Gehör für dasjenige, was auf dem beschränkten, aber wichtigen Gebiet der Verseifung sich bis dahin herausgestellt hat.

Es waren zunächst die Untersuchungen über Reaktionsgeschwindigkeit, Verseifung durch Basen, womit ich 1883 mit Reicher beschäftigt war. Wir hatten Ester verseift und möglichst genau den Reaktionslauf verfolgt. Wir hatten Natron genommen und Kali und schritten zum Kalk. Der Gedanke lag uns nahe, im letzten Fall einen anderen Reaktionsverlauf zu finden; sind doch die betreffenden Gleichungen:



Proportionalität von Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Quadrat der Ester-Concentration konnte im letzten Falle, mit der Concentration selbst im ersten erwartet werden. Wir finden in beiden Fällen dasselbe, sogar fast identische Geschwindigkeit:

Kali 2.298

Kalk 2.285

Die damals für mich auffällige Thatsache fand sofort ihre Erklärung, indem nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation die Reaction in beiden Fällen vom selben Hydroxyl veranlasst wird und demnach:



entspricht.

Eine entsprechende Bestätigung wurde durch die Versuche Ostwald's gebracht in der Thatsache, dass die starken verdünnten Säuren ebenfalls gleiche Verseifungsgeschwindigkeit bewirken. Die Erklärung geht dann dahin, dass hier das H-Ion die Wirkung veranlasst.

Dann kam aber ganz neuerdings durch die Untersuchung von Wys in meinem Laboratorium die Verseifung durch das Wasser selbst in Untersuchung. Diese hatte jetzt erneutes Interesse wegen der Frage, ob das Wasser seine bekanntlich äusserst geringe verseifende Wirkung den darin in ganz geringem Grade vorhandenen OH- und H-Ionen verdankt.

Die Sache liegt hier, experimentell sowie auch theoretisch, etwas verwickelter.

Experimentell wird die verseifende Wirkung des Wassers sofort nach angefangener Verseifung gestört durch die Mitwirkung der gebildeten Säure, also wäre nur ganz im Anfang zu messen.

Theoretisch ist die Combination von H- und HO-Ionen in deren Wirkung und auch wieder die Zunahme der ersteren durch die Säure-Bildung zu beachten.

Experimentell ist die Lösung gebracht, indem als Mittel zur Untersuchung das bis dahin beste quantitative Mittel zur Säurebestimmung in äusserst verdünnter Lösung gewählt wurde, wo es sich um Normalitäten von 0.00005 handelt: die Leitfähigkeit.

Was nun überhaupt die Untersuchung zum guten Abschluss gebracht hat, ist die theoretische Vorhersagung und die experimentelle Bestätigung eines Geschwindigkeitsminimums.

Was geht hier vor sich?

Die H- und OH-Ionen im Wasser verseifen: es bildet sich Säure, die durch elektrolytische Spaltung H-Ionen erzeugt. Das Gleichgewicht jedoch, das zwischen H und OH einerseits, H₂O anderseits besteht:



macht ein Zurückgehen der Hydroxylionen beim Auftreten neuer H-Ionen nothwendig.

Diese Hydroxylionen verseifen aber eben stark, und zwar wie die Geschwindigkeit der Basenwirkung beweist, 1400mal so stark wie die H-Ionen.

Also Abnehmen der Geschwindigkeit, danach jedoch Ansteigen durch die fortwährend mehr entstehende Säuremenge, mit anderen Worten: es muss eine Minimalgeschwindigkeit auftreten.

Mathematisch haben wir

$$\text{Geschwindigkeit} = KC(C_H + 1400 C_{OH})$$

C = Concentration des Esters, C_H und C_{OH} die der Ionen; also auch:

$$C_H C_{OH} = k$$

Geschwindigkeitsänderung:

$$d C_H + 1400 d C_{OH}$$

Geschwindigkeitsminimum $d C_H = -1400 d C_{OH}$

und $C_{OH} d C_H = -C_H d C_{OH}$

also
$$C_{OH} = \frac{C_H}{1400}$$

Das Minimum tritt also ein, wenn 1400 H-Ionen neben einem

OH-Ion vorhanden sind. Graphisch wird die Sache ungefähr wie nebenstehend: die Anfangsgeschwindigkeit soll nach etwa zwei Stunden auf etwa $\frac{1}{20}$ des Anfangswerthes sinken.

Als dies Rechenresultat vorlag, zeigte sich, dass in zwei schon gemachten Beobachtungsreihen das Minimum faktisch vorlag.

Dann aber wurde eine dritte, mit möglichster Vorsorge ausgeführte Versuchsreihe hinzugefügt, um die Minimalgeschwindigkeit genau kennen zu lernen und so die Dissociation des Wassers zu bestimmen; sie war $0.071 \cdot 10^{-6}$ pro Minute in Normallösung von Ester.

Entsprechend $0.12 \cdot 10^{-6}$ Grammmolekül Wasser dissociirt pro Liter.

Was nun diesem Resultat noch eine so überaus hohe Bedeutung gab, ist, dass Ostwald kurz vorher auf ganz anderem Wege zu

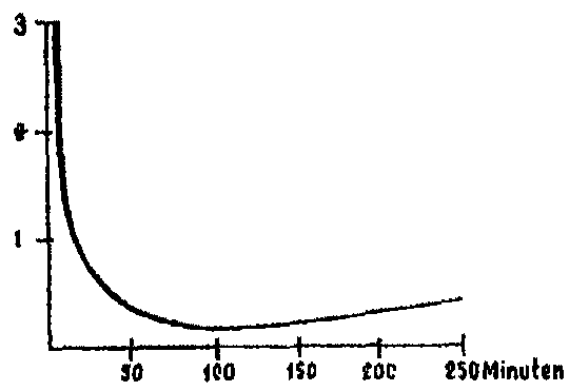
$$0.74 \text{ bis } 0.27 \cdot 10^{-6}$$

kam, während er aus Kohlrausch's Leitfähigkeit

$$0.6 \cdot 10^{-6}$$

als Maximum fand, Arrhenius-Shields $0.11 \cdot 10^{-6}$. Bredig etwa $0.6 \cdot 10^{-6}$.

Ist damit nun die Theorie der elektrolytischen Dissociation erwiesen? Wohl keineswegs. Sie hat jedoch auf dem Gebiet der Verseifung ganz unerwartet viel geleistet.



2. C. Loring Jackson und Sidney Calvert: Ueber Bromderivate des *m*-Phenylendiamins.

(Eingegangen am 12. Dezember.)

Soeben ersehen wir aus einer Notiz in dem Journal für praktische Chemie 48, 140, dass es Hrn. W. Vaubel gelungen ist, aus *m*-Phenylendiamin durch Behandlung mit einer Mischung von Kaliumbromid, Kaliumbromat und Schwefelsäure ein Bromsubstitutionsproduct zu gewinnen. Dies zwingt uns zur Veröffentlichung der unsererseits im vergangenen Jahre bei der Einwirkung von Brom auf *m*-Phenylendiamin erlangten Resultate.

Wenn eine Lösung von *m*-Phenylendiaminchlorhydrat oder eine Mischung der freien Base und Wasser mit nicht überschüssigem Brom behandelt wird, so bildet sich ein weisser Niederschlag von Tribromphenylendiamin, $C_6HBr_3(NH_2)_2$, welches bei 157° schmilzt. Unsere Beobachtung steht demnach mit der von Hrn. Vaubel in Einklang, aber nicht mit der von Hrn. Hollemann¹⁾, demzufolge *m*-Phenylendiamin unter diesen Bedingungen nur ein zweifach substituirtes Product liefert.

Das Tribromphenylendiacetamid, $C_6HBr_3(NHC_2H_3O)_2$, schmilzt oberhalb 330° .

Wird das *m*-Phenylendiacetamid mit Brom behandelt, so nimmt es nur zwei Atome Brom auf, selbst wenn das Brom im Ueberschuss ist. Das so gewonnene Dibrom-*m*-phenylendiacetamid, $C_6H_2Br_2(NHC_2H_3O)_2$, schmilzt bei 260° ; das entsprechende Diamin, $C_6H_2Br_2(NH_2)_2$, bei 136° .

Das Monobromderivat haben wir bisher nicht dargestellt, glauben aber, dass es vielleicht durch Zersetzung von $C_6H_4NHC_2H_3ONBrC_2H_3O$ gewonnen werden kann, einer Substanz, welche sich zu bilden scheint, wenn ein Brommolekül zu einer Lösung von *m*-Phenylendiacetamid in Eisessig hinzugefügt wird. Dieses specielle Arbeitsgebiet werden wir indessen zu Gunsten des Hrn. Vaubel verlassen.

Ueber die Einzelheiten unserer im Vorstehenden skizzirten Arbeiten und über die besonderen Eigenschaften der bezeichneten Substanzen, sowie über das Verhalten des Tribromdinitrobenzols bei der Reduction, welches zu der vorliegenden Untersuchung Veranlassung gab, werden wir in einer demnächst an anderer Stelle erscheinenden Mittheilung berichten.

Harvard University, Cambridge U. St. 30. November 1893.

¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1865, 555.

S. G. Darier: Ueber Chrysin.

(Eingegangen am 28. December.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Graebe, welcher vermuthete, dass das Chrysin $C_{15}H_{10}O_4$ eine dem Euxanthon ähnliche Constitution besitze, habe ich eine Untersuchung dieses von Piccard in den Pappelknospen aufgefundenen gelben Farbstoffs unternommen. Durch die Uebernahme einer Assistentenstelle hat meine Untersuchung eine Unterbrechung erlitten; ich theile nun meine Resultate mit, da sie im Allgemeinen zu denselben Schlussfolgerungen führen, wie die im letzten Heft dieser Berichte (S. 2901) von St. v. Kostanecki über Chrysin veröffentlichten.

Das zu meinen Versuchen benutzte Chrysin hatte ich nach den Angaben von Piccard dargestellt und ungefähr dieselbe Ausbeute (2.5—3 g aus 1000 g Pappelknospen) erhalten. Versuche, die Gewinnung desselben zu vereinfachen, hatten bisher kein günstiges Resultat geliefert.

Trotz vieler Versuche ist es mir nicht gelungen, das Chrysin in ein Phenylhydrazon oder ein Acetoxim überzuführen. Es ist daher unwahrscheinlich, dass es sich von einem eigentlichen Keton herleitet und spricht dieses negative Resultat vielmehr dafür, dass es wie das Euxanthon einen Pyronring enthält.

Um die Anzahl der Hydroxyle zu bestimmen, habe ich in ähnlicher Weise wie v. Kostanecki die Aether untersucht und gleichfalls die Acetylverbindung des Tectochrysin erhalten, welche bei 148° schmolz und deren Analyse der Formel $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(O.COCH_3)$ entsprach. Sie stimmt also mit dem von Kostanecki beschriebenen Acetylchrysinmethyläther überein. Die Untersuchung der Aether, welche ich nach Beschaffung neuen Materials fortsetzen wollte, werde ich in Folge der Publication von Kostanecki nicht weiterführen.

Zu der Ansicht, dass das Chrysin zwei Hydroxyle enthält, bin ich ferner durch die Untersuchung des bisher nicht bekannten Dinitrochrysin gelangt. Piccard hatte beim Behandeln von Chrysin mit verdünnter Salpetersäure ein Mononitrochrysin und ausserdem Oxalsäure und Benzoëssäure erhalten.

Ich habe die Einwirkung etwas stärkerer Salpetersäure versucht, um zu sehen, ob Chrysin wie Euxanthon in Dinitroresorcin sich überführen lässt. Chrysin wurde während 20—30 Minuten mit Salpetersäure von 1.35 spec. Gewicht gekocht, dann das Product zum Verjagen der meisten Salpetersäure auf dem Wasserbade concentrirt und dann mit Wasser versetzt. Es blieb eine röthlich gefärbte Verbindung ungelöst, welche, aus Alkohol krystallisirt, in rosenrothen Blättchen erhalten wurde. Sie löst sich in Wasser sehr wenig, reichlicher,

doch auch wenig in Alkohol. Alkalien lösen sie leicht und sind die Lösungen gelb gefärbt. Das Dinitrochrysin schmilzt bei 272° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $C_{15}H_5O_4(NO_2)_2$.

Procente: C 52.32, H 2.32, N 8.14.

Gef. » » 52.24, » 2.59, » 8.37.

Wird dasselbe längere Zeit mit Salpetersäure von 1.35 spec. Gewicht gekocht, so entsteht wesentlich Oxalsäure und Benzoesäure.

Mit Essigsäureanhydrid während 2—3 Stunden auf $130-135^{\circ}$ erhitzt, wurde es in ein Acetylderivat verwandelt. Dasselbe wurde mit Wasser gefällt, mit Alkohol ausgekocht und aus Benzol krystallisiert. Es bildet gelbe Nadeln, welche bei 229° (uncorr.) schmelzen und in Benzol gut und in Alkohol unlöslich sind. Die Analyse entspricht genau einem Diacetyldinitrochrysin.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_5O_2(NO_2)_2(O.COCH_3)_2$.

Procente: C 53.28, H 2.80.

Gef. » » 53.34, » 2.90.

Beweisender noch für das Vorhandensein zweier Hydroxyle ist die Zusammensetzung der Salze.

Das Kaliumsalz wurde durch Vermischen einer heissen alkoholischen Lösung von Dinitrochrysin mit alkoholischem Kalihydrat als eine gelbe, krystallinische Fällung erhalten. In Wasser ist es sehr löslich. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes entsprach der Formel $C_{15}H_5O_2(NO_2)_2(OK)_2 + H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: C 41.08, H 1.82, K 17.80.

Gef. » » 41.21, » 1.93, » 17.50.

Das Calciumsalz wurde durch Fällen der Lösung von Dinitrochrysin in Ammoniak durch Chlorcalcium erhalten. Das bei 140° getrocknete Salz verlor auch bei $160-170^{\circ}$ nichts mehr an Gewicht und entspricht der Calciumgehalt der Formel $C_{15}H_5O_2(NO_2)_2O_2Ca$.

Analyse: Ber. Procente: Ca 10.47.

Gef. » » 10.12.

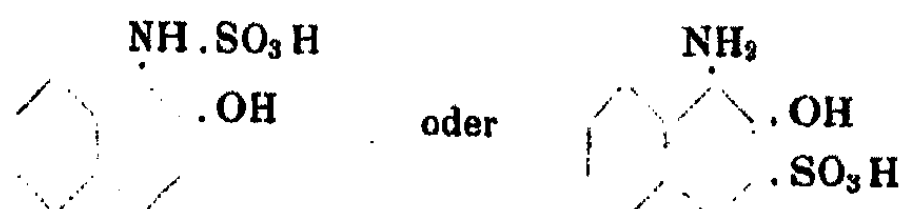
Aus diesen Analysen geht also wie aus den Untersuchungen von Kostanecki hervor, dass das Chrysin zwei Hydroxyle enthält und spricht das oben angeführte Verhalten gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin, sowie die Aehnlichkeit zwischen Chrysin und Euxanthon für das Vorhandensein eines Pyronrings, wie dies in der von Kostanecki aufgestellten Formel einen den bisher bekannten That-sachen entsprechenden Ausdruck findet.

Genf. Universitätslaboratorium.

4. M. Böniger: Ueber 1.2-Amidonaphtol-4-monosulfosäure und Derivate derselben.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn W. Will.)

In seinen Untersuchungen über die Einwirkung schwefliger Säure auf Isonitrosoverbindungen hat M. Schmidt¹⁾ durch Einleiten von schwefliger Säure in eine alkoholische Lösung von 1.2-Nitrosonaphtol oder durch Ansäuern einer Lösung desselben in kochendem Natriumbisulfit eine Amidonaphtolsulfosäure erhalten, von welcher er unentschieden lässt, ob sie der Constitution



entspricht.

Vom technischen Gesichtspunkte aus mit der nämlichen Frage beschäftigt, bin ich unabhängig von Schmidt zu Resultaten gelangt, nach welchen verschiedene seiner Angaben der Berichtigung bedürfen und durch welche nunmehr die Constitution der in Frage stehenden Amidonaphtolsulfosäure endgültig aufgeklärt wird.

In glatter Weise und unter Ausschluss der bei dem Verfahren von Schmidt unvermeidlichen sowohl die Ausbeute als die Reinheit des Productes beeinträchtigenden Nebenreactionen verläuft.

Die Darstellung der 1.2-Amidonaphtolmonosulfosäure aus 1.2-Nitrosonaphtol,

wenn man dieses letztere, am Besten in Form einer durch Nitrosirung von β -Naphtol in wässriger Lösung erhältlichen, 6—7 procentigen, fein schlammigen Paste durch Einrühren in die 3—4fache Menge (auf trockenes Nitrosonaphtol bezogen) kalter Natriumbisulfitlösung von 40° Bé in die leicht lösliche Bisulfitverbindung überführt, die man von geringen Verunreinigungen abfiltrirt. Aus dieser schwach gelblich gefärbten Lösung kann das Nitrosonaphtol durch Zusatz überschüssiger Natronlauge jederzeit schon in der Kälte in Form seines bekannten grünen Natronsalzes ausgefällt werden. Beim Ansäuern mit der 3—4fachen Menge Salzsäure von 21 Bé bewirkt nun die freiwerdende schweflige Säure gleichzeitige Sulfurirung und Reduction. Man hält die Temperatur am Besten zwischen 30 und 40°; bei höherer Temperatur entstehen unter Braunfärbung immer auch Disulfosäuren. Bei niedriger Temperatur dagegen erfüllt sich die Flüssigkeit bald mit feinen weissen Nadelchen und gesteht dadurch

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 44, 513.

im Laufe einiger Stunden zu einem steifen Brei. Die ausgeschiedene Amidonaphtolsulfosäure bildet, abfiltrirt und neutral gewaschen, ein schwach röthlichweiss gefärbtes krystallinisches Pulver, das sich als vollkommen rein und einheitlicher Natur erweist.

Durch Umkrystallisiren aus kochender Bisulfitlösung erhält man nicht, wie Schmidt angiebt, die unveränderte Amidonaphtolsulfosäure, sondern wie bei der isomeren, unter dem Namen »Eikonogen« bekannten 1.2-Amidonaphtol-6-monosulfosäure

das saure Natronsalz, $C_{10}H_5(OH)(NH_2)SO_2Na$, in schwach gelblichweissen, bis zu 2 cm langen Krystallnadeln, die sich am Licht bald röthlich färben. Während die freie Säure in kochendem Wasser unlöslich ist, löst sich das saure Natronsalz darin, wenn auch schwer, doch in erheblichen Mengen und ertheilt demselben die von Schmidt bereits an der Bisulfitlösung beobachtete blaue Fluorescenz. Die wässrigen Lösungen zersetzen sich bei anhaltendem Kochen; ebenso verändert sich die Lösung in Acetaten schon in der Kälte unter Braunfärbung.

Die in üblicher Weise mit neutralem Kaliumsulfid und Potasche aus unserm sauren amidonaphtolsulfosauren Natron dargestellte Entwicklerlösung, welche bei eingehenden photographischen Versuchen vielversprechende, dem Eikonogen sehr nahekommende Resultate gab, zeigte bei längerem Stehen den gleichen Uebelstand: die Lösungen zersetzten sich unter Abscheidung eines braunvioletten voluminösen Niederschlages, wodurch ihre Verwendung in der Photographie ausgeschlossen wird.

1.2-Naphtochinon-4-monosulfosäure.¹⁾

Bei der Einwirkung von Salpetersäure oder gasförmiger salpetriger Säure auf diese 1.2-Amidonaphtolmonosulfosäure hat Schmidt kein einheitliches Product isoliren können, während er durch Einwirkung von Natriumnitritlösung und Zersetzen der entstandenen gelben Lösung mit verdünnter Schwefelsäure eine Nitro- α -amido- β -naphtolsulfosäure erhalten haben will.

Nach meinen Beobachtungen verläuft die Einwirkung von Salpetersäure ebenso wie diejenige von salpetriger Säure in vollkommen normaler Weise; es entsteht hierbei, wie dies von Witt schon für eine Reihe von Orthoamidonaphtolsulfosäuren nachgewiesen worden ist, die entsprechende β -Naphtochinonsulfosäure. Salpetersäure wie auch salpetrige Säure wirken als einfache Oxydationsmittel und können ohne Aenderung des Reactionsproductes ersetzt werden durch Chlor und Brom oder auch in saurer Lösung durch Mangan-

¹⁾ Das Verfahren zur Darstellung derselben aus 1.2-Nitrosonaphtol ist Gegenstand einer deutschen Patentanmeldung S.7608 der Firma Sandoz & Cie.

oder Bleisuperoxyd; doch führt gerade Salpetersäure am bequemsten und in vollständig quantitativer Weise zum Ziel.

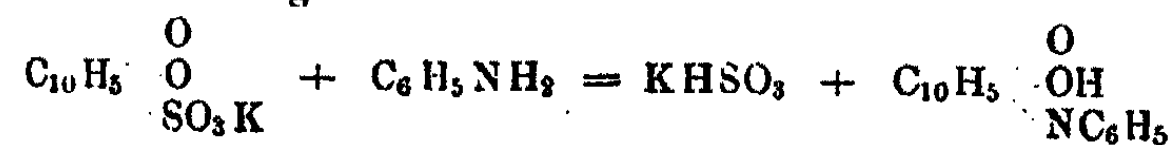
Rührt man die Amidonaphtolsulfosäure allmählich in das $1\frac{1}{2}$ -fache Gewicht Salpetersäure von 20 pCt. ein, so entsteht unter Entwicklung von Stickoxydgasen ein dicker gelber Brei von β -naphtochinonsulfosaurem Ammonium. Derselbe wird in Wasser gelöst und durch Zusatz einer concentrirten Chlorkaliumlösung das Reactionsproduct als 1.2-naphtochinonsulfosaures Kalium in Form goldgelber Nadelchen ausgefällt. Dasselbe ist bedeutend schwerer löslich als das Natrium- oder Ammoniumsalz. Das trockene Kalisalz verpufft zwischen 170° bis 175° .

Die so erhaltene 1.2-Naphtochinonsulfosäure ist eine sehr reactionsfähige Verbindung und zwar nicht bloss wegen ihres Chinoncharakters sondern besonders zufolge der speciellen Stellung der Sulfogruppe zum Chinonrest.

Giebt man zu einer wässrigen Lösung von einem Theil 1.2-naphtochinonsulfosaurem Kali unter gutem Umschütteln einen Theil Anilin, so entsteht sofort schon in der Kälte ein feurig zinnoberrother Niederschlag. Die Fällung wird durch Aufkochen, wobei bereits Schwefligsäuregeruch auftritt, nur unbedeutend verstärkt. Das Reactionsproduct ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkalien mit gelber Farbe. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, erhält man goldglänzende Nadeln, die über 240° unter Zersetzung schmelzen. Mit Alkohol unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure eine Stunde im Rückflusskühler gekocht, wird der Körper unter Anilinabspaltung übergeführt in β -Oxy- α -naphtochinon vom Schmp. 190° . Zuzufolge dieser Eigenschaften liegt also

Anilidonaphtochinon, $C_{10}H_5$ $\begin{matrix} O(1) \\ OH(2) \\ N.C_6H_5(4) \end{matrix}$, vor, dessen Bildung

nach der Gleichung



verläuft. Durch diese Umsetzung ist die 1.2-Naphtochinonsulfosäure als 1.2.4-Naphtalinsubstitutionsproduct charakterisirt und sie ist demzufolge identisch mit derjenigen, welche Witt und Kaufmann¹⁾ durch Oxydation der 2.1-Amidonaphtol-4-monosulfosäure dargestellt haben. Rückschliessend ist durch diese glatte Ueberführung aber auch die Constitution der aus 1.2-Nitrosonaphtol und schwefliger Säure sich bildenden Amidonaphtolsulfosäure klargestellt; dieselbe ist

das bis dahin noch unbekannte 1.2.4-Derivat, $C_{10}H_5$ $\begin{matrix} NH_2(1) \\ OH(2) \\ SO_3H(4) \end{matrix}$

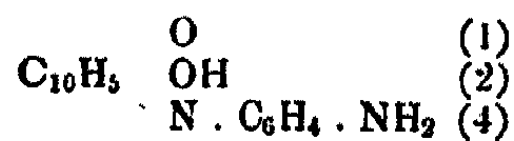
¹⁾ Diese Berichte 24, 3157.

Die nahezu quantitative Umsetzung der 1.2-Naphtochinon-4-sulfosäure mit Anilin, welche mit Leichtigkeit 90 pCt. der berechneten theoretischen Ausbeute giebt, liefert einen bemerkenswerthen Maassstab für die Leichtigkeit, mit welcher die Abspaltung der Sulfogruppe und die Umlagerung vom β -Naphtochinon- in den α -Naphtochinontypus im Moleküle der 1.2-Naphtochinon-4-monosulfosäure vor sich geht. Zuzufolge ihrer allgemeinen Anwendungsfähigkeit dürfte diese Reaction zugleich als der bequemste Weg zur Darstellung von β -Oxy- α -naphtochinonderivaten zu empfehlen sein. Wie Anilin reagiren nämlich nicht bloss auch die homologen primären Amine, wie *o*- und *p*-Toluidin, die Xylidine und Naphtylamine, sondern auch Amidoazokörper z. B. Amidoazobenzol, Benzolazo- α -naphtylamin, ferner aromatische Diamine, unsymmetrisch substituirte Dialkylphenylendiamine sowie Sulfo- und Carbonsäuren dieser sämtlichen Verbindungen. Die Reaction verläuft am besten in neutraler oder essigsaurer Lösung. Alle die so erhältlichen β -Oxy- α -naphtochinonderivate zeigen die gemeinschaftliche Eigenschaft, dass sie beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in β -Oxy- α -naphtochinon und das zu ihrer Bildung angewandte Amin gespalten werden.

Neben den bereits bekannten Toluido- und Naphtalido- α -naphtochinonen wurden neu dargestellt folgende Körper:



aus Amidoazobenzol und 1.2-naphtochinonsulfosaurem Kali, braunrothe Fällung, unlöslich in Wasser, unverändert löslich mit rothgelber Farbe in verdünnten Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren; schwer löslich in Alkohol, daraus in feinen rothen Nadelchen auskrystallisirend, die unter Zersetzung gegen 250° schmelzen.



aus *p*-Phenylendiamin und 1.2-naphtochinon-4-monosulfosaurem Kali. Gleichviel ob *p*-Phenylendiamin in Form von Base, salzsaurem Salz oder in essigsaurer Lösung angewendet wurde, es fiel das Reactionproduct stets als blanrother Niederschlag aus, also sicher verschieden von dem durch Reduction von Nitrosonaphtochinonanilid erhältlichen blauen Amidonaphtochinonanilid von Zincke¹⁾. Der Körper ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas besser in Eisessig; er ist dagegen leicht löslich mit schmutzigblaurother Farbe in verdünnten Alkalien, mit Essigsäure wieder fällbar; er löst sich in verdünnten Mineralsäuren in der Kälte schwer,

¹⁾ Diese Berichte 15, 285.

doch unverändert mit gelber Farbe und zersetzt sich oberhalb 280°, ohne zu schmelzen; schnell erhitzt, verkohlt er unter Ausstossen eines violetten Rauches.

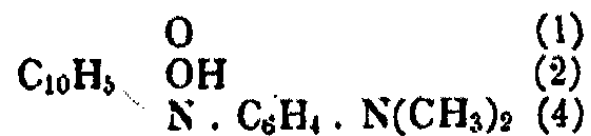
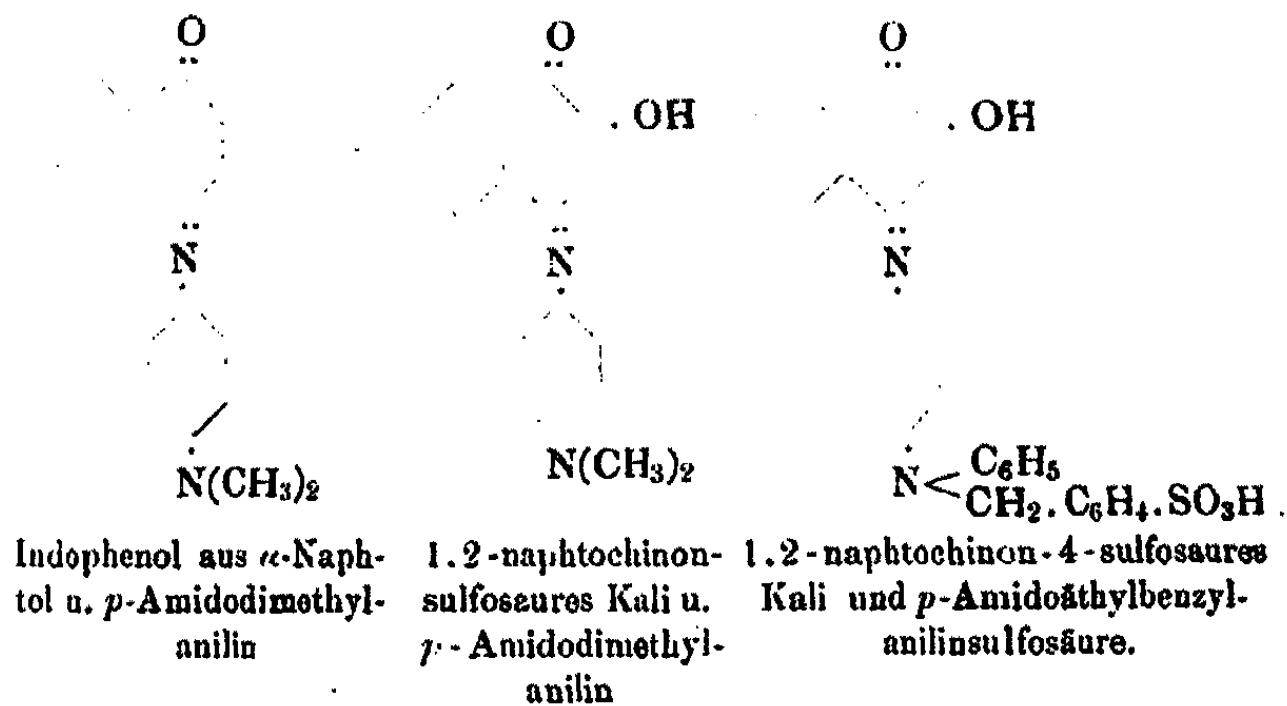


Bei Zugabe einer Lösung von sulfanilsaurem Natron zu einer ebenfalls kalten Lösung der äquivalenten Menge 1.2-naphtochinon-4-sulfosauren Kalis entsteht sofort eine tiefe Orangefärbung. Nach ca. 1 stündigem Stehen wird langsam zum Kochen erwärmt und alsdann das Reaktionsproduct mit Kochsalz in Form glänzender gelbrother Blättchen ausgesalzen. Das so erhaltene Natronsalz ist wie die freie Säure in Wasser sehr leicht mit gelbrother Farbe löslich, ebenso in concentrirter Schwefelsäure. In analoger Weise verläuft die Reaction mit andern Sulfosäuren oder auch Carbonsäuren. Beispielsweise erhält man

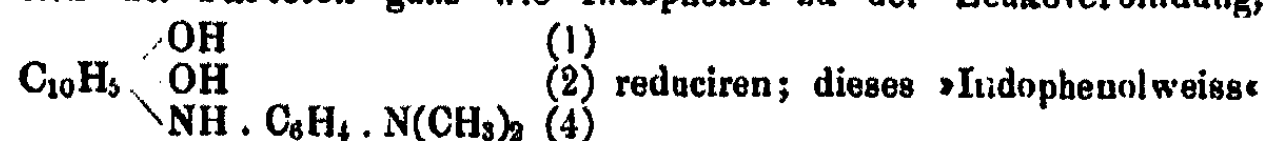


unter Anwendung von Naphtionat als mit Kochsalz ausscheidbaren braunrothen, in der Hitze zur Verharzung neigenden Niederschlag, der in Wasser auch sehr leicht, mit mehr braunrother Farbe löslich ist.

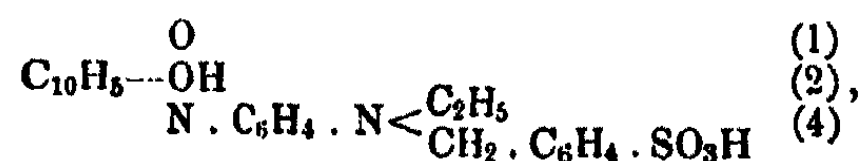
Von höherem Interesse sind die Verbindungen, welche man aus 1.2-naphtochinon-4-sulfosaurem Kali und *p*-Amidodialkylanilinen bezw. Sulfosäuren derselben erhält. Dieselben sind als β -Oxyindophenole anzusprechen:



fällt bei Zusatz der Lösung des naphthochinonsulfosauren Kalis zur essigsauren Lösung des *p*-Amidodimethylanilins sofort als fein pulveriger, schwerer blauschwarzer Niederschlag aus, unlöslich in Wasser, leicht löslich mit schmutzig-blaurother Farbe in verdünnter Natronlauge; leicht und unverändert löslich in kalten verdünnten Mineralsäuren; aus diesen gelbrothen Lösungen mit Natriumacetat wieder unverändert fällbar; löst sich in Alkohol schwer mit violetter Farbe, schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 232°. Mit Zinnacetat lässt sich der Farbstoff ganz wie Indophenol zu der Leukoverbindung,

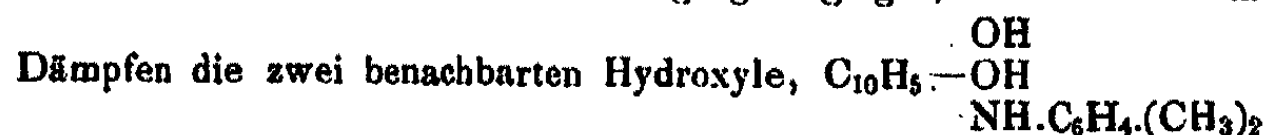


ist in Essigsäure leicht löslich und kann sehr gut durch Drucken, Dämpfen und nachfolgende Bichromatpassage als violetschwarzer Farbstoff auf der Baumwoll- oder Wollfaser fixirt werden. Diese Farben sind jedoch nicht alkalifest.



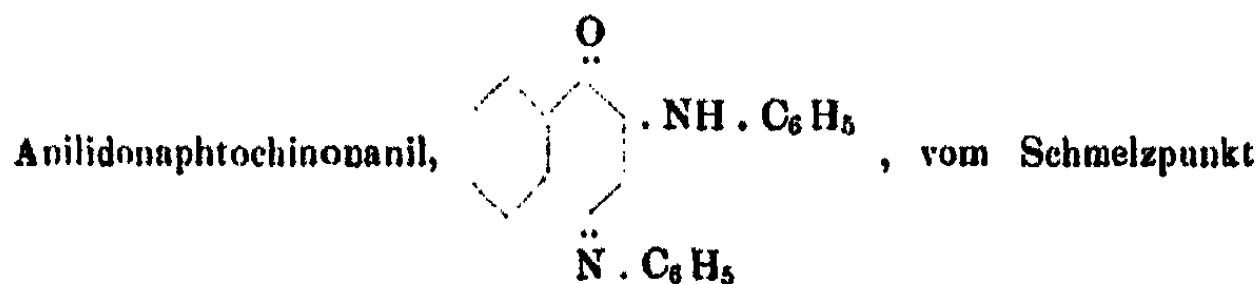
mittels *p*-Amidoäthylbenzylanilinsulfosäure erhalten, fällt aus schwach essigsaurer Lösung ebenfalls als schwarzblauer Niederschlag, in kochendem Wasser schwer löslich mit violetter Farbe, leicht löslich in Alkalien, schon kohlen-säuren; kann aus diesen Lösungen mit Kochsalz als feines blaues Pulver ausgesalzen werden. Das Natronsalz ist sehr leicht mit schwarzblauer Farbe löslich in Wasser; verdünnte Lösungen erscheinen violet. Es färbt aus essigsaurem Bade Wolle violet bis dunkelschwarz mit violetter Uebersicht, ist jedoch kein sehr starker Farbstoff. Mit Bisulfit und Essigsäure wird es schon zur Leukoverbindung reducirt; Zinnacetat liefert das unlösliche Zinnsalz derselben.

Druckversuche mit den Leukoverbindungen unter Zugabe von Chromacetat, welche von der Ueberlegung ausgingen, es könnten beim



als Chromlack fixirt werden, wobei bei der nachfolgenden Oxydation mit Bichromat sich ein Indamin bilden müsste, ergaben ein negatives Resultat, es war auch hier das ursprüngliche Oxyindophenol gebildet worden.

Nach den vorausgegangenen Mittheilungen wird es kaum überraschen, wenn ich noch erwähne, dass 1.2-naphthochinonsulfosaures Kali in Eisessig mit Anilin oder mit Anilin allein unter Zusatz von salzsaurem Anilin auf circa 120° erhitzt in glatter Umsetzung das



180° liefert, und dass es ferner zufolge dieser Umsetzungen leicht in Rosinduline übergeführt werden kann. Speciell möchte ich von letztern noch die leicht löslichen Induline anführen, die aus 1.2-naphtochinon-sulfosaurem Kali bezw. seinem Umsetzungsproduct mit *p*-Phenyldiamin und Dimethyl-*p*-phenyldiamin beim Verschmelzen mit *p*-Phenyldiamin unter Zusatz von Benzoesäure entstehen. Dieselben unterscheiden sich kaum von den aus Amidoazobenzol und *p*-Phenyldiamin erhältlichen unter den Bezeichnungen Paraphenylenviolett und Paraphenylenblau von Dahl & Cie. in den Handel gebrachten patentirten Producten und färben wie diese auf gebleichte Baumwolle violette bis graublaue Nuancen.

1.2-Naphtohydrochinon-4-sulfosäure.

Beim Eintragen in wässrige schweflige Säure wird das naphtochinonsulfosaure Kali unter Lösung und rascher Entfärbung reducirt zum zugehörigen naphtohydrochinonsulfosauren Kali, das aus der eingengten Lösung in farblosen Nadelchen auskrystallisirt, eventuell durch Zusatz von Chlorkalium ausgesalzen werden kann. Dieses Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und kann sehr leicht z. B. mit 20procentiger Salpetersäure wieder in das Chinonderivat zurückoxydirt werden. Lässt man eine Lösung des naphtohydrochinonsulfosauren Kalis in 2 Theilen Wasser und 2 Theilen 40procentiger Natronlauge an der Luft stehen, so färbt sie sich rasch dunkel und bald scheiden sich reichlich rothe Krystalle des Natronsalzes des bei 190° schmelzenden β -Oxy- α -naphtochinons aus, ein neuer Beweis für die 4-Stellung der Sulfogruppe.

Die 1.2-Naphtohydrochinon-4-monosulfosäure wird nach D. R. P. 70867 der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Cie. in Elberfeld auch erhalten aus β -Naphtochinon und Bisulfit: es tritt also beim 1.2-Nitrosonaphtol wie beim 1.2-Naphtochinon unter gleichzeitiger Reduction die Sulfogruppe in die 4-Stelle, was ich als bemerkenswerthe Analogie zwischen Chinonoxim und Chinon hervorheben möchte.

Dass auch im Molekül der 1.2-Naphtohydrochinon-4-sulfosäure die Sulfogruppe leicht abgespalten wird, geht aus der glatten Bildung von Tetraoxydinaphtylmethan mittels Formaldehyd in saurer Lösung bei Wasserbadtemperatur hervor.

Die Amidonaphtolsulfosäure aus 2.1-Nitrosonaphtol und Bisulfit, deren Constitution von Schmidt auch nicht bestimmt

worden ist, erweist sich durch ihre Ueberführbarkeit in die 1. 2-Naphtochinon-4-monosulfosäure als 2. 1. 4-Derivat, $C_{10}H_5$ $\begin{matrix} OH (1) \\ NH_2 (2) \\ SO_3H (4) \end{matrix}$, ist

also identisch mit der von Witt und Kaufmann¹⁾ aus dem Nitroso- bzw. den Azoderivaten der Neville-Winther'schen 1. 4-Naphtol-sulfosäure erhältlichen Amidonaphtolmonosulfosäure.

Damit ist bewiesen, dass bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf die beiden Orthonitrosonaphtole die Sulfogruppe in die unbesetzte 4-Stelle eintritt. Dass 1. 4-Nitrosonaphtol auf dem gleichen Wege keine Sulfosäure bildet, ist hiernach wohl logischer durch das Besetzsein dieser Parastelle zu erklären, als damit, dass, wie Schmidt meint, die Sulfosäurebildung an das Besetzsein der β -Stelle durch irgend ein Radical gebunden sei.

Basel. Chemische Fabrik von Sandoz & Cie. 1. Decemb. 1893.

5. Spencer Umfreville Pickering: Die Knicke der Hydrattheorie.

(Eingegangen am 30. November.)

In einer Mittheilung unter obigem Titel weist Hr. Meyerhoffer²⁾ darauf hin, dass die Gefrierpunktscurven identisch sind mit den Löslichkeitscurven, und schliesst daraus, dass dieselben nur da Knicke aufweisen können, wo der feste Bodenkörper (in unserem Falle also das Eis) irgend eine Veränderung erleidet.

Ich bin immer der Meinung gewesen, dass die Identität von Gefrierpunkts- und Löslichkeitscurven zu sehr in die Augen springend sei, als dass man sie besonders erwähnen müsse, ich muss jedoch den Schlussfolgerungen, welche Hr. Meyerhoffer aus dieser Thatsache zieht, vollkommen widersprechen.

Er scheint mir zu vergessen, dass, wenn ein fester Körper aus einer Flüssigkeit auskrystallisirt, zwei Theile an der Reaction theilnehmen — der feste Körper und die Flüssigkeit — und dass jede Veränderung, welche mit einem dieser Theile vor sich geht, die Erscheinung modificiren wird. Der wesentliche Punkt der gegenwärtigen Hydrattheorie ist der, dass die Flüssigkeit, d. h. die Lösung, bei verschiedenen Concentrationen eine verschiedene Constitution besitzt, dass sie zwischen zwei Concentrationen a und b hauptsächlich, wenn auch nicht nothwendigerweise vollständig, aus den Hydraten A und B besteht, während sie zwischen den Concentrationen b und c hauptsäch-

¹⁾ Diese Berichte 24, 3157.

²⁾ Diese Berichte 26, 2475.

lich aus den Hydraten B und C besteht, und dass in Folge der verschiedenen Constitutionen der Lösungen in diesen beiden Reihen die Löslichkeit irgend einer Substanz in denselben sich mit verschiedener Schnelligkeit durch die beiden Reihen hindurch ändern muss; mit andern Worten, dass sich bei B ein Krümmungswechsel oder Knick vorfinden muss. Solche Knicke sind, wie sich schon im Voraus sagen lässt, in der Regel sehr viel weniger markirt als diejenigen, welche durch eine Veränderung in der Natur der krystallisirenden Substanz hervorgerufen werden. Wenn sich z. B. die Krystallisation von Wasser in diejenige eines Salzes oder Hydrats verwandelt, so beginnen die Temperaturen, statt weiter zu fallen, plötzlich zu steigen, und Niemand kann (in der Regel) ein solcher Knick entgehen; die Knicke dagegen, welche von Veränderungen in der Lösung herrühren und dieselben anzeigen, sind keineswegs immer ins Auge fallend und erfordern eine sorgfältige Untersuchung; dennoch scheint es mir heutzutage nicht mehr statthaft zu sein, ihre Existenz zu leugnen, besonders ohne irgend welchen experimentellen Beweis dagegen vorzubringen. Nicht nur in den Gefrierpunktscurven sind diese Knicke erkannt worden, sondern in den Curven, welche jede bis jetzt erforschte Eigenschaft darstellen. Alle diese Eigenschaften zeigen, obwohl sie in den Linien, durch welche sie sich darstellen lassen, allgemeine Unterschiede aufweisen, übereinstimmend die Knicke bei denselben Concentrationen. Diese Concentrationen entsprechen ferner wohldefinierten Molecularverhältnissen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper (sobald nur die Verhältnisse genügend klein sind, um Schlussfolgerungen aus diesem Punkt ziehen zu können), und in nicht weniger als sechs Fällen haben diese Knicke dazu geführt, bisher unbekannte Hydrate zu isoliren.

6. Johannes Thiele und Otto Stange: Ueber Semicarbazid.
 [Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

[Eingeg. am 30. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Bei früherer Gelegenheit wurde erwähnt ¹⁾, dass sowohl aus dem Amidoguanidin unter Abspaltung von Ammoniak als auch aus dem Hydrazinsulfat durch Kaliumcyanat das Semicarbazid, $\text{NH}_2\text{CONH}\cdot\text{NH}_2$ sich bilde. Dasselbe wurde aber nicht als solches, sondern in Form der sehr schwerlöslichen Benzaldehydverbindung isolirt. Wir

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 34, 45.

haben die Darstellung dieses Körpers seitdem verbessert und zwar sind wir, da Hydrazinsulfat jetzt käuflich ist, von diesem ausgegangen.

Darstellung von Benzalsemicarbazid,
 $\text{NH}_2\text{CONHN}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

13 g Hydrazinsulfat werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 5.5 g trockener Soda neutralisirt, nach dem Erkalten mit einem sehr geringen Ueberschuss von Kaliumcyanat (8.8 g) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es scheidet sich eine sehr geringe Menge Hydrazodicarbonamid, $\text{NH}_2\text{CONH} \cdot \text{NHCONH}_2$ ¹⁾ ab, die sich durch Ansäuern mit Schwefelsäure noch etwas vermehrt. Das saure Filtrat wird einige Zeit mit Benzaldehyd geschüttelt, der entstehende Niederschlag von Benzalsemicarbazid abgesaugt und durch Aether von beigemengten Spuren Benzalazin und überschüssigem Benzaldehyd befreit. Ausbeute nahezu die theoretische.

Wird das vorherige Neutralisiren des Hydrazinsulfats unterlassen, so erhält man, auch bei Anwendung von nur einem Mol. KCNO fast nur Hydrazodicarbonamid neben unverändertem Hydrazin.

Darstellung von Acetonsemicarbazid,
 $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

Wird die saure Flüssigkeit, von welcher das Hydrazodicarbonamid abfiltrirt ist, nicht mit Benzaldehyd versetzt, sondern vorsichtig alkalisch gemacht und mit Aceton geschüttelt, so scheidet sich nach kurzer Zeit die Acetonverbindung des Semicarbazids in weissen Nadeln ab. Die Mutterlauge wird genau neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aceton ausgezogen, der den Rest der Acetonverbindung aufnimmt. Statt dessen kann man auch die Mutterlauge mit Benzaldehyd kochen und so unter Verdrängung des Acetons die Benzaldehydverbindung gewinnen. Acetonsemicarbazid ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, weniger in Alkohol, leicht löslich in Aceton und krystallisirt in schönen Nadeln vom Schmp. $186-187^\circ$ (Zers.).

Analyse: Ber. Procente: C 41.74, H 7.81, N 36.52.

Gef. » » 41.49, » 7.82, » 36.76.

Durch Mineralsäuren wird die Acetonverbindung sehr leicht gespalten.

Salzsaures Semicarbazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl}$.

Benzalsemicarbazid geht beim Behandeln mit starker Salzsäure leicht in Lösung, unter Abscheidung von Benzaldehyd. Sucht man diesen jedoch durch Abtreiben mit Wasserdampf zu entfernen, so wird der grösste Theil des gebildeten Semicarbazids in Kohlensäure,

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 45. 271, 127.

Ammoniak und Hydrazin gespalten. Leicht erhält man dagegen reines salzsaures Semicarbazid nach folgendem Verfahren.

20 g Benzaldehydverbindung werden mit 40 g rauchender Salzsäure vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt und mit soviel Wasser versetzt, dass eben alle feste Substanz von der Wärme gelöst ist. Zur Entfernung des ausgeschiedenen Benzaldehyds wird in der Wärme mehrfach mit Benzol ausgeschüttelt. Die wässrige Schicht scheidet beim Erkalten den grössten Theil des salzsauren Semicarbazids in kleinen Nadelchen ab, welche durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht in schönen Prismen vom Schmp. 173° (Zers.) erhalten werden. Die salzsaure Mutterlauge lässt durch Einleiten von Salzsäure noch eine weitere Menge Chlorhydrat fallen, doch ist es vortheilhafter, sie mit Wasser zu verdünnen und die ursprüngliche Benzalverbindung durch Benzaldehyd wieder auszufällen. Ausbeute unter Anrechnung des zurückgewonnenen Benzalsemicarbazids quantitativ.

Analyse: Ber. Procente: C 10.76, H 5.38, N 37.67, Cl 31.84.
Gef. » » 10.92, » 5.39, » 37.60, » 31.67.

Salzsaures Semicarbazid ist mit saurer Reaction sehr löslich in Wasser, weniger in starker Salzsäure, unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether. Durch anhaltendes Kochen mit Säuren oder Alkalien wird es zerlegt, seine alkalische Lösung zeigt starke Reductionswirkungen. Mit Kupferchlorid fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen ein Kupferdoppelsalz aus. Platinchlorid wird schon in saurer Lösung reducirt.

Durch anhaltendes Kochen der wässrigen Lösung wird es in geringem Maasse unter Bildung von Hydrazodicarbonamid und Hydrazin zersetzt. Ein Salz mit 2 Mol. Salzsäure haben wir nicht erhalten können.

Salpetersaures Semicarbazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2 \cdot \text{NO}_3\text{H}$.

Zur Darstellung dieses Salzes ist die Acetonverbindung am meisten geeignet.

10 g Acetonsemicarbazid werden in 15 ccm Salpetersäure (1.4) unter Kühlung eingetragen, dann durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade völlig gelöst. Durch Aetherzusatz fällt das entstandene Nitrat als weisses Pulver nieder.

Salpetersaures Semicarbazid ist sehr löslich in Wasser, aus welchem es in schönen, wie es scheint wasserhaltigen, Prismen anschiesst. Aus absolutem Alkohol, in dem es schwerer löslich ist, wird es wasserfrei vom Schmp. 123° (Zers.) erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_5\text{N}_3\text{O} \cdot \text{NO}_3\text{H}$.
Procente: C 8.70, H 4.35, N 40.58.
Gef. » » 8.84, » 4.29, » 40.06.

In ähnlicher Weise lässt sich die Acetonverbindung auch in das Chlorhydrat und in ein Sulfat des Semicarbazids überführen.

Pikrinsaures Semicarbazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ wird am besten durch Fällen des Chlorhydrates mit Natriumpikrat als ein nicht sehr schwer löslicher gelber Niederschlag erhalten, der aus Wasser in schönen Nadeln krystallisirt.

Schmelzpunkt nicht scharf, bei ca. 166° , da schon vorher deutliche Zersetzung eintritt. Das Salz verliert schon bei 130° Pikrinsäure.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_5\text{N}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$.

Procente: N 27.63.

Gef. » » 27.80.

Ausser den oben beschriebenen Verbindungen sind noch andere Derivate des Semicarbazids dargestellt worden. So z. B. die intensiv gelben Verbindungen mit Nitrobenzaldehyden¹⁾, ein Pyrazolon durch Einwirkung von Acetessigester, Verbindungen, welche zu den Oxytriazolen gehören dürften, durch Einwirkung von Säureanhydriden und -chloriden. Natriumnitrit wandelt das Chlorhydrat in die Verbindung $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ um, die auch aus Hydrazodicarbonamid durch salpetrige Säure zu erhalten ist.

7. C. Paal und J. Weil: Ueber Isomerie in der Chinazolinreihe.

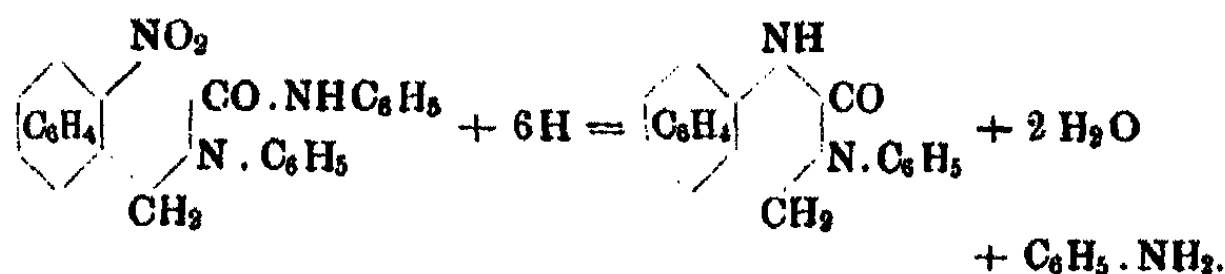
(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor ungefähr zwei Jahren berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Bodewig²⁾ über das Verhalten des aus *o*-Nitrobenzylanilin und Phenylecyanat entstehenden *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoffs bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Als Reductionsproduct erhielten wir neben Anilin das Zinndoppelsalz einer schwachen Base, für welche wir aus den Ergebnissen der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ableiteten und die wir uns nach folgender Gleichung entstanden dachten:

¹⁾ Auch die Verbindungen des Amidoguanidins mit Nitrobenzaldehyden, welche Hr. Bihan dargestellt hat, sind intensiv gelb bis roth gefärbt.

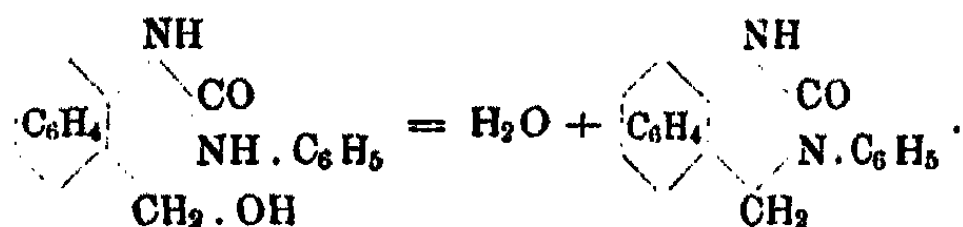
²⁾ Diese Berichte 24, 1157.



Der Körper wäre somit ein 3 (n)-Phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin,

dem aber auch die tautomere Form: $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ zukommen könnte.

Eine Substanz von gleicher Constitution hatten schon vor einigen Jahren Söderbaum und Widman¹⁾ aus dem o-Oxytolylphenylharnstoff durch innere Condensation erhalten:



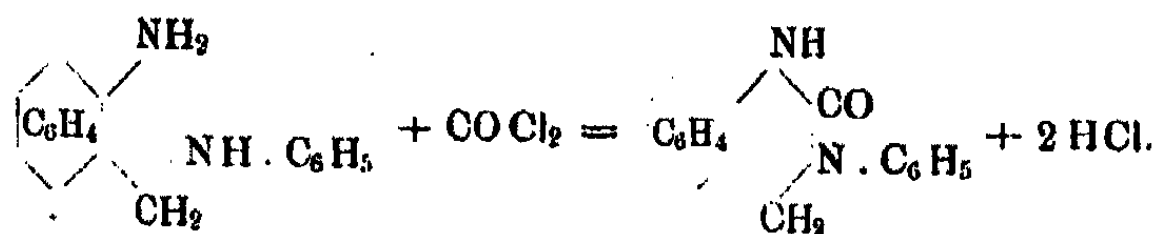
Ueberraschender Weise erwies sich aber diese Base von der unsrigen vollständig verschieden. Bodewig und der Eine von uns nahmen damals zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung an, dass hier einer jener seltenen Fälle von Tautomerie vorliege, in welchen beide Formen (Lactam und Lactim) beständig sind²⁾, ohne jedoch für diese Annahme sichere Beweise erbringen zu können.

Kurz nach unserer ersten, vorläufigen Mittheilung erlitt die Fortführung der gemeinschaftlichen Untersuchung aus äusseren Gründen eine längere Unterbrechung. Inzwischen veröffentlichte M. Busch eine »neue Synthese von Keto- und Thiochinazolin«³⁾, welche auf der Einwirkung von Phosgen bezw. Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylamin und dessen Homologe beruht. So erhielt er z. B. aus o-Amidobenzylanilin und Carbonylchlorid ein Phenylketotetrahydrochinazolin, welches sich aber weder mit dem von Söderbaum und Widman, noch mit dem von A. Bodewig und dem Einen von uns identisch erwies:

¹⁾ Diese Berichte 22, 1665, 2933.

²⁾ Zincke, diese Berichte 25, 1168. Warmington, Journ. f. prakt. Chem. 47, 216.

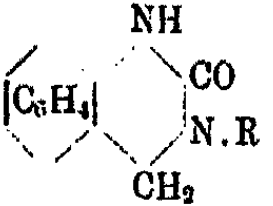
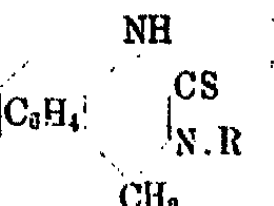
³⁾ Diese Berichte 25, 2853, und »Synthesen von Stickstoffkohlenstoffringen«, Habilitat.-Schrift, Erlangen, 1893.



Dass die Busch'schen Keto- und Thioverbindungen wirklich Chinazolinderivate sind, geht daraus hervor, dass sie bei der Oxydation in Diketotetrahydrochinazoline — die Homologen des Griess'schen Benzoylenharnstoffs — übergehen und dass durch Behandlung mit Natrium die Thiokörper unter Ersatz des Schwefels durch Wasserstoff Tetrahydrochinazoline liefern, welche mit den auf anderem Wege erhaltenen¹⁾ identificirt werden konnten.

Kurze Zeit nach der Auffindung des dritten isomeren Phenylketotetrahydrochinazolins durch Busch haben wir die Untersuchung des von Bodewig und dem Einen von uns erhaltenen Körpers wieder aufgenommen. Als ein Ergebniss derselben sei vorerst bemerkt, dass sich unser vermeintliches Ketochinazolin bei näherer Prüfung als *o*-Amidobenzylidiphenylharnstoff erwies.

Wenn damit auch das dritte isomere Phenylketotetrahydrochinazolin beseitigt ist, so bleiben doch noch je zwei isomere Reihen von Keto- und Thiochinazolinen, deren Constitution als Chinazolinderivate durch Söderbaum und Widman einerseits, durch M. Busch andererseits zweifellos festgestellt ist. In der folgenden Tabelle sind die bis jetzt bekannten Repräsentanten der vier Reihen mit ihren Schmelzpunkten angeführt:

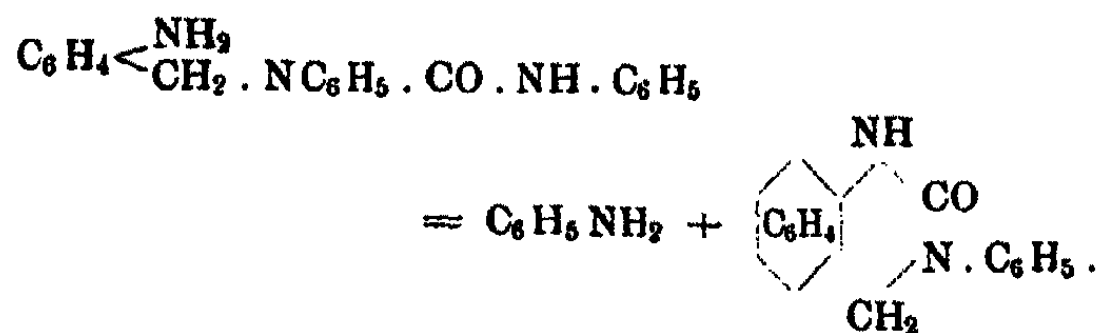
Ketochinazoline:			Thiochinazoline:		
	Söderbaum und Widman:	Busch:		Söderbaum und Widman:	Busch:
R =	Schmp.	Schmp.	R =	Schmp.	Schmp.
H	160°	180°	H	—	210—112°
CH ₃	119—120°	—	CH ₃	139°	—
C ₂ H ₅	94—95°	—	C ₂ H ₅	103°	185°
C ₃ H ₇	77—78°	—	C ₃ H ₇	90—91°	—
C ₆ H ₅	145—146°	189°	C ₆ H ₅	197°	245°
<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	—	223°	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	—	235°
<i>p</i> -C ₆ H ₄ Br	—	226°	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Br	—	234°
			<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	—	228°
			<i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	—	238°
			<i>o</i> -C ₁₀ H ₇	—	255°
			<i>p</i> -C ₁₀ H ₇	—	280°

¹⁾ Diese Berichte 22, 2683.

Obwohl nach Bildungsweise und chemischem Verhalten, soweit dasselbe bis jetzt erforscht ist, die correspondirenden Repräsentanten der beiden Doppelreihen eigentlich identisch sein sollten, sind dieselben doch, wie aus ihren physikalischen Eigenschaften hervorgeht, von einander vollständig verschieden. Worauf die Ursache dieser Verschiedenheit beruht, lässt sich vorläufig nicht sicher feststellen. Wir hoffen aber, durch ein eingehendes, vergleichendes Studium dieser interessanten Verbindungen, mit welchem wir beschäftigt sind, einigen Aufschluss darüber zu erhalten.

Dass, wie oben erwähnt, die durch Reduction des *o*-Nitrobenzyl-diphenylharnstoffs erhaltene Base *o*-Amidobenzyl-diphenylharnstoff ist, erhellt aus ihrem chemischen Verhalten. Sie wird durch salpetrige Säure diazotirt, enthält also eine Amidogruppe. Essigsäureanhydrid verwandelt die Base in das auf verschiedenen Wegen von Paal und Krecke,¹⁾ Busch²⁾ und Widman³⁾ dargestellte *o*-Acetamidobenzyl-acetanilid. Durch Oxydation entstehen aus ihr im Gegensatz zu den Ketochinazolin von Söderbaum und Widman und Busch keine Diketochinazoline.

Erst beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht sie unter Abspaltung von Anilin in ein Chinazolinderivat über, welches mit dem hochschmelzenden Phenylketotetrahydrochinazolin von Busch identificirt werden konnte:



Auch die Moleculargewichtsbestimmung lieferte Zahlen, welche mit den für den Amidoharnstoff geforderten in guter Uebereinstimmung standen.

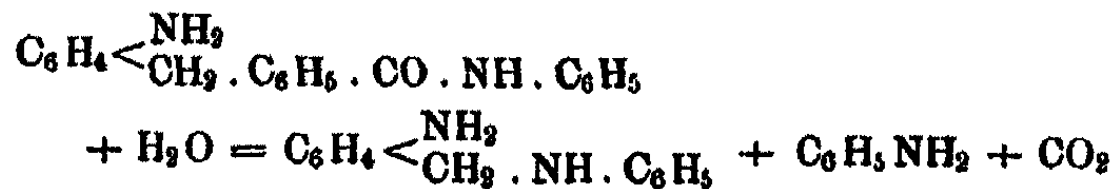
Zu der ursprünglichen, irrigen Auffassung des Amidoharnstoffs als Ketochinazolin wurden A. Bodewig und der Eine von uns durch die analytischen Resultate und durch das Auftreten des Anilins als Nebenproduct bei der Reduction des *o*-Nitrobenzyl-diphenylharnstoffs geführt. Da aber der *o*-Amidobenzyl-diphenylharnstoff beinahe dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Phenylketotetrahydrochinazolin besitzt, was wir damals übersehen hatten, so sind die analytischen Ergebnisse für eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ nicht verwerthbar. Was das

¹⁾ Diese Berichte 24, 3049.

²⁾ Habilitationsschrift 46.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 343.

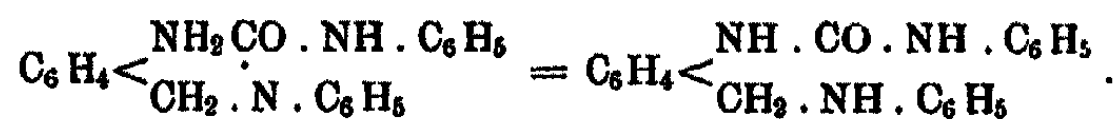
Auftreten des Anilins bei der Reduction anbelangt, so hat sich ergeben, dass es seine Entstehung der zersetzenden Einwirkung der Salzsäure auf den während der Reduction gebildeten Amidoharnstoff verdankt:



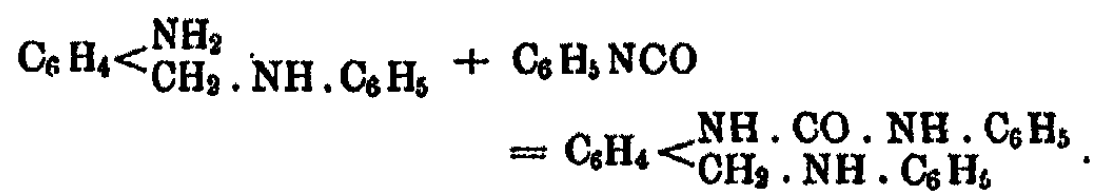
Die Anilinbildung kann ganz oder nahezu vermieden werden, wenn man das Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) nur kurze Zeit einwirken lässt. Wird *o*-Nitrobenzyl-diphenylharnstoff in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub reducirt, so entsteht ebenfalls *o*-Amidobenzyl-diphenylharnstoff, welcher sich mit dem durch Reduction mit Zinn erhaltenen identisch erwies. Nur in den Schmelzpunkten machten sich anfänglich kleine Unterschiede bemerklich, so dass wir zuerst glaubten, es mit zweierlei Verbindungen zu thun zu haben.

Schliesslich gelang es aber, durch Behandlung mit alkoholischem Kali beiden Reductionsproducten geringe Verunreinigungen zu entziehen. Sie zeigten nachher denselben Schmelzpunkt und auch in ihren übrigen Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung.

Nachdem kürzlich O. Widman beim *o*-Amidobenzylacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, die interessante Beobachtung gemacht hatte, dass dasselbe in saurer Lösung sich in *o*-Acetamidobenzylanilin, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, umlagert, war auch beim *o*-Amidobenzyl-diphenylharnstoff die Möglichkeit einer ähnlichen Umlagerung unter dem Einflusse des sauren Lösungsmittels in *o*-Anilidobenzylphenylharnstoff nicht ausgeschlossen:

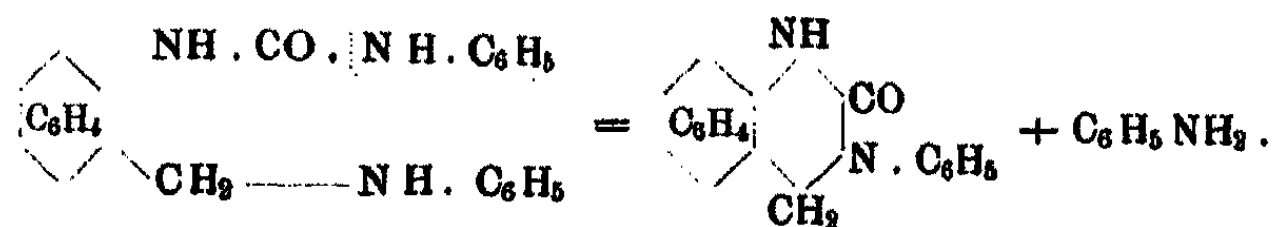


Wir haben daher auch diese Verbindung behufs Vergleichung mit dem ursprünglichen Amidoharnstoff dargestellt. Es war a priori zu erwarten, dass sich bei der Einwirkung von Phenylecyanat auf *o*-Amidobenzylanilin ersteres nicht an die Imidgruppe, sondern an den stärker basischen Aminrest unter Bildung des gesuchten Harnstoffs anlagern würde:



In der That entsteht hierbei ein isomerer, vom *o*-Amidobenzyl-diphenylharnstoff vollständig verschiedener Körper, welchem zweifellos die oben angenommene Constitution zukommt. Damit und durch das

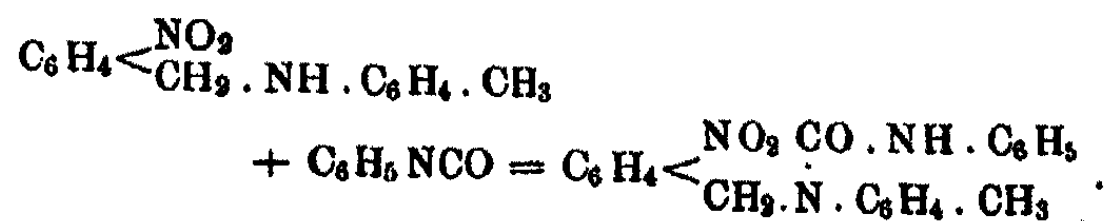
Verhalten gegen salpetrige Säure und Essigsäureanhydrid (s. o.) ist aber auch die Constitution der aus dem *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoff erhaltenen Base festgestellt. Der *o*-Anilidobenzylphenylharnstoff liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von Anilin wie sein Isomeres das Busch'sche Phenylketotetrahydrochinazolin:



Es sind somit folgende vier Bildungsweisen dieser Ketobase bekannt:

1. Aus *o*-Amidobenzylanilin und Phosgen (Busch, l. c.),
2. aus Phenylthiotetrahydrochinazolin (Busch, l. c.),
3. aus *o*-Amidobenzylidiphenylharnstoff,
4. aus *o*-Anilidobenzylphenylharnstoff.

Mit derselben Leichtigkeit wie *o*-Nitrobenzylanilin vereinigt sich auch *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin mit Phenylcyanat zum *o*-Nitrobenzyl-*p*-tolylphenylharnstoff:



Wir haben auch diese Substanz in den Kreis der Untersuchung gezogen und sie der Reduction unterworfen.

Durch Behandlung der essigsauren Lösung des Nitroharnstoffs mit Zinkstaub resultirte eine Base, welche sich chemisch dem *o*-Amidobenzylidiphenylharnstoff analog verhält. Sie wird wie dieser durch salpetrige Säure diazotirt, liefert mit Essigsäureanhydrid eine noch nicht näher untersuchte Acetylverbindung und beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt neben Anilin das von M. Busch (l. c.) zuerst dargestellte *p*-Tolylketotetrahydrochinazolin.

In dem Reductionsproducte liegt daher der *o*-Amidobenzyl-*p*-tolylphenylharnstoff vor.

I. *o*-Nitrobenzylanilin und Phenylcyanat.



Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung sind schon in der Mittheilung von A. Bodewig und dem Einen von uns (l. c.) beschrieben worden. Nachzutragen ist die Bestimmung des Moleculargewichts nach der Gefriermethode. Als Lösungsmittel diente Benzol.

Moleculargewicht: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$: 347.

Gef.: 363, 356.

o-Amidobenzylidiphenylharnstoff $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ CH_2 \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

a) Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Ueber Bildungsweise und Eigenschaften dieser von A. Bodewig und dem Einen von uns irrthümlich für ein Ketochinazolinderivat gehaltenen Verbindung ist schon berichtet worden (l. c.).

Das Auftreten von Anilin bei der Reduction des Nitroharnstoffs mit Zinn und Salzsäure, welches uns seinerzeit hauptsächlich zu der erwähnten irrigen Auffassung veranlasste, lässt sich fast ganz vermeiden, wenn man nur bis zur beginnenden Ausscheidung des schwerlöslichen Zinndoppelsalzes (l. c.) erhitzt. Die nach dem in der ersten Mittheilung angegebenen Verfahren dargestellte Base gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$

Procente C 75.71, H 5.99.

Gef. » » 75.47, » 6.53.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O$ (Ketochinazolinderivat)

Procente C 75.00, H 5.35.

Wie ersichtlich, giebt die Analyse keinen Aufschluss darüber, welche der beiden Formeln der Verbindung zuzuschreiben ist. Dagegen lieferten die Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefrier-methode Zahlen, welche mit den für den Amidoharnstoff geforderten in näher Uebereinstimmung stehen.

Moleculargewichtsbestimmungen:

Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$: 317.

» » $C_{14}H_{13}N_3O$: 224.

Gef. (in Eisessig): 292, 314.

» (in Benzol): 305.

» (in Phenol): 282, 292.

b) Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoff wird in so viel einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Essigsäure heiss gelöst, dass die Substanz in der Kälte nicht wieder auskrystallisirt und hierauf in kleinen Antheilen Zinkstaub eingetragen, wobei durch äussere Kühlung dafür Sorge getragen wird, dass die Temperatur der Lösung nicht über 40° steigt. Der Process ist beendet, wenn eine Probe der Lösung sich in stark verdünnter Salzsäure klar löst. Man filtrirt dann vom unangegriffenen Zinkstaub ab, zieht den Rückstand mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus und verdünnt die vereinigten Filtrate mit Wasser. Auf Zusatz von Natriumacetat scheidet sich der Amidoharnstoff in weissen, krystallinischen Flocken ab, welche nach dem Abfiltriren und Waschen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in weissen, manchmal auch schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$.

Procente C 75.71, H 5.99, N 13.25.

Gef. » » 75.89, » 5.91, » 13.18.

Moleculargewichtsbestimmungen (Gefriermethode).

Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$: 317.

» » $C_{14}H_{12}N_2O$: 224.

Gef. (in Benzol): 318, 304.

Der Schmelzpunkt der Base wurde bei verschiedenen Darstellungen zu 166° , 169° und 172° gefunden. Letzteren Schmelzpunkt zeigt auch die durch Reduction mit Zinn bereitete Verbindung. Wird jedoch der nach beiden Methoden dargestellte Amidoharnstoff mit alkoholischem Kali kurze Zeit gekocht und nach dem Füllen mit Wasser nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, so zeigen beide Präparate denselben constanten Schmp. 177° . Durch diese Behandlung werden offenbar kleine, den Schmelzpunkt herabdrückende Beimengungen entfernt. Eine chemische Veränderung erleiden die Präparate hierbei nicht, wie aus der Analyse und aus ihrem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid hervorgeht, welches sie glatt in *o*-Acetamidobenzylacetanilid überführt (s. u.).

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$.

Procente C 75.71, H 5.99.

Gef. » » 75.65, » 6.37.

Die nach beiden Methoden dargestellten, mit alkoholischem Kali gereinigten Amidoharnstoffe zeigen unter sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung, so dass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

Dass dem *o*-Amidobenzyl-diphenylharnstoff wirklich die ihm zugeschriebene Constitution zukommt, geht aus seinem chemischen Verhalten sicher hervor.

Bei der Oxydation erleidet die Base eine tiefgreifende Zersetzung im Gegensatz zu den beiden isomeren Ketochinazolin, welche hierbei in ein und dieselbe Diketobase (s. u.) übergeführt werden. Die feingepulverte Amidoverbindung wurde in heisser, stark verdünnter Kalilauge suspendirt und mit soviel Kaliumpermanganatlösung portionsweise versetzt, als zur Bildung des entsprechenden Diketochinazolins erforderlich wäre. Im alkalischen Filtrat fanden sich keine fassbaren Oxydationsproducte; dem Braunsteinniederschlag konnte durch Auskochen mit Alkohol eine geringe Menge einer krystallisirenden Substanz entzogen werden, welche sich aber als unangegriffenes Ausgangsmaterial erwies. Die Hauptmenge der Verbindung ist somit vollständig zerstört worden. Noch rascher als Permanganat, aber in demselben Sinne, wirkt Chromsäure in Eisessiglösung.

Nimmt man den Amidoharnstoff in verdünnter Salzsäure auf und versetzt mit Natriumnitritlösung, so bleibt die Flüssigkeit anfänglich vollkommen klar. Beim Erwärmen spaltet sich Stickstoff ab unter

Ausscheidung eines gelben Harzes, das nach einiger Zeit zum grösseren Theile krystallinisch erstarrt, sich in verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe löst und durch Kohlensäure daraus wieder abgeschieden wird. Die alkalilösliche Substanz, welche eingehend untersucht werden soll, ist als *o*-Oxybenzyldiphenylharnstoff anzusehen, entstanden durch die Einwirkung des Wassers in der Wärme auf die intermediär gebildete Diazoverbindung des Harnstoffs.

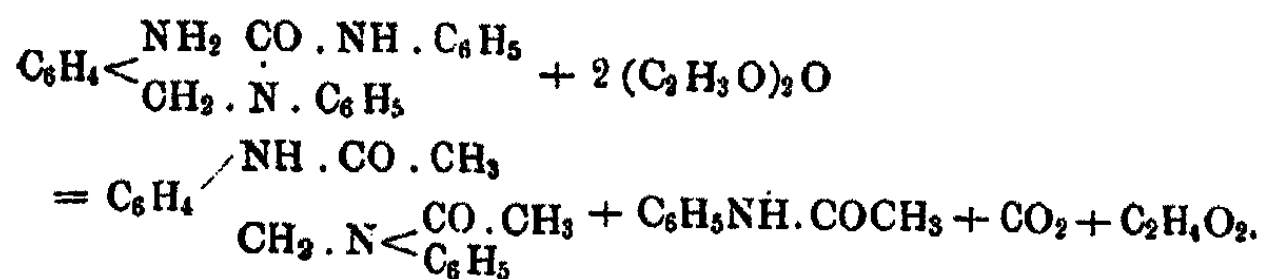
Kocht man *o*-Amidobenzyldiphenylharnstoff ungefähr eine Stunde mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid, verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisirt nach erfolgter Zersetzung des überschüssigen Anhydrids die freie Essigsäure zum grösseren Theil mit Sodalösung und extrahirt mit Aether, so bleibt nach dem Verdunsten desselben ein krystallinischer Rückstand, welcher neben etwas Acetanilid eine Substanz enthält, die mit dem auf anderen Wegen (l. c.) dargestellten *o*-Acetamidobenzylacetanilid identificirt werden konnte. Sie wurde durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt des Körpers von verschiedenen Darstellungen wurde übereinstimmend mit der Beobachtung Busch's bei 123–124° gefunden.

Analayse: Ber. für $C_{17}H_{15}N_2O_2$.

Procente: C 72.34, H 6.33, N 9.93.
Gef. » » 71.79, 72.23, 72.15, » 6.65, 6.57, 6.52, » 9.82.

(Die zu den Analysen I und II dienende Substanz war aus mit Zinkstaub und Essigsäure erhaltenem Amidoharnstoff, jene für III aus der durch Reduction mit Zinn bereiteten Base dargestellt worden.)

Die Entstehung des *o*-Acetamidobenzylacetanilids aus dem Amidoharnstoff und Essigsäureanhydrid findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:



Wird *o*-Amidobenzyldiphenylharnstoff kurze Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erleidet er eine, ebenfalls mit der Abspaltung von Anilin verbundene Zersetzung unter Bildung des hochschmelzenden Phenylketotetrahydrochinazolins von Busch.

Chlorhydrat des *o*-Amidobenzyldiphenylharnstoffs. Wir erhielten dieses Salz sowohl durch Einwirkung concentrirter, wässriger Salzsäure auf die Base, als auch durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die Lösung des Harnstoffs in Chloroform, welches denselben in reichlicher Menge aufnimmt. Das Chlorhydrat bleibt im Chloro-

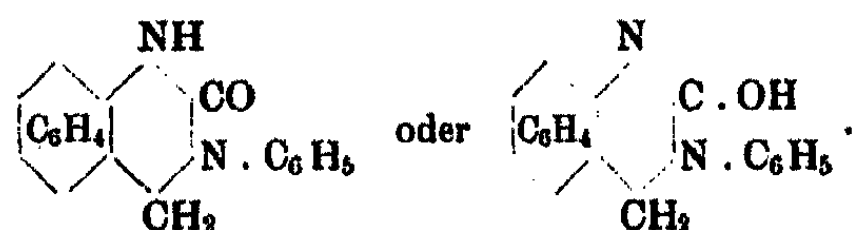
form gelöst und wird erst durch Aether als krystallinisches weisses Pulver gefällt. Es ist mässig löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 143—144°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O \cdot HCl$.

Procente: HCl 10.33.

Gef. » » 10.56.

Phenylketotetrahydrochinazolin, Schmp. 186—188° (Busch).



Wie schon erwähnt, entsteht diese Verbindung beim Schmelzen des *o*-Amidobenzoyldiphenylharnstoffs und des isomeren *o*-Anilidobenzoyldiphenylharnstoffs (s. u.) neben Anilin. Die Schmelze wird zweckmässig im Proberöhrchen über freier Flamme ausgeführt, wobei nicht mehr als 1—2 g Substanz für jeden Versuch in Anwendung kommen sollen. Man erhitzt bis zum beginnenden Sieden, wobei das während der Reaction entstandene Anilin abdestillirt und sich an den kälteren Theilen des Rohres condensirt. Die zu einem gelben Glase erstarrende Schmelze löst man in heissem Alkohol, aus welchem die Ketobase bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels krystallisirt. Während bei Anwendung des *o*-Anilidobenzoyldiphenylharnstoffs das Ketochinazolin sogleich rein und in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, ist die Schmelze vom *o*-Amidobenzoyldiphenylharnstoff stets mit harzigen Producten verunreinigt, welche sich erst durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol entfernen lassen. Das aus den beiden isomeren Harnstoffen erhaltene Chinazolinderivat krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen, bei 186—188° schmelzenden Nadeln, aus Chloroform oder Essigäther in charakteristischen, farblosen, wohlausgebildeten Krystallen. Salpetrige Säure und Essigsäureanhydrid wirken auf die Substanz nicht ein.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$.

Procente: C 75.00, H 5.36, N 12.50.

Gef. » I. » 75.06, » 5.58, » 12.73. (Aus dem Amidoharnstoff.)

» » II. » 75.19, » 5.59, » 12.76.

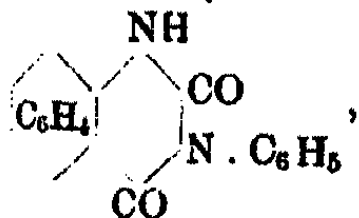
Molekulargewichtsbestimmung:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$: 224.

Gef. (in Eisessig, Gefriermethode): 248.

Unsere Präparate aus den beiden Harnstoffen erwiesen sich sowohl unter sich, als auch mit einer uns behufs Vergleichung von Hrn. Privatdocent Dr. Busch freundlichst überlassenen Probe seines Ketochinazolins in Löslichkeit, Schmelzpunkt und Aussehen identisch.

Um jeden Zweifel über die Identität auszuschliessen, haben wir unsere Präparate durch Oxydation auch in das von M. Busch (loc. cit.) dargestellte Phenyl diketotetrahydrochinazolin:



übergeführt.

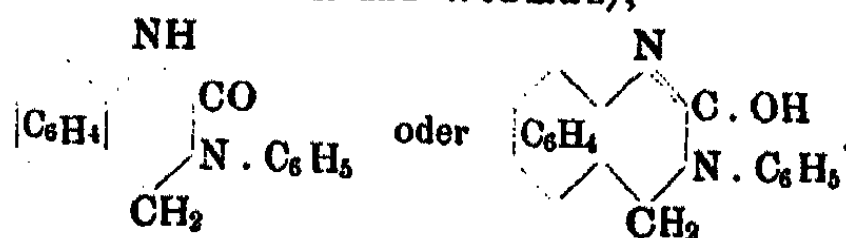
Das fein gepulverte Chinazolinderivat wurde in heissem, schwach alkalischem Wasser suspendiert und die berechnete Menge Kaliumpermanganat zugegeben. Die Oxydation verläuft rasch. Aus dem eingeeengten, blau fluorescirenden, alkalischen Filtrat fällt die Diketo-Verbindung beim Ansäuern in weissen, krystallinischen Flocken aus, welche durch Krystallisation aus Alkohol, in dem sie sich schwer lösen, in Gestalt flacher, weisser Nadeln oder Blättchen erhalten wurden. Sie zeigten die von Busch angegebenen Eigenschaften: den Schmelzpunkt 272° und die charakteristische blaue Fluorescenz der Lösungen in verdünnter Kali- und Natronlauge.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 70.59, H 4.20.

Gef. » » 71.19, » 4.39.

Phenylketotetrahydrochinazolin, Schmp. $145-146^{\circ}$, (Söderbaum und Widman),



Wir haben dasselbe nach den Angaben der beiden schwedischen Forscher aus *o*-Amidobenzylalkohol und Phenylcyanat und nachfolgende Behandlung des Harnstoffs mit Salzsäure dargestellt.

Molekulargewichtsbestimmung:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$: 224.

Gef. (in Eisessig, Gefriermethode): 207, 244.

Die Substanz zeigt gegen Oxydationsmittel das gleiche Verhalten wie das höher schmelzende Isomere von Busch. Sie wird dadurch wie dieses in Phenyl diketotetrahydrochinazolin umgewandelt. Nach diesem Verhalten kann dem Monoketochinazolin nur eine der beiden in der Ueberschrift angeführten Formeln zukommen. Die Oxydation geschah sowohl mit Kaliumpermanganat, als auch mit Chromsäure in Eisessiglösung. Nach beiden Verfahren konnte leicht die durch hohen Schmelzpunkt (272°), Schwerlöslichkeit und blaue Fluorescenz der alkalischen Lösung gekennzeichnete Diketo-Verbindung isoliert werden.

Im Vergleich zum Busch'schen Isomeren erwies sich die Söderbaum-Widman'sche Base durch die genannten Oxydationsmittel leichter angreifbar, wodurch ein erheblicher Theil der Substanz einer weitergehenden Zersetzung anheimfällt. Die Ausbeute an dem Diketo-chinazolin beträgt ungefähr 20 pCt. der theoretischen Menge.

II. *o*-Amidobenzylanilin und Phenylcyanat.

o-Anilidobenzylphenylharnstoff, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

Phenylcyanat vereinigt sich mit *o*-Amidobenzylanilin unter starker Erwärmung zu dem in der Ueberschrift genannten Harnstoff. Bei Anwendung grösserer Mengen empfiehlt es sich, zur Mässigung der Reaction die Componenten in Lösung auf einander wirken zu lassen. *o*-Amidobenzylanilin wurde in der 6fachen Menge Benzol oder Essigäther gelöst und die berechnete Menge Phenylcyanat zugegeben. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist der stechende Geruch des Isocyanats verschwunden. Der neue Harnstoff ist stets durch amorphe Nebenproducte verunreinigt, von denen er am besten durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol und Essigäther-Ligroin befreit wird. Er krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in weissen, radialfaserigen Kugeln; bei langsamer Abscheidung erhält man ihn auch in farblosen Nadeln oder dünnen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 102°. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3O$.

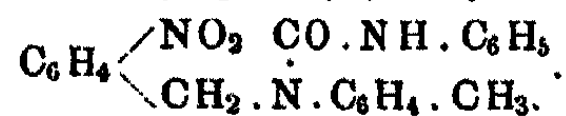
Procente: C 75.71, H 5.99.

Gef. » » 75.95, » 6.28.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt spaltet sich der Harnstoff in das bei 186—188° schmelzende Ketchinazolin von Busch und in Anilin (s. oben).

III. *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin und Phenylcyanat.

o-Nitrobenzyl-*p*-tolylphenylharnstoff,



o-Nitrobenzyl-*p*-toluidin und Phenylcyanat reagiren sehr energisch auf einander, wenn ein äquimoleculares Gemenge der Componenten kurze Zeit auf 100° erwärmt wird. Arbeitet man mit grösseren Quantitäten, so verfährt man wie bei der Darstellung des vorstehend beschriebenen Anilidoharnstoffs, indem man die Ausgangsmaterialien, in Benzol oder Essigäther gelöst, mischt und kurze Zeit erwärmt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich der Nitroharnstoff

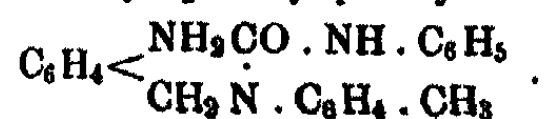
in gelben Krystallkrusten aus. Zur Reinigung krystallisirt man ihn aus verdünntem Alkohol um und erhält so hellgelbe, glänzende Blätter vom Schmp. 119°, die sich leicht in Chloroform, Benzol und Essigäther, etwas schwerer in Alkohol lösen. Der Harnstoff besitzt, wie vorauszusehen, keinerlei basische Eigenschaften. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{19}N_3O_3$.

Procente: C 69.81, H 5.26, N 11.63.

Gef. » » 69.63, » 5.44, » 11.67.

o-Amidobenzyl-*p*-tolylphenylharnstoff,



Der *o*-Nitroharnstoff wird in der zehnfachen Gewichtsmenge Eisessig heiss gelöst, mit ein paar Tropfen Wasser versetzt, auf 15 bis 20° abgekühlt und in kleinen Antheilen Zinkstaub eingetragen, wobei stärkerer Erwärmung (über 40°) durch äussere Kühlung vorzubeugen ist. Die Reduction darf als beendet angesehen werden, wenn eine Probe der Flüssigkeit sich in verdünnter Salzsäure klar löst. Die durch Filtration vom Zinkstaub getrennte Lösung giesst man in viel Wasser, welches den Amidoharnstoff in weissen, krystallinischen Flocken fällt. Die Base ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigäther und Benzol; sie zerfliesst in Eisessig. Aus Alkohol oder Benzol-Ligroin krystallisirt sie in weissen, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. 129°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{21}N_3O$.

Procente: C 76.13, H 6.34, N 12.69.

Gef. » » 75.72, 76.18, » 6.44, 6.44, » 12.49.

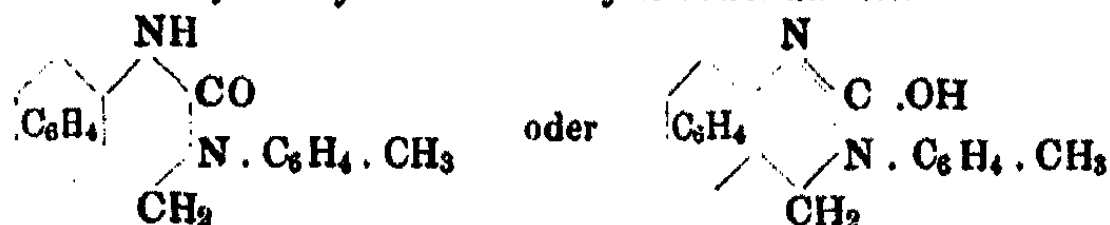
Moleculargewicht in Phenol (Gefriermethode):

Ber. für $C_{21}H_{21}N_3O$: 331

Gef. 308, 296.

Der Amidoharnstoff zeigt ausgesprochen basische Eigenschaften; er löst sich in verdünnten Mineralsäuren und liefert mit denselben beständige, gut krystallisirende Salze.

Wird eine Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit versetzt, so bildet sich eine lösliche Diazoverbindung, die beim Erhitzen unter Gasentwicklung ein gelbes, nach einiger Zeit krystallinisch werdendes Harz ausscheidet, welches sich fast vollständig in verdünnter Kalilauge löst und voraussichtlich den entsprechenden *o*-Oxyharnstoff darstellt. Essigsäureanhydrid verwandelt den Amidoharnstoff in eine gut krystallisirende, bei 185° schmelzende, noch nicht näher untersuchte Acetylverbindung.

p-Tolylketotetrahydrochinazolin

Dieses Chinazolinderivat, von M. Busch (l. c.) aus *o*-Amido-benzyl-*p*-toluidin und Phosgen erhalten, entsteht auch beim Schmelzen des vorstehend beschriebenen Amidoharnstoffs neben Anilin. Das Auftreten von *p*-Toluidin wurde niemals beobachtet. Die Schmelze wurde stets nur mit kleinen Mengen im Proberöhrchen über freier Flamme ausgeführt. Erhitzt man grössere Mengen auf einmal, so lässt die Ausbeute an Ketochinazolin meist zu wünschen übrig. Aus der glasig erstarrten Schmelze wurde es durch Krystallisation aus Alkohol in reinem Zustande in Form weisser, glänzender, flacher Nadeln oder Blätter erhalten, welche den von Busch angegebenen Schmp. 218—220° zeigten. Die Substanz wird durch salpetrige Säure nicht verändert.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 75.63, H 5.88.

Gef. „ „ 75.75, „ 6.04.

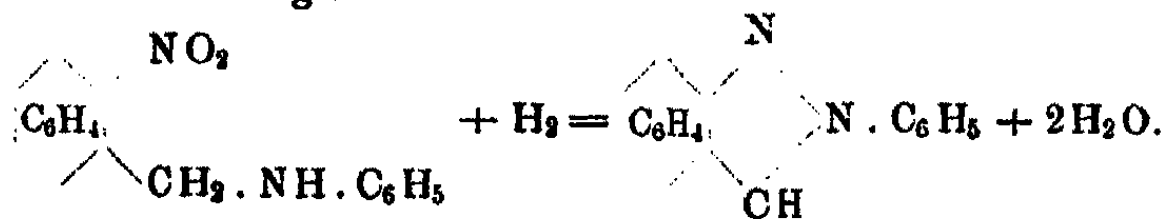
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

8. C. Paal und O. Lückner: Ueber einige Derivate des 2(*n*)-Phenylindazols.

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

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will).

Das 2(*n*)-Phenylindazol entsteht, wie der Eine von uns vor einiger Zeit gezeigt hat ¹⁾ durch Reduction des *o*-Nitrobenzylanilins mit Zinn und Salzsäure, und zwar erhält man hierbei ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.



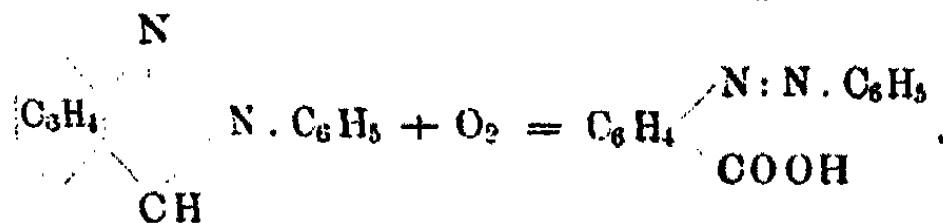
Da die Base nach diesem Verfahren verhältnissmässig leicht in grösseren Mengen beschaffbar ist, haben wir einige Derivate derselben dargestellt, über welche wir nachstehend berichten ²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 24, 959.

²⁾ Der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. sind wir für Ueberlassung einer grösseren Quantität *o*-Nitrobenzylanilin zu Dank verpflichtet.

Oxydation des Phenyldiazols.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wird die Base glatt in Azobenzol-o-carbonsäure übergeführt ¹⁾.



Auch durch Kaliumpermanganat oder verdünnte, heisse Salpetersäure lässt sich, wie wir gefunden haben, die Oxydation bewerkstelligen. Die feingepulverte Base (1 Th.) wurde in heissem Wasser suspendirt, Aetzkali (1½ Th.) zugegeben und eine verdünnte, wässrige Lösung von Kaliumpermanganat in geringem Ueberschusse portionsweise eingetragen. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Oxydation beendet. Aus der vom Braunstein abfiltrirten und eingeeengten Lösung fällt man die Azosäure durch Schwefelsäure, nimmt sie zur Reinigung in verdünntem Ammoniak auf und krystallisirt die wieder ausgefällte Säure aus Alkohol um. Die Ausbeute ist geringer wie bei Anwendung von Chromsäure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 68.78, H 4.67.

Gef. » » 69.02, » 4.42.

Auch durch Erhitzen des Phenyldiazols mit verdünnter Salpetersäure erhält man die Azobenzolcarbonsäure in geringer Menge, doch ist sie stets mit Nitirungsproducten verunreinigt, von denen sie durch Behandlung mit verdünntem Alkali getrennt wird.

Nitrirung des Phenyldiazols.

Kalte, rauchende Salpetersäure wirkt auf die Base unter Bildung zweier isomerer Mononitroverbindungen ein. Ein Theil der feingepulverten Substanz wurde in das sechsfache Gewicht mit Eis gekühlter, rauchender Salpetersäure in kleinen Antheilen eingetragen und die Lösung mehrere Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Beim Eingiessen derselben in Eiswasser fällt das Nitirungsproduct in gelben, krystallinischen Flocken aus.

α -Nitrophenyldiazol, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\cdot\text{NO}_2$. Dieser in überwiegender Menge sich bildende Körper unterscheidet sich von seinem Isomeren durch höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol oder Essigsäure wurde derselbe rein in Gestalt goldglänzender Blättchen vom Schmp. 184° erhalten, welche sich leicht in Benzol und Essigäther, schwerer in Alkohol und Essigsäure lösen.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3058.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9N_3O_2$.

Procente C 65.27, H 3.76, N 17.60.

Gef. » » 65.09, » 4.07, » 17.84.

Die durch Reduction mit Zinn und Salzsäure aus dem Nitrokörper sich bildende Amidoverbindung ist eine äusserst leicht zersetzliche Substanz, die sich nicht in analysenreiner Form gewinnen liess.

Nitroazobenzol-*o*-carbonsäure, $C_{13}H_9N_2(NO_2) \cdot COOH$, entsteht durch Oxydation der vorstehend beschriebenen Nitroverbindung mit Chromsäure in Eisessiglösung in der beim Phenylindazol (l. c.) angegebenen Weise. Nach beendigter Reaction wird die Lösung in viel Eiswasser gegossen und das in rothen Flocken ausfallende Oxydationsproduct entweder durch mehrfaches Lösen in verdünntem Alkali und Wiederausfällen mit Schwefelsäure oder durch Extraction mit Aether und Behandlung des ätherischen Auszugs mit verdünnter Natronlauge von Nebenproducten befreit.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure in prächtigen, rothen, bei 135° schmelzenden Nadeln, die von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, leicht aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9N_3O_4$.

Procente: C 57.56, H 3.69.

Gef. » » 57.48, » 3.89.

β -Nitrophenylindazol, $C_{13}H_9N_2 \cdot NO_2$, ist in den alkoholischen Mutterlaugen der auskrystallisirten α -Verbindung enthalten und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure gereinigt. Kleine, hellgelbe, meist concentrisch gruppirte Nadelchen vom Schmp. 174° , leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9N_3O_2$.

Procente: N 17.60.

Gef. » » 17.87.

Die Substanz besitzt ebenso wie das α -Derivat kaum mehr basische Eigenschaften.

Bromirung des Phenylindazols.

Brom wirkt auf die Base in der Kälte nur langsam ein. Zur vollständigen Bromirung ist längeres Erhitzen mit einem Ueberschuss an Brom nothwendig; dabei entstehen stets zwei Substitutionsproducte, ein Monobrom- und ein Tribromderivat in wechselnden Mengen, je nach der Dauer der Einwirkung. Zur Darstellung derselben wird das Phenylindazol in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom entweder einige Stunden rückfliessend gekocht oder eine Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf $110-120^\circ$ erhitzt.

Tribromphenylindazol, $C_{13}H_7Br_3N_2$, entsteht gewöhnlich als Hauptproduct und scheidet sich beim Erkalten der Bromirungsflüssigkeit in schönen, weissen Nadeln ab.

In der Mutterlauge findet sich neben wenig gelöst gebliebener Tribromverbindung das leichter lösliche Monobromphenylindazol (s. u.), welche durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander getrennt werden. Das Tribromphenylindazol ist schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Eisessig. Es krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in weissen, bei 204° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_7Br_3N_2$.

Procente: C 36.19, H 1.62, Br 55.68.

Gef. » » 35.77, » 1.75, » 55.37.

Wir hofften, durch Oxydation die Tribromverbindung in eine Tribromazobenzol-*o*-carbonsäure überführen zu können. Die Substanz erwies sich jedoch gegen Oxydationsmittel ausserordentlich widerstandsfähig. Selbst bei mehrstündigem Kochen mit Chromsäure in Eisessig bleibt der grösste Theil der Substanz unangegriffen. Nur in sehr geringer, zur Analyse nicht ausreichender Menge wurde eine in kleinen, rothen Nadelchen krystallisirende Säure erhalten, welche voraussichtlich die gesuchte Azoverbindung darstellt.

Monobromphenylindazol, $C_{13}H_9BrN_2$. Wir haben diese Substanz nur in kleinen Mengen erhalten. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Essigsäure und krystallisirt in kleinen, fast farblosen Nadelchen vom Schmp. 147° . Der Körper scheint von der aus *o*-Nitrobenzyl-*p*-bromanilin synthetisch dargestellten Verbindung (loc. cit.) verschieden zu sein.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9BrN_2$.

Procente: Br 29.31.

Gef. » » 29.00.

Sulfurirung des Phenylindazols.

Dieselbe gelingt leicht durch Erhitzen der Base mit rauchender Schwefelsäure im Oelbade auf $120-130^{\circ}$. Bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. Man erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in viel Wasser klar löst. Versetzt man nun das erkaltete Sulfurirungsgemisch mit dem gleichen Volum Eis, so scheidet sich das Reactionsproduct in fast quantitativer Ausbeute in kleinen weissen Nadeln ab, welche aus einem Gemisch zweier isomerer Monosulfosäuren bestehen.

Analyse des Gemenges: Ber. für $C_{13}H_{10}N_2SO_3$.

Procente: S 11.68.

Gef. » » 11.95.

Die beiden Säuren lassen sich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser trennen.

Wir haben die in grösserer Menge entstehende, leichter lösliche α -Säure in reinem Zustande isolirt und einige ihrer Salze dargestellt. Die entsprechenden Salze der β -Säure sind in Wasser viel schwieriger löslich.

Phenylindazol- α -sulfosäure, $C_{13}H_9N_2 \cdot SO_3H$, krystallisirt in weissen, strahlig angeordneten Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser, fast gar nicht in Alkohol lösen und sich bei ungefähr 300° unter Zersetzung schwärzen. Die Säure wurde auch durch Zerlegung des aus dem Sulfurirungsgemisch isolirten Bleisalzes (s. u.) mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9N_2SO_3$.

Procente: C 56.93, H 3.65, S 11.68.

Gef. » » 56.84, » 4.08, » 11.94.

Die schwerer lösliche β -Säure, die nur in geringer Menge erhalten wurde, krystallisirt aus Wasser in kleinen, weissen Krystallkörnchen, welche sich gegen 320° schwärzen.

Das Natriumsalz der α -Säure, $C_{13}H_9N_2SO_3Na$, wurde sowohl aus der freien Säure durch Neutralisation mit Natronlauge und Eindampfen der Lösung bis zur beginnenden Krystallisation, als auch aus dem Sulfurirungsgemisch dargestellt. Letzteres wird mit 5 Theilen Wasser verdünnt und mit Kochsalz gesättigt. Aus dem in krystallinischen Flocken sich abscheidenden Gemische der Natriumsalze wurde die Verbindung durch Umkrystallisiren aus Wasser und verdünntem Alkohol in reinem Zustande in Gestalt weisser Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9N_2SO_3Na$.

Procente: Na 7.77.

Gef. » » 7.65.

Phenylindazol- α -sulfosaures Baryum, $(C_{13}H_9N_2SO_3)_2Ba$. Das mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Sulfurirungsgemisch wurde in der Wärme mit einer concentrirten Aetzbarytlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, heiss filtrirt und der Baryumsulfatrückstand zweimal mit Wasser ausgekocht. Aus den vereinigten, wässrigen Lösungen entfernt man das überschüssige Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure und engt das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein.

Das α -Salz scheidet sich hierbei in kleinen, weissen, in der Lösung suspendirten Flittern, das Salz der β -Säure in kleinen, sehr schwerlöslichen, an den Gefässwänden haftenden Krystallkörnchen ab. Das in grösserer Menge vorhandene α -Salz wurde mechanisch von seinen Isomeren getrennt und durch Krystallisation aus Wasser, in welchem es sich in der Wärme ziemlich leicht löst, in Gestalt farbloser, langgestreckter Blättchen oder Schuppen in reinem Zustande erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_4S_2O_6Ba$.

Procente: Ba 20.05.

Gef. » » 20.93.

Das Bleisalz der α -Säure, $(C_{13}H_9N_2SO_3)_2Pb$, wurde in ähnlicher Weise wie das vorstehend beschriebene Salz aus der Sulfurirungsflüssigkeit durch Digestion mit Bleicarbonat isolirt. In Lösung geht fast ausschliesslich das Salz der α -Säure. Aus der passend eingeeengten, wässrigen Lösung krystallisirt es in schönen, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich nur mässig in heissem Wasser, garnicht in Alkohol lösen.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{18}N_4S_2O_6Pb$.

Procente: Pb 27.49.

Gef. » » 27.92.

9. A. Rossel und L. Frank: Darstellung von Phosphor aus den Phosphaten der Alkalien und alkalischen Erden mittels Aluminium als Reductionsmittel und Einwirkung des Aluminiums auf Sulfate und Chloride.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Bei der Prüfung der Einwirkung einer grossen Anzahl von Substanzen auf Aluminium zeigt es sich, dass namentlich die grosse Reductionsfähigkeit des Metalls in Gegenwart von Alkalien die Verwendung desselben als solches vielfach verhindert, was für Aluminium die Bezeichnung »das Metall der Enttäuschung« rechtfertigen würde. Aber nicht allein bei Gegenwart der Alkalien, sondern bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur wirkt Aluminium direct reducirend auf eine sehr grosse Anzahl von beständigen Verbindungen.

Eine höchst interessante Reaction bildet die Einwirkung des Aluminiums auf Phosphorsalze. Schmilzt man das gewöhnliche Phosphorsalz, NH_4NaHPO_4 , in einem Porcellantiegel bis zur Bildung des Natriumphosphates, $NaPO_3$, und wirft in das geschmolzene Salz Aluminiumblättchen, so entstehen sofort kleine Flämmchen, die an die spontane Zersetzung des Phosphorwasserstoffes erinnern. Wird dagegen die Reaction in einer Glasröhre in einem trockenen Wasserstoffstrom ausgeführt, so destillirt Phosphor über; es entsteht durch die Reduction des Salzes Phosphor, ohne Bildung von Phosphorwasserstoff auch im Porcellantiegel, die Flamme ist durch den brennenden Phosphor erzeugt. Die Einwirkung findet schon bei der Schmelztemperatur des Phosphorsalzes statt, bei welcher die Aluminiumblättchen sich im Salz auflösen; die Entwicklung des Phos-

phors ist eine langsame, wird aber sehr beschleunigt bei Anwendung von Aluminiumpulver.

Das verwendete Aluminium ist das reine Aluminium des Handels, das immer kleine Mengen von Eisen und Silicium enthält. Das Aluminiumpulver ist kiesel säurehaltig.

Die Reaction ist eine complexe, indem als Rückstand Aluminiumoxyd, Thonerdenatron und ein Phosphoraluminium entsteht, unzersetzbar bei hoher Temperatur, aber zersetzbar durch Wasser in Aluminiumoxyd, Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff.

Nicht allein Natriummetaphosphat, sondern auch Metaphosphorsäure und Phosphorpentoxyd werden bei Rothgluth durch Aluminium ähnlich zersetzt.

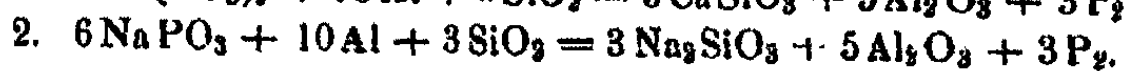
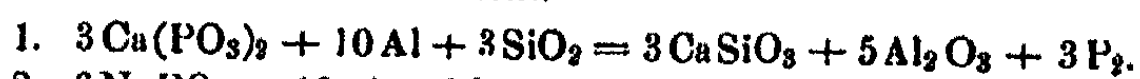
Es war vor Allem von Interesse, über die Beschaffenheit des Phosphoraluminiums Aufschluss zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden Phosphordämpfe bei höherer Temperatur über Aluminium bei höherer Temperatur geleitet und die erzeugte Verbindung stark geglüht, bis kein Phosphor mehr entwich. Es zeigte sich die Verbindung als graues krystallinisches Pulver von constanter Zusammensetzung und der Formel Al_3P_2 entsprechend. Die analytischen Methoden sollen später beschrieben werden. Gestützt auf die Eigenschaften dieses Körpers ist anzunehmen, dass diese Verbindung bei der Zersetzung der Phosphate entsteht, trotzdem lässt sich nicht mit Bestimmtheit eine Gleichung aufstellen.

Durch quantitative Bestimmung des Phosphors, der bei der Reaction zurück bleibt, zeigt es sich, dass 28—31 pCt. des Phosphors des Natriummetaphosphats überdestillirt.

Von Wichtigkeit erschien nun die Prüfung der Einwirkung des Aluminiums auf die Calcium- und Magnesiumverbindungen der Phosphorsäure, und es zeigte sich schon bei dem ersten Versuche, dass alle Phosphate des Calciums und Magnesiums direct von Aluminium bei höherer Temperatur zersetzt werden. Werden geglühtes Knochenmehl, Phosphoritpulver, Pulver aus fossilen Knochen, Magnesiumpyrophosphat, Calciummetaphosphat mit Aluminium geschmolzen, so bildet sich mehr oder weniger Phosphor, der abdestillirt resp. verbrennt, und ein Rückstand, der sich ähnlich verhält, wie der Rückstand der Einwirkung auf Natriummetaphosphat. Der feuerbeständige Rückstand entwickelt, mit Wasser befeuchtet, Phosphorwasserstoff.

Einige Versuche über die Beschaffenheit der Rückstände resp. des Phosphoraluminiums zeigten, dass Kieselsäure die Eigenschaft besitzt, bei höherer Temperatur aus demselben eine neue Menge Phosphor in Freiheit zu setzen. Es wurden daher in geeigneten Verhältnissen Calciummetaphosphat (oder Natriummetaphosphat) im reinen Zustande mit Aluminium und Kieselsäure gemengt und die Mischung geglüht. Die Bildung des Phosphors findet unter solchen Verhält-

nissen regelmässig statt und so vollständig, dass der Rückstand nur noch Spuren Phosphor enthält. Die Reaction ist am vollkommensten, wenn die Verhältnisse nach folgenden Gleichungen berechnet werden, da der Rückstand aus einer Mischung von Aluminiumoxyd und Natrium- oder Calciumsilicat besteht.



Es schien nun die Herstellung des Phosphor einfach vor sich gehen zu müssen bei der Reduction des geglühten sogen. Superphosphates mit Aequivalentmengen Aluminium und Kieselsäure. Geglühte Knochen von bestimmtem Phosphorgehalt wurden nun mit zwei Mol. Schwefelsäure behandelt und die Masse geglüht, der pulverisirte Rückstand, bestehend aus Calciummetaphosphat und Calciumsulfat, wurde nach der Gleichung mit den Reaktionsmitteln gemischt und geglüht, wobei aber die Reduction so intensiv vor sich ging, dass eine nicht unbedeutende Explosion entstand.

Diese unerwartete Reaction führte uns dazu, die Einwirkung des Aluminiums auf Sulfate zu erproben.

Wird Baryumsulfat mit Aluminiumpulver erhitzt, so findet eine plötzliche Reduction statt und zwar so intensiv, dass eine kräftige Explosion entsteht und Schwefel als solcher sich bildet. Die gleiche Reaction findet mit Gyps oder mit Calciumsulfat statt, was die intensive Reaction der Aluminium-Kieselsäuremischung auf geglühtes Superphosphat erklärt.

Die Chloride werden bei hoher Temperatur durch Aluminium ebenfalls zersetzt. (sogar Kochsalz wird zerlegt), einige unter Bildung von Chlor! (Chromchlorid); die Reactionen werden wir später beschreiben, wir bedürfen aber derselben zur Gewinnung des Phosphors aus den Orthophosphaten, die mittels Salzsäure statt Schwefelsäure in Metaphosphate umgewandelt werden. Die spätere Zersetzung, deren Verlauf noch näher studirt wird, mittels Aluminium und Kieselsäure findet ohne Explosion statt.

Es lässt sich vor Allem die Reaction zur Herstellung von Phosphor bei Vorlesungsversuchen verwerthen.

Der Apparat wird so zusammengestellt, dass eine meterlange Verbrennungsröhre mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung gebracht wird. Der Wasserstoff wird durch einige Schwefelsäurewaschflaschen, um ihn vollständig trocken zu erhalten, geleitet (bei unserem Versuche wurde ausserdem der Wasserstoff über Phosphorpentoxyd geleitet). In die Glasröhre bringt man eine Mischung von 2.1—2.5 Gewichtstheilen Aluminium, 6 Gewichtstheilen Natriummetaphosphat¹⁾ und 2 Gewichtstheilen Kieselsäure (Kieselguhr) und

¹⁾ Hergestellt durch Glühen von Phosphorsalz, $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$.

erhitzt vorsichtig. Die Reaction findet unter Lichterscheinung statt, und kleine Phosphorkügelchen condensiren sich in der mit dem Abzug in Verbindung sich befindenden Glasröhre, wobei der Wasserstoffstrom selbstredend ein schwacher sein muss, um das Verflüchtigen des Phosphors zu vermeiden.

10. A. Rossel und L. Frank: Zersetzung von Natriumbioxyd durch Aluminium.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Das Natriumbioxyd kann für viele Reactionen von bedeutendem Nutzen sein, es bildet dieser Körper ein vorzügliches Oxydationsmittel, das aber, wie schon Victor Meyer mitgetheilt hat, mit Vorsicht behandelt werden muss.

Wir benutzten das Natriumbioxyd in wässriger Lösung, um die Rückstände, die wir bei der Bildung des Phosphors aus den Phosphaten erhielten, zu oxydiren, wobei eine kräftige aber ungefährliche Reaction stattfindet.

Ganz anders gestaltet sich die Reaction, wenn man Aluminiumpulver mit Natriumbioxyd mengt. Lässt man die Mischung einige Zeit an der Luft stehen, so genügt die vom Natriumbioxyd angezogene Feuchtigkeit, um eine spontane Verbrennung zu verursachen, die ebenfalls durch einige Wassertropfen sofort unter Entwicklung einer sehr hohen Temperatur stattfindet. Die Mischung ist als eine höchst gefährliche zu bezeichnen, die mit der grössten Vorsicht behandelt werden muss.

11. Th. Curtius und K. Heidenreich: Hydrazide der Kohlensäure und der geschwefelten Kohlensäuren.

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

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Anschlusse an die Untersuchungen über die Hydrazide ein- und mehrbasischer Säuren, welche aus Estern, Amiden, Chloriden und Aziden der organischen Säuren durch Einwirkung von Hydrazinhydrat entstehen¹⁾, haben wir die Hydrazide der Kohlensäure dargestellt.

¹⁾ Es erscheinen demnächst 8 ausführliche Abhandlungen über Säurehydrazide.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Kohlensäureamide oder Ester entstehen, je nach den Bedingungen, drei verschiedene Hydrazide; das Carbaminsäurehydrazid (Semicarbazid) $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, dessen Biuret, das schon bekannte ¹⁾ Hydrazidcarbonamid,



und das Carbohydrazid (Carbazid) $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$.

Carbaminsäurehydrazid (Semicarbazid) $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$.

Durch 3stündiges Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° entsteht Semicarbazid. Nebenbei bilden sich kleine Mengen von Hydrazidcarbonamid, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol entfernt werden können.

Analyse: Ber. für CON_3H_5 .

Procente: C 16.00, H 6.67, N 56.00,

Gef. » » 15.56, » 6.57, 6.77, » 55.85, 56.34.

Farblose Prismen vom Schmp. 96°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Durch Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Lösung entsteht das schon von Thiele ²⁾ dargestellte Benzalsemicarbazid $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ vom Schmp. 214°.

Analyse: Ber. für $\text{CON}_3\text{H}_5 : \text{CHC}_6\text{H}_5$.

Procente: N 25.77

Gef. » » 25.71.

Semicarbazidnitrat $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{HNO}_3$

entsteht beim Abdampfen von Semicarbazid mit verdünnter Salpetersäure bei etwa 40°.

Glänzende Tafeln, welche unter Gasentwicklung gegen 125° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{HNO}_3$.

Procente: N 40.58

Gef. » » 40.63.

Semicarbazidnitrat lässt sich wie salpetersaures Anilin nach dem Griess'schen Verfahren diazotiren. Es entsteht Diazosemicarbazidnitrat $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ oder salpetersaures Carbaminsäurehydrazid $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{N}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{NO}_3\text{H}$, eine sehr beständige Verbindung, welche beim

¹⁾ Thiele, Ann. d. Chem. 270, 45; ebenda 271, 127.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 6.

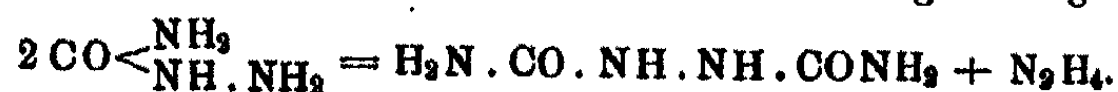
Eindampfen bei mässiger Temperatur in glänzenden farblosen Tafeln erhalten werden kann. Schmp. 75—76°. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen von Stickstoffwasserstoff. Verpufft lebhaft beim Erhitzen.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{N}_5\text{O}_4$.

Procente: N 46.98
Gef. » » 46.69.

Diazoemicarbazid giebt keine Azofarbstoffe. Die Eigenschaften der Verbindung lassen vermuthen, dass dieselbe eine dem Diazoguanidinnitrat analoge Constitution besitzt und daher in der ersteren der beiden angegebenen Formeln ihren Ausdruck findet.

Hydrazidicarbonamid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, entsteht aus Semicarbazid durch Erhitzen unter Hydrazinabspaltung, wie Biuret aus Harnstoff unter Ammoniakentwicklung hervorgeht:¹⁾



Das Hydrazinmolekül zerfällt wie bei allen derartigen Reactionen¹⁾ unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung.

Zweckmässig erhält man den Körper durch Erhitzen zweier Moleküle Harnstoff mit einem Molekül Hydrazinhydrat im Rohr während einiger Stunden auf 130—150°. Die Ausbeute ist fast die berechnete. Der Körper zeigt alle Eigenschaften der von Thiele²⁾ genauer untersuchten Substanz.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: N 47.46.
Gef. » » 47.60.

Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Azodicarbonamid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ²⁾.



entsteht durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Kohlensäureester im Rohr bei 100°.

Wie bei allen Estern zweibasischer Säuren werden auch hier beide Oxäthylgruppen durch den Hydrazinrest ersetzt.

Farblose Krystalle aus absolutem Alkohol vom Schmelzpunkt 152—153°. Reducirt wie alle primären Hydrazine.

Analyse: Ber. für $\text{CN}_4\text{H}_6\text{O}$.

Procente: N 62.22.
Gef. » » 62.19.

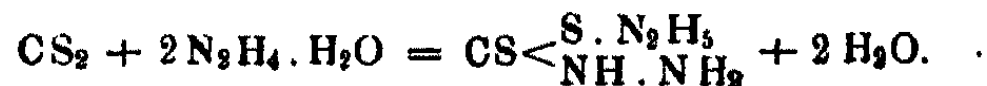
¹⁾ Diese Berichte 26, 405.

²⁾ Loc. cit.

Verbindet sich mit zwei Molekülen Benzaldehyd zu dem farblosen Benzalcarbohydrazid, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, vom Schmelzpunkt 198° .

Dithiocarbazinsäure, $\text{CS} < \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$,

entsteht, in Form ihres Diammoniumsalses, $\text{CS} < \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{N}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, glatt aus Schwefelkohlenstoff und Hydrazinhydrat in der Kälte:



Weisse Prismen, welche sich bei 124° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. In Wasser ziemlich leicht löslich. Die wässrige Lösung zerfällt langsam schon in der Kälte, schneller durch Erwärmen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Analyse: Ber. für $\text{CN}_4\text{H}_8\text{S}_2$.

Procente: C 8.57, H 5.71, S 45.71, N 40.00.

Gef. » » 8.31, » 5.73, » 45.57, » 40.24.

Die Lösung des dithiocarbazinsäuren Diammoniums giebt mit allen Schwermetallsalzen unlösliche Niederschläge.

Dithiocarbazinsäures Silber, $\text{CS} < \begin{smallmatrix} \text{S Ag} \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$,

bildet ein hellgelbes, lichtbeständiges Pulver.

Analyse: Ber. für $\text{CN}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{Ag}$.

Procente: Ag 50.23.

Gef. » » 49.91.

Das Bleisalz bildet ein citronengelbes, unlösliches Pulver. — Nach dem Füllen der dithiocarbazinsäuren Metallsalze kann aus dem Filtrat Hydrazin als Benzalazin gewonnen werden. Die freie Dithiocarbazinsäure darzustellen, ist bisher noch nicht gelungen.

Wir beabsichtigen, die Hydrazide der Kohlensäure und ihre geschwefelten Abkömmlinge mit Ausnahme des Hydrazidicarbonamids weiter zu untersuchen; das Semicarbazid selbstverständlich auch nur soweit, als unsere Untersuchungen mit denen von Prof. Thiele nicht collidiren.

Kiel, im December 1893.

12. R. Jay und Th. Curtius: Ueber Methylenamidoacetonitril,
 $\text{CH}_2 : \text{N} . \text{CH}_2 . \text{CN}.$

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der eine von uns ¹⁾ hat vor Jahresfrist die Entdeckung gemacht, dass, wenn man zu einer wässrigen Lösung von Cyanammonium Formaldehyd fügt, unter Selbsterwärmung sich ein prächtig krystallisirter, farbloser Körper ausscheidet, welcher mit salpetriger Säure behandelt eine gelbe Diazoverbindung liefert.

Der andere hat den Körper jetzt genauer untersucht und mit Sicherheit festgestellt, dass demselben die durch die Formel $\text{CH}_2 : \text{N} . \text{CH}_2 . \text{CN}$ ausgedrückte Constitution zukommt. Es ist das Condensationsproduct zwischen äquimolecularen Mengen von Formaldehyd und dem bis dahin unbekannten Amidoacetonitril $\text{H}_2\text{N} . \text{CH}_2 . \text{CN}$ und soll als Methylenamidoacetonitril bezeichnet werden.

Methylenamidoacetonitril entsteht aus einem Molekül Cyanammonium und zwei Molekülen Formaldehyd nach der Gleichung:

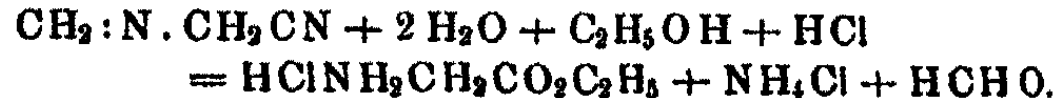


Die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung ist durch die folgenden beiden Reactionen klargelegt.

1. Methylenamidoacetonitril zerfällt in salzsaurer Lösung in der Kälte glatt in Formaldehyd und salzsaures Amidoacetonitril:



2. Methylenamidoacetonitril zerfällt beim Kochen in alkoholischer salzsaurer Lösung glatt in salzsauren Glycinester, Chlorammonium und Formaldehyd:



Methylenamidoacetonitril, $\text{CH}_2 : \text{N} . \text{CH}_2 \text{CN}.$

Die Methode zur Darstellung dieses Körpers ist noch nicht durchgearbeitet. Auf folgende Weise wurden bis zu 35 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Äquimoleculare Mengen von reinem Cyankali und Chlorammonium werden in wenig Wasser gelöst und nach und nach zwei Moleküle Formaldehyd in die Mischung eingetragen. Die gelb bis roth gewordene, sich lebhaft erwärmende Flüssigkeit überlässt man 2 bis 3 Stunden sich selbst und säuert dieselbe dann mit Essigsäure ganz schwach an. Nach 12stündigem Stehen ist ein schön krystallisirter

¹⁾ R. Jay.

Bodensatz von Methylenamidoacetonitril entstanden, welcher abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. für $C_3H_4N_2$.

Procente: C 52.94, H 5.88, N 41.18.

Gef. » » 53.02, 53.02, » 6.17, 6.57, » 40.78, 41.27.

Methylenamidoacetonitril krystallisirt aus Wasser in zolllangen, glänzenden, farblosen Prismen, welche bei 129.5° schmelzen und unter Zersetzung sieden. In kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ist es schwer löslich. In heissem Wasser oder Alkohol lösen sich beträchtliche Mengen. In verdünnten Mineralsäuren, auch in Eisessig löst sich Methylenamidoacetonitril leicht auf, wird aber in der Kälte schon in kurzer Zeit in Formaldehyd und Amidoacetonitrilsalz in der oben angeführten Weise zerlegt.

Auf Grund der beschriebenen Eigenschaften konnte die Moleculargrösse des Körpers nicht unmittelbar festgestellt werden.

Salzsaures Amidoacetonitril, $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2CN$.

Uebergiesst man Methylenamidoacetonitril mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure, so löst sich die Verbindung zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich dann nach wenig Augenblicken fast die berechnete Menge salzsauren Amidoacetonitrils als farbloses Krystallpulver abzuscheiden beginnt. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man ab und wäscht mit Alkohol und Aether aus. Die Substanz ist rein.

Analyse: Ber. $C_3H_5N_2Cl$.

Procente: C 25.93, H 5.47, N 30.25, Cl 38.40.

Gef. » » 26.01, » 5.55, » 30.17, » 38.25. Summa 99.98.

Salzsaures Amidoacetonitril krystallisirt in glänzenden, äusserst hygroskopischen Täfelchen, welche in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren geht es rasch in salzsaures Glycocoll und Chlorammonium über.

Erhalten wurden aus 5 g Methylenamidoacetonitril fast 7 g chlorammoniumfreies salzsaures Amidoacetonitril.

Darstellung von salzsaurem Glycinester aus Methylenamidoacetonitril.

2 g Methylenamidoacetonitril werden in 50 ccm alkoholischer Salzsäure gelöst, und die Flüssigkeit mit dem alsbald ausgeschiedenen salzsauren Amidoacetonitril am Rückflusskühler erwärmt. Das Salz löst sich zunächst wieder klar auf, dann scheidet sich unter heftigem Stossen Chlorammonium aus. Die Operation ist nach kurzem Kochen beendet. Die noch warme Lösung erstarrt nach dem Abgiessen von dem ausgeschiedenen Chlorammonium zu einem Brei von farblosem, salzsaurem Glycocolläther. Die abgesaugte Verbindung enthält noch

etwas Chlorammonium, welches nur durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vollständig entfernt werden kann. Erhalten wurden 1.4 g Salmiak und 3.5 g salzsaurer Glycinäther vom Schmelzpunkt 144°.

Analyse: Ber. für $C_4H_{10}NO_2Cl$.

Procente: N 11.0.

Gef. » » 10.89.

Das Chlorammonium wurde als Platinsalz bestimmt.

Analyse: Ber. für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 44.1.

Gef. » » 44.06.

Der erhaltene salzsaure Glycinester wurde durch seine Ueberführung in reinen Diazoessigester charakterisirt.

Amidoacetonitril, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$.

Aus dem salzsauren Salz kann die freie Base durch Schütteln mit Silberoxyd unter Aether abgeschieden werden. Nach dem Trocknen über Baryumoxyd hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers, in welchem der Körper übrigens nicht sehr löslich zu sein scheint, ein schwach gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlichem Geruch, welches auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden kann.

Auf Zusatz von Salzsäuregas erhält man aus ihm das ursprüngliche salzsaure Amidoacetonitril zurück.

Die freie Base konnte noch nicht analysirt werden.

Diazoacetonitril, $N_2 : CH \cdot CN$?

Löst man Methylenamidoacetonitril in Essigsäure, oder salzsaures Amidoacetonitril in Wasser und giebt 1 Mol. Natriumnitrit zu, so färbt sich die Lösung intensiv gelb. Durch wiederholtes Schütteln mit Aether, Trocknen über Chlorcalcium und Verdunsten der Flüssigkeit gewinnt man ein goldgelbes Oel von eigenthümlichem, cyanartigem Geruch, welches in einer gewöhnlichen Kältemischung nicht erstarrt.

Die Verbindung scheint nur unter theilweiser Zersetzung im Vacuum destillirt werden zu können. Die noch nicht rein dargestellte Verbindung ist aus nachstehenden Gründen sehr wahrscheinlich Diazoacetonitril, $N_2 : CHCN$.

Auf Zusatz von Jod erfolgt unter heftiger Stickstoffentwicklung in kalter, ätherischer Lösung scharfer Farbumschlag¹⁾. Durch Mineralsäuren wird die Verbindung unter Aufbrausen entfärbt.

Reducirt man das gelbe Oel in der für Diazoessigester angegebenen Weise durch Eisenvitriol und Natronlauge²⁾, so gewinnt man eine Lösung, welche nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen von schwefelsaurem Hydrazin enthält.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 38, 422.

²⁾ D. R.-P. 58751.

Die Untersuchungen über Condensationsproducte zwischen Aldehyden und Amidonitrilen und über Azonitrile werden fortgesetzt.

Hr. Dr. von Rothenburg hat uns bei diesen Untersuchungen unterstützt, wofür wir demselben hierfür unseren besten Dank aussprechen.

Leipzig und Kiel, im August 1893.

13. E. Schulze und S. Frankfurt: Ueber die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzensamen.

(Eingegangen am 8. Januar.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns ein Verfahren beschrieben¹⁾, welches den Rohrzucker auch dann aus vegetabilischen Substanzen abzuscheiden und zu isoliren gestattet, wenn er sich darin nur in geringer Menge vorfindet. Es besteht im Wesentlichen darin, dass man den Rohrzucker aus den weingeistigen Pflanzenextracten als Strontianverbindung ausfällt, den Niederschlag mit Kohlensäure zerlegt, nachdem man ihn zuvor durch Kochen mit wässriger Strontianhydratlösung von gewissen Beimengungen befreit hat, und aus den dabei resultirenden Flüssigkeiten durch zweckentsprechende Operationen²⁾ den Zucker isolirt. In vielen Fällen wird seine Isolirung dadurch etwas erschwert, dass auch andere Kohlenhydrate in den Strontianniederschlag eingehen.

Die Vermuthung, dass der Rohrzucker sich in den Pflanzen in weit grösserer Verbreitung vorfindet, als auf Grund der bisher bekannten Thatsachen angenommen werden konnte, veranlasste uns, mit Hülfe jenes Verfahrens eine Anzahl vegetabilischer Objecte auf Rohrzucker zu untersuchen. Dabei hat sich zunächst herausgestellt, dass die genannte Zuckerart in vielen Pflanzensamen vorkommt.

In unseren Versuchen wurde der Rohrzucker stets in Krystallform dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt. Zu seiner Identificirung diente ausser dem Aussehen und dem süssen Geschmack der Krystalle das speci-

¹⁾ E. Schulze, »über den Nachweis von Rohrzucker in den vegetabilischen Substanzen« Landw. Versuchstationen 34, 408. Die ersten Versuche mit diesem Verfahren sind von E. Schulze und Th. Seliwanoff (ebendasselbst, S. 403) ausgeführt worden.

²⁾ In Betreff dieser Operationen verweisen wir auf die in der vorstehenden Anmerkung citirten Abhandlungen sowie auf eine demnächst erfolgende ausführliche Publication unserer Arbeit.

fische Drehungsvermögen derselben in wässriger Lösung, ferner ihr Verhalten gegen Resorcin und Salzsäure, gegen Invertin und gegen Fehling'sche Lösung.

In dieser Weise haben wir Rohrzucker nachgewiesen in den Samen des Weizens (*Triticum vulgare*), des Roggens (*Secale cereale*), des Hafers (*Avena sativa*), des Buchweizens (*Polygonum fagopyrum*), des Hanfs (*Cannabis sativa*), der Sonnenblume (*Helianthus annuus*), der Erbse (*Pisum sativum*), der Sojabohne (*Soja hispida*) und des Kaffees (*Coffea arabica*). Es sei bemerkt, dass die beiden letzten Objecte früher schon von Anderen mit positivem Resultat auf Rohrzucker geprüft worden sind.¹⁾

Da ferner nachgewiesen ist, dass auch die Samen der Ackerbohne (*Vicia faba*), der Schminkebohne (*Phaseolus vulgaris*), der Gerste (*Hordeum distichum*), des Mais (*Zea Mays*), der Erdnuss (*Arachis hypogaea*), des Hasels (*Corylus avellana*), des Walnussbaums (*Juglans regia*) und der Mandel (*Amygdalus communis*) Rohrzucker enthalten²⁾, so darf man behaupten, dass diese Zuckerart in den Pflanzensamen sehr verbreitet ist.³⁾ Von den durch uns untersuchten Pflanzensamen gaben nur diejenigen der gelben Lupine (*Lupinus luteus*) bei der Prüfung auf Rohrzucker ein negatives Resultat.

Die von C. Richardson und C. A. Crampton⁴⁾ gemachte Angabe, dass der ruhende Keim des Weizenkorns Rohrzucker enthält, können wir bestätigen; wir vermochten aus solchen Keimen nach unserem Verfahren leicht die genannte Zuckerart abzuscheiden.

Auch in den grünen Samenschoten der Erbsen fanden wir Rohrzucker — eine Thatsache, welche insofern Interesse darbietet, als es

¹⁾ In den Sojabohnen haben Stingl und Morawski (Monatshefte für Chemie 7, 76), in den Kaffeebohnen, Stenhouse, Graham und Campbell (Chem. Soc. Qu. S. 9, 33) und Ewell (Amer. Chem. Journ. 1892, 14, 473) Rohrzucker nachgewiesen.

²⁾ Rohrzucker wurde nachgewiesen in den Ackerbohnen und Schminkebohnen durch W. Maxwell (Landw. Versuchsstationen 36, 16 und Amer. Chem. Journ. 12, 265), in der Gerste durch O'Sullivan (Chem. Society 1886, I, 58), in den Maiskörnern durch Tollens und Washburne (diese Berichte 22, 1047), in den Erdnüssen durch Burkhard (Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie 17, 206), in den Haselnüssen, Walnüssen und Mandeln durch Pelouze (Compt. rend. 40, 608).

³⁾ Die durch v. Asboth (Chem.-Ztg. 1888, 25 u. 53) vertretene Ansicht, dass die Getreidesamen keinen Rohrzucker enthalten, ist nicht nur durch die von uns erhaltenen Versuchsergebnisse, sondern auch durch das Auffinden der genannten Zuckerart in der Gerste und in den Maiskörnern (vergl. die vorhergehende Anmerkung) widerlegt worden.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 1180.

wahrscheinlich ist, dass der Zucker aus den Schoten in die reifenden Samen übergeht und in letzteren zur Bildung von Stärkemehl verwendet wird.

Neben Rohrzucker wurden aus den Pflanzenextracten durch Strontianhydrat fast in allen Fällen andere Kohlenhydrate gefällt. Die meisten derselben waren in Weingeist weit schwerer löslich als Rohrzucker und blieben daher zurück, wenn die bei Zerlegung der Strontianniederschläge erhaltenen Flüssigkeiten zum Syrup eingedunstet und sodann zur Extraction des Zuckers wiederholt mit kochendem Weingeist behandelt wurden; aus dem Rückstande liessen sich jene Kohlenhydrate in mehreren Fällen in reinem Zustande gewinnen. Einige jener Kohlenhydrate waren aber in Weingeist leichter löslich als Rohrzucker und blieben daher nach dem Auskrystallisiren des letzteren in den Mutterlaugen.

Die zur Abscheidung des Rohrzuckers aus den Pflanzenextracten von uns verwendete Methode kann demnach auch zur Gewinnung mancher anderer Kohlenhydrate aus diesen Extracten dienen. Ueber zwei in solcher Weise dargestellte Substanzen berichten wir in den nachfolgenden beiden Mittheilungen.

14. E. Schulze und S. Frankfurt: Ueber das Vorkommen von Raffinose im Keim des Weizenkorns.

(Eingegangen am 8. Januar.)

Die Darstellung von Raffinose (Melitose) aus Weizenkeimen¹⁾ gelang in folgender Weise: Wir behandelten die Keime mit heissem Weingeist und fällten aus dem Extract die Raffinose zugleich mit dem Rohrzucker durch Strontianhydrat aus. Den Niederschlag verarbeiteten wir nach der in der vorhergehenden Mittheilung erwähnten Vorschrift. Die dabei resultirende zuckerhaltige Flüssigkeit wurde zum Syrup eingedunstet; letzteren behandelten wir zur Entfernung des Rohrzuckers wiederholt mit nicht zu grossen Quantitäten kochenden Weingeistes. Es blieb ein starker syrupöser Rückstand, dessen concentrirte wässrige Lösung²⁾ beim Vermischen mit absolutem Alkohol eine starke Fällung gab. Die gefällte Substanz wurde abfiltrirt und sodann durch

¹⁾ Ueber die Herkunft und Beschaffenheit dieses Materials vergleiche man die in diesen Berichten 26, 2151 von uns gemachten Angaben.

²⁾ Die Lösung war zuvor durch Versetzen mit Ammoncarbonat von etwas gelöstem Strontian befreit und zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt worden.

Wiederauflösen in Wasser und Wiederausfällen durch Alkohol gereinigt. Nach dem Trocknen bildete sie eine weisse zerreibliche Masse.

Die in solcher Weise gewonnene Substanz, ohne Zweifel ein noch unreines Product¹⁾, war leicht löslich in Wasser; auch in heissem, verdünntem Weingeist löste sie sich ziemlich leicht. Sowohl die wässrige, wie die weingeistige Lösung waren zum Krystallisiren zu bringen. Das krystallisirte Product glich im Aussehen einem aus Baumwollsaamen dargestellten Raffinose-Präparat. Es reducirte die Fehling'sche Lösung erst nach dem Erhitzen mit einer Säure. Mit Resorcin und Salzsäure gab es die sogen. Lävulose-Reaction. Beim Erhitzen mit Salpetersäure lieferte es Schleimsäure.

Dass wirklich Raffinose vorlag, wurde durch die Untersuchung eines durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten und sodann an der Luft getrockneten Präparates im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat, sowie durch Ermittlung der Schleimsäure-Ausbeute, welche dasselbe bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferte, bewiesen. Für eine 10procentige, wässrige Lösung wurde $[\alpha]D = +105.5$ gefunden, während für Raffinose ein specifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]D = +104.5$ angegeben wird. Bei der Oxydation durch Salpetersäure lieferten 3.08 g des lufttrocknen Präparats 0.6830 g = 22.2 pCt. Schleimsäure, während Raffinose nach Tollens²⁾ bei gleicher Behandlung 22—23 pCt. Schleimsäure liefert.

C. Richardson und C. A. Crampton³⁾ vermutheten das Vorhandensein von Raffinose in den von ihnen untersuchten Weizenkeimen, konnten aber aus denselben das genannte Kohlenhydrat nicht zur Abscheidung bringen.

15. E. Schulze und S. Frankfurt: Ueber krystallisirtes Lävulin.

(Eingegangen am 8. Januar.)

Aus den Stengeln von Roggen-Pflanzen, welche vor Beginn der Samenbildung dem Felde entnommen waren, konnten wir mit Hilfe des in den beiden vorhergehenden Mittheilungen erwähnten Verfahrens ein Kohlenhydrat abscheiden, welches in den meisten Eigenschaften dem Lävulin glich, sich von letzterem aber dadurch unterschied,

¹⁾ Dasselbe schloss vermuthlich noch etwas Rohrzucker, vielleicht auch noch andere Beimengungen ein.

²⁾ Handbuch der Kohlenhydrate, S. 157.

³⁾ Diese Berichte 19, 1180.

dass es in Krystallform übergeführt werden konnte — eine Verschiedenheit, welche aber vielleicht nur durch grössere Reinheit des von uns untersuchten Präparats bedingt worden ist.

Zur Darstellung dieser Substanz behandelten wir die zerkleinerten Roggenstengel mit kochendem Weingeist und erhitzen den Extract sodann mit Strontianhydrat; den dabei gebildeten Niederschlag verarbeiteten wir ganz ebenso, wie es bei dem aus dem Extract der Weizenkeime gewonnenen Niederschlag behufs Isolirung von Raffinose geschah (m. vgl. die vorhergehende Mittheilung).

Das durch mehrmaliges Wiederauflösen in Wasser und Wiederausfällen durch Alkohol gereinigte Product bestand, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, aus kleinen prismatischen Krystallen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildete es ein weisses Pulver, welches an feuchter Luft sehr rasch Wasser anzog. Es reducirte die Fehling'sche Lösung erst nach dem Erhitzen mit einer Säure; auch durch Invertin konnte es invertirt werden. In Wasser war es sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung erwies sich als optisch inactiv, wurde aber nach Zusatz einer Säure linksdrehend. Die Elementaranalyse gab für ein bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknetes Präparat Zahlen,¹⁾ welche der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsprechen (gef. im Mittel C 42.19 und H 6.58 pCt., ber. C 42.11 und H 6.43 pCt.). Als Inversionsproduct dieses Kohlenhydrats vermochten wir bis jetzt nur Lävulose nachzuweisen.

Da das Lävulin nach den vorliegenden Angaben²⁾ optisch inactiv oder wenigstens fast inactiv und indifferent gegen Fehling'sche Lösung ist, durch Säuren leicht in linksdrehende Glucose verwandelt wird und nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum eine der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsprechende Zusammensetzung besitzt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass die von uns in oben beschriebener Weise aus Roggenpflanzen dargestellte Substanz mit Lävulin identisch ist; man kann sie, da jene Frage auf Grund der bis jetzt bekannten Thatsachen nicht sicher zu entscheiden ist, einstweilen β -Lävulin nennen.

Neben dieser Substanz fand sich in den Roggenpflanzen auch Rohrzucker vor. Dass das Lävulin durch die von uns angewendete Reinigungsmethode vom Rohrzucker vollständig befreit werden konnte, darf wohl aus dem Verhalten seiner wässrigen Lösung im Polarisationsapparat geschlossen werden.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Die Zahlen wurden auf die aschenfreie Substanz berechnet.

²⁾ Vergl. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, S. 204.

16. Spencer Umfreville Pickering: Untersuchung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen.

(Eingegangen am 23. November.)

II. Lösungswärme.

Um die Wärmemengen zu berechnen, welche bei der Verdünnung von Lösungen dieses Salzes von verschiedener Stärke mit Wasser entwickelt werden, war es zunächst nothwendig, die specifischen Wärmen dieser Lösungen zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde ein elektrischer Strom durch zwei gleiche Rollen geleitet, welche in zwei Calorimeter (von 600 ccm Capacität) tauchten, von denen das eine Wasser und das andere die betreffende Lösung enthielt. Dieselben waren von demselben Wasser umgeben, welches sich in einem in zwei Abtheilungen getheilten ovalen Gefäß befand; jedes der Calorimeter enthielt ein empfindliches Thermometer und einen Rührer. Nachdem die Abkühlungsgeschwindigkeit in jedem Calorimeter festgestellt worden war, wurde der Strom etwa 3 Minuten lang hindurchgeleitet, bis die Temperatur um etwa 0.8° gestiegen war, und dann wiederum die Abkühlungsgeschwindigkeit bestimmt; dann wurde eine zweite und dritte ebensolche Beobachtung ausgeführt. Ähnliche Beobachtungsreihen mit Wasser in beiden Calorimetern ergaben die relative wärmende Wirkung der beiden Rollen zu $1:0.9986, :0.9921, :1.0059, :0.9961$ und 1.0091 , im Mittel $1:1.00036$, so dass dieselben innerhalb des Versuchsfehlers die gleiche wärmende Wirkung ausübten, wie dies auch im Folgenden angenommen ist. Die mit den Lösungen erhaltenen Resultate sind in Tabelle I wiedergegeben, wo p = Procentgehalt der Lösung, w = Gewicht und c'' = Wärmecapacität der Lösung ist; W ist das Gewicht des Wassers von der Wärmecapacität (c) = 1.001^1 ; r_1 und r_2 = Temperaturerhöhung im Wasser- bzw. Chlorcalciumcalorimeter, E und e die Wasseräquivalente der beiden Calorimeter, welche 16.305 bzw. 8.947 g betrugen.

Bei der Aufzeichnung bilden die Resultate eine Linie, welche nahezu gerade ist, besonders von 0 bis 6 pCt. Die Ablesungen von dieser Figur wurden zur Berechnung der Resultate der Lösungswärmebestimmungen benutzt.

Die letzteren bestanden aus »Mischungs«-Bestimmungen, bei welchen ein gegebenes Volum der Lösung mit dem gleichen Volum Wasser vermischt wurde, und aus »Lösungs«-Bestimmungen, bei welchen etwa 30 ccm der Lösungen zu 600 ccm Wasser zugesetzt wurden. Die Einzelheiten dieser Bestimmungsmethoden finden sich in den Chem. Soc. Trans. 1890, 98. Die »Mischungs«-Bestimmungen (Ta-

¹) 1.006 liegt wahrscheinlich für Wasser von 18° der Wahrheit näher, aber die Differenz ist für den vorliegenden Zweck unbedeutend.

belle II) ¹⁾ sind für schwache Lösungen sehr genau, der Fehler wächst aber schnell mit zunehmender Concentration, und die mit den zwei stärksten Lösungen erhaltenen Werthe sollten bei der Prüfung der Resultate verworfen werden.

Tabelle I. Specifische Wärme (c'') von Chlorcalciumlösungen.
 $c'' = (r_1 (W_0 + E) + r_2 c) \div r_2 w.$

p	w	(W ₀ + E)	r ₁ ⁰	r ₂ ⁰	c''
39.060	881.94	556.24	.7401 .6749 .5896 .6618	.7358 .6658 .5848 .6596	.6241 .6291 .6256 .6226
22.6615	725.74	576.52	.9570 .7990 .8014	.9510 .8274 .8234	.7875 .7568 .7606
12.3944	666.06	576.52	1.0317 .8312 .8457	.9951 .8030 .8131	.8836 .8821 .8865
6.5145	634.46	596.27	1.0231 .8587 .9696	1.0114 .8488 .9554	.9944 .9367 .9398
2.3450	618.08	601.78	.9471 .8656 .9720	.9570 .8758 .9857	.9724 .9711 .9688
1.6957	609.74	601.78	.9798 .8901 .8842	.9892 .9033 .8898	.9866 .9816 .9893
0.4284	603.34	601.78	.8096 .8684 .8372	.8126 .8813 .8400	1.0130 .9920 1.0033

Die »Lösungs«-Bestimmungen sind in Tabelle III ²⁾ wiedergegeben. Die beobachteten Werthe müssen bei beiden Arten der Bestimmung corrigirt werden, um die bei der Verdünnung der verschiedenen Lösungen bis zu der gleichen endlichen Stärke entwickelten Wärme-

¹⁾ Wasseräquivalent des Apparates = 21.74 g; r = beobachtete Temperaturerhöhung; c'' = spec. Wärme der resultirenden Lösung; D^{100} = beobachtete Lösungswärme berechnet auf 100 g Lösung; D^{100}_∞ = Lösungswärme von 100 g in einer unendlichen Quantität Wasser; D^m_∞ = Lösungswärme eines Gramm-Molecularverhältnisses der Lösung in einer unendlichen Quantität Wasser.

²⁾ r = Temperaturerhöhung, c'' = Wärmecapazität der resultirenden Lösung. Wärmecapazität des Apparats = 8.65 g. Die Correction der beobachteten Resultate D^{100} , durch welche dieselben auf die Werthe reducirt werden, welche sie haben würden, wenn unendliche Mengen Wasser verwendet worden wären, also die Werthe D^{100}_∞ , sind aus den für schwache Lösungen durch die »Mischungs«-Bestimmungen sich ergebenden Werthen abgeleitet (siehe Chem. Soc. Trans. 1890, 99).

mengen auszudrücken, wobei eine unendliche Verdünnung angenommen wurde. Die Correction, welche zu diesem Zwecke ausgeführt werden muss, ist eine sehr beträchtliche, und da dieselbe je nach der endgültigen Stärke der wirklich hergestellten Lösung variiert, so können mit verschiedenen Lösungen ausgeführte Bestimmungen bei der Vergleichung mit einander einen grösseren Fehler aufweisen, als die mit derselben Lösung gemachten doppelten Bestimmungen; dies scheint auch in der That der Fall zu sein, denn, während der mittlere Fehler, wie er aus den Differenzen zwischen den doppelten Bestimmungen festgestellt worden ist, nur 1.7 Calorien beträgt (entsprechend der Anhäufung eines Fehlers von nur 0.0007°), ist derjenige der ganzen Versuchsreihe, wie er nach der graphischen Methode bestimmt wurde, 4.88 Calorien. Diese Werthe beziehen sich auf die Resultate, welche in Gestalt der Lösungswärme von 100 g der Lösung ausgedrückt sind; die Tabellen enthalten auch die Werthe für die Lösungswärme von 110.65 g des Salzes. Die letzten vier Columnen von Tabelle III beziehen sich auf eine kritische Prüfung der Resultate, deren Beschreibung ich für jetzt unterlasse. Alle Lösungen, welche mehr als 42 pCt. enthielten, waren übersättigt, wodurch ein mehrfaches Fehlschlagen bei Ausführung der Bestimmungen mit denselben hervorgerufen wurde.

Tabelle II. Lösungswärme von Chlorkaliumlösungen bei 17.91°. »Mischungs«-Bestimmungen.

p	w	r ⁰	c'	D ¹⁰⁰	D ¹⁰⁰ _∞	D ^m _∞
31.428	546.02	{ 1.8504 1.8397 }	.8805	{ 279.2 277.6 } 278.4	538.2	—
22.6615	506.93	{ .5326 .5320 }	.882	{ 88.2 88.1 } 88.15	236.7	—
12.8944 (43.55) ¹⁾	465.24	{ .0974 .0956 }	.940	{ 17.87 17.54 }	17.705	107.3
6.5145 (88.41) ¹⁾	443.17	{ .0319 .0327 }	.971	{ 6.20 6.33 }	6.265	47.1
3.3450 (178.0) ¹⁾	431.73	{ .0160 .0153 }	.986	{ 3.20 3.06 }	3.13	20.918
1.6957	425.9	{ .0100 .0066 }	.9955	{ 2.03 1.34 }	1.685	9.040
0.8588 (715.4) ¹⁾	422.93	{ .0045 .0036 }	.999	{ .91 .74 }	.825	3.633
0.4284	421.43	{ .0031 .0022 }	1.000	{ .64 .45 }	.545	1.447
0.2137 (2876) ¹⁾	—	—	—	—	0.45	233.0

¹⁾ Mol. Wasser auf ein Mol. Ca Cl₂. H²O = 17.96, Ca Cl₂ = 110.65.

**Tabelle III. Lösungswärme von
Mittlerer experimenteller Fehler von Chlorcalcium-**

I	II	III	IV	V	VI
p	w	r°	e''	D ¹⁰⁰	D ¹⁰⁰ _∞
51.781	{ 43.146	2.0180	.970	2964	3289 } 3285
51.716	{ 35.892	1.6885	.976	2966	3280 } 3265
51.759 ¹⁾	29.779	1.4101	.9805	2970	3278
(5.742) ²⁾	—	—	—	—	—
51.511	{ 34.895	1.6190	.9757	2920	3232 } 3232
51.006	{ 32.724	1.5223	.9774	2922	3232 } 3124
50.569	29.110	1.3139	.9803	2828	3011 } 3008
49.774	{ 25.578	1.1189	.9832	2733	3007 } 2876
49.371	{ 21.801	.9594	.9661	2742	2886 } 2790
48.784	{ 31.232	1.2853	.980	2585	2787 } 2692
48.278	{ 35.697	1.4632	.977	2584	2684 } 2586
47.584	{ 36.861	1.4565	.9754	2493	2577 } 2451
46.974	{ 37.143	1.4632	.9753	2487	2463 } 2334
46.278	{ 36.071	1.3710	.9763	2397	2337 } 2207
45.176	{ 34.937	1.3252	.9772	2391	2201 } 2037
44.382	{ 34.516	1.2588	.9779	2299	2031 } 1910
43.615	{ 30.935	1.1309	.9804	2297	1913 } 1769
43.290	{ 37.039	1.2690	.977	2166	1766 } 1719
42.914	{ 38.906	1.3337	.976	2171	1716 } 1660
42.195	{ 31.207	1.0228	.9807	2061	1566 } 1564
42.103	{ 38.356	.9359	.9827	2071	1562 } 1568
41.484	{ 36.238	1.1083	.9776	1932	1573 } 1566
40.679	{ 34.139	1.0454	.9792	1931.5	1566 } 1464
40.275	{ 30.265	.8553	.982	1777	1366 } 1376
	{ 26.812	.7615	.9844	1780	1370 } 1311
	{ 27.363	.7266	.9846	1666	1303 } 1307
	{ 24.734	.6610	.9863	1673	—
	{ 32.135	.7747	.9818	1520	—
	{ 30.690	.7405	.9827	1519	—
	{ 27.696	.6537	.9848	1482	—
	{ 29.367	.6894	.9838	1476	—
	29.474	.6664	.9838	1422	—
	{ 38.684	.8031	.9795	1316	—
	{ 35.034	.7280	.9815	1316	—
	{ 30.706	.6472	.9834	1328	—
	{ 29.965	.6390	.9839	1337	—
	—	—	—	—	—
	{ 32.172	.6259	.9828	1228	—
	{ 32.273	.6295	.9828	1231	—
	{ 47.142	.8252	.9744	1120	—
	{ 38.165	.6809	.9798	1133	—
	{ 27.657	.4803	.986	1092	—
	{ 28.905	.4974	.9853	1083	—

¹⁾ Mittel der zwei vorhergehenden Resultate.

²⁾ Mol. Wasser auf ein Mol. CaCl₂.

$$D_{\infty}^{100} = 4.881 \text{ Cal. } y = -24 p + 1.68 p^2$$

Lösungen bei 17.91°. »Lösungs«-Bestimmungen.

VII	VIII	IX	X	XI
D_{∞}^m	$D_{\infty}^{100} - y$	Scheinbare Fehler bei der Darstellung durch		
		sieben Curven, Knicke bei 9, 21.5, 29.3, 36, 42 und 48.5 pCt.	sechs Curven, Knicke bei 17.5, 25.6, 33, 38.5 und 45 pCt.	fünf Curven, Knicke bei 10, 20, 30 und 40 pCt.
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
7008	+ 19	+ 2.5	+ 4.5	— 11.5
6948	+ 11	— 5.5	— 2.5	— 17.0
6777	— 22.5	— 1.5	— 0.5	— 10.0
6582	— 74.5	+ 27.5	+ 26.0	+ 19.5
6405	— 86.5	— 3.0	— 9.0	— 10.0
6253	— 120.1	+ 10.5	+ .5	+ 1.5
6097	— 139.4	+ 1.0	— 10.0	— 10.0
5916	— 176	+ 10.0	+ 1.0	+ 3.0
5727	— 204.9	— 2.0	— 2.5	+ 1.0
5501	— 244.6	+ 3.0	+ 10.5	+ 15.0
5294	— 273.2	+ 1.0	+ 6.5	+ 11.5
4982	— 294.7	— 25.0	— 19.0	— 14.0
4764	— 333.1	— 13.0	— 11.5	— 6.0
4485	— 381.1	+ 9.0	+ 6.0	+ 15.5
4280	— 391.5	+ 11.5	+ 7.0	+ 16.0
4101	— 404	+ 12.0	+ 9.0	+ 15.0
4121	—	—	—	—
4111	—	—	—	—
4116	— 407.1	— 4.5	— 9.0	— 4.0
3905	— 431.6	— 3.5	+ 35.0	+ 4.0
3735	— 430.7	— 13	— 11.0	— 15.0
3591	— 451.5	+ 1.5	+ 3.0	— 1.5

Tabelle III.

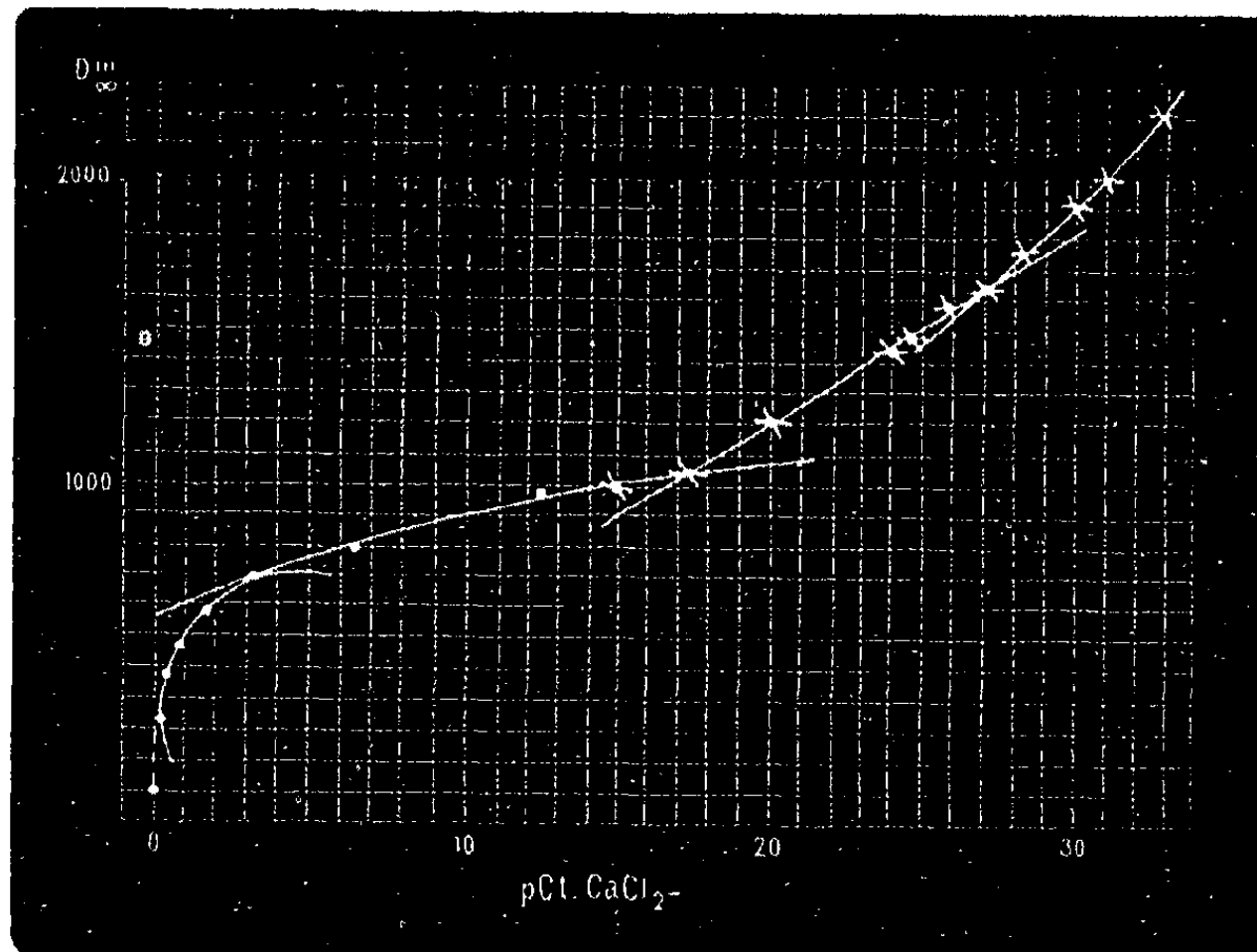
I	II	III	IV	V	VI
p	w	r ^u	c''	D ¹⁰⁰	D ¹⁰⁰ _∞
39.060	{ 35.386 34.902	.5269 .5210	.9835 .983	944 946	1163 } 1164 1165 }
37.983	{ 29.030 27.828	.3883 .3727	.9862 .9869	843 841.5	1042 } 1041 1040 }
37.005	{ 33.897 34.607	.4035 .4135	.9841 .9837	754 758	960 } 962 964 }
35.913 (10.99) ¹⁾	{ 32.648 36.143	.3439 .3809	.9853 .9836	667 670	863 } 867 870 }
34.796	{ 30.382 30.942	.2901 .2939	.986 .986	603 600	788 } 788 789 }
33.700	{ 35.963 32.402	.2999 .2701	.9848 .9864	580.5 528	717 } 712 707 }
32.689	{ 32.094 32.860	.2421 .2469	.9871 .9868	478 477	653 } 653 654 }
30.950	{ 33.902 30.835	.2119 .1955	.987 .988	397 401	561 } 562 562 }
29.947 (14.41) ¹⁾	{ 31.683 33.045	.1768 .1873	.9885 .9881	354 360	511 } 514 518 }
28.371	{ 37.096 37.063	.1720 .1717	.987 .987	296 296	447 } 447 447 }
26.866	{ 41.567 32.417	.1636 .1291	.9863 .9898	253 253	395 } 393.5 392 }
25.884 (17.69) ¹⁾	{ 36.169 33.116	.1334 .1228	.990 .991	236 236	370.6 } 367.4 364.2 }
24.363	{ 35.676 29.847	.1112 .0966	.9899 .992	199 205	321.5 } 322.3 323.1 }
23.767	{ 29.943 30.905	.0907 .0936	.9925 .993	192 193	305 } 306.0 307 }
19.995 (24.65) ¹⁾	{ 28.891 26.512	.0587 .0535	.9944 .9953	129 128	217.7 } 217.1 216.5 }
17.518	{ 28.259 33.699	.0406 .0471	.9959 .9942	91 89	164.9 } 165.9 166.9 }
15.060 (34.75) ¹⁾	{ 27.104 31.433	.0341 .0370	.998 .9962	74 75	134.8 } 136.7 138.6 }
12.394 ²⁾	—	—	—	—	107.3
6.515 ²⁾	—	—	—	—	47.1
3.345 ²⁾	—	—	—	—	20.91
1.696 ²⁾	—	—	—	—	9.04
0.854 ²⁾	—	—	—	—	3.68
0.428 ²⁾	—	—	—	—	1.45
0.214 ²⁾	—	—	—	—	0.45

¹⁾ Mol. Wasser auf ein Mol. CaCl₂.²⁾ Aus Tabelle II.

Fortsetzung.

VII	VIII	IX	X	XI
D_{∞}^m	$D_{\infty}^{100} - y$	Scheinbare Fehler bei der Darstellung durch		
		sieben Curven, Knicke bei 9, 21.5, 29.3, 36, 42 und 48.5 pCt.	sechs Curven, Knicke bei 17.5, 25.6, 33, 38.5 und 45 pCt.	fünf Curven, Knicke bei 10, 20, 30 und 40 pCt.
3298	- 461.7	+ 0.5	- .5	0
3038	- 471.2	+ 9.0	+ 5.0	+12.0
2877	- 450.2	- 6.5	- 4.0	- 1.5
2671	- 437.9	- 1.5	+ 1.0	+ 1.5
2506	- 411	- 3.0	- 3.5	- 5.5
2388	- 387.1	+ 1.0	0	- 4.0
2210	- 357.7	- .5	0	- 6.0
2009	- 304.5	- 6.0	- 1.5	- 6.5
1899	-2740	- 4.5	0	0
1743	- 224.3	0	0	+20
1621	- 174.3	+ 2.5	- 1.0	+ 1.0
1574	- 133.8	- 2.5	- 2.5	- 7.0
1464	- 90.16	+ .5	+ 3.5	- 3.5
1425	- 72.6	- .5	+30	- 5.5
1201	+ 25.3	0	- .5	+ .5
1048	+ 70.8	+ 6.5	0	+ 6.0
1007	+ 117.1	- 1.5	+ 4.5	- 2.0
—	+ 146.7	- 6.0	+ .5	- 5.5
—	+ 132.1	+ 2.0	0	+ 1.0
—	+ 82.4	+ 3.0	+ 2.0	+ 3.0
—	+ 44.9	- 5.5	- 6.0	- 5.0
—	+ 22.9	+ 1.5	+ 1.0	+ 2.0
—	+ 11.4	+ 1.5	0	+ 2.0
—	+ 5.5	+ 1.0	0	+ 1.5
Summe		+ 127.0 - 105.5	+ 98.0 - 94.5	+ 134.5 - 151.0
$e_1 =$		5.284	4.625	6.489
$e_2 =$		2.07	1.37	2.57
$e_3 =$		1	1	1.29
$E =$		10.938	6.336	21.517
Relativer Fehler =		2.24	1.30	4.42

Die Lösungswärme für 100g wächst anfangs ziemlich langsam mit der Concentration und später sehr schnell und zwar noch mehr als bei der Schwefelsäure. Wenn 6 Moleküle Wasser auf ein Molekül des Salzes oder der Säure vorhanden sind, so ist die moleculare Lösungswärme in beiden Fällen fast die gleiche. Das folgende Diagramm illustriert die hervortretenden Eigenthümlichkeiten der als moleculare Lösungswärmen aufgezeichneten Resultate mit schwächeren Lösungen. Die Punkte bezeichnen die Resultate der »Mischungs«-Bestimmungen, die Kreuze diejenigen der »Lösungs«-Bestimmungen.



Es wurden auch Bestimmungen der Lösungswärme des wasserfreien und des wasserhaltigen festen Salzes ausgeführt. Die ersteren ergaben D_{∞}^{100} bei $1796^{\circ} = 17436, 17385, 17394$, im Mittel 17405 Calorien, woraus sich D_{∞}^m zu 19259 Calorien berechnet; die letzteren ergaben $D_{\infty}^{100} = 2120, -2099, -2098$, im Mittel -2104 Calorien, woraus $D_{\infty}^m = -4596$ Calorien berechnet wird. Das wasserhaltige Salz gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $\text{CaCl}_2 + 5.961\text{H}_2\text{O}$ entsprechen; dieser Fehlbetrag an Wasser kann eine Correction von 159 Calorien für den Werth von D_{∞}^m nothwendig machen, wodurch derselbe auf -4755 Calorien anwächst. Die bei dem Werth für die Lösungswärme des flüssigen Hydrats (Tabelle IV) erhaltene Zahl ergibt 11417 Calorien als Schmelzwärme von $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ bei 17.9° , ein Werth, der beträchtlich höher ist als der aus Person's Bestimmungen abgeleitete, welcher nur 9073 Calorien beträgt.

Tabelle IV. Lösungswärme von Chlorcalciumlösungen bei 17.91°.

	pCt. Ca Cl ₂	D _∞ ¹⁰⁰	D _∞ ^m
Ca Cl ₂ , 6 H ₂ O	50.661	3050	6662
» 7 »	46.812	2315	5472
» 8 »	43.507	1748	4446
» 9 »	40.637	1363	3711
» 10 »	38.153	1068	3097 ¹⁾
» 15 »	28.662	458	1768
» 20 »	23.550	301	1414 ¹⁾
» 50 »	10.970	90.6	917 ¹⁾
» 100 »	5.803	40.5	772 ¹⁾
» 200 »	2.998	18.1	690
» 1500 »	0.409	1.27	344
» 3500 »	0.176	0.30	189

17. A. Ladenburg: Die Spaltung von β -Pipicolin und Tetrahydrochinaldin in ihre optischen Isomeren.

(Eingegangen am 6. Januar.)

Wie ich schon gelegentlich mittheilte, ist mir die Spaltung der im Titel erwähnten 2 Basen gelungen. Ich möchte hier nähere Angaben über diese Versuche machen.

1. Das β -Picolin wurde nach der von mir wesentlich verbesserten Methode von Zanoni dargestellt. Es sott nach wiederholter Rectification bei 140—143°, enthielt aber dann noch etwa 2 pCt. an α -Picolin. Um es davon zu befreien, wurde es mit 10 pCt. Benzaldehyd und 2 pCt. Chlorzink 10 Stunden auf 230° erhitzt. Das Product wurde mit Salzsäure stark übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und aus dem Rückstand die Base in bekannter Weise isolirt, getrocknet und dann nach meiner Methode mit Natrium und Alkohol hydriert.

Das aus dem reinen Chlorhydrat isolirte β -Pipicolin sott, den früheren Angaben entsprechend, bei 124—126°.

Zur Spaltung in die beiden optisch isomeren Formen ward die Base in ihr Bitartrat verwandelt und das Salz zur Krystallisation abgedampft. Bei dem ersten Versuch dieser Art erwies sich die aus den Krystallen abgeschiedene Base als optisch inactiv, wahrscheinlich, weil die Krystallisation auf dem Wasserbad geschah und die Tempe-

¹⁾ Die Bestimmungen Thomsen's geben 3185, 1546, 960 und 830.

ratur zu hoch war, d. h. die Umwandlungstemperatur niedriger liegt, als diejenige bei der die Ausscheidung der Krystalle erfolgte.

In den späteren Versuchen erfolgte die Krystallisation stets bei gewöhnlicher Temperatur, und jetzt zeigte die aus der ersten Krystallisation gewonnene Base schon eine, wenn auch geringe Linksdrehung (-0.5°). Dieses Bitartrat wurde nun 7 Mal umkrystallisiert, alsdann änderte sich der Schmelzpunkt durch weitere Krystallisation nur sehr wenig. Er lag bei $170-172^\circ$. Einzelne Krystalle waren so gut ausgebildet, dass sie krystallographisch festgelegt werden konnten. Ich verdanke die betreffenden Bestimmungen Hrn. Dr. W. Traube in Berlin, dem ich dafür bestens danke.

Krystallform: Monoklin-hemimorph.

$$a : b : c = 1.27403 : 1 : 0.73645.$$

$$\beta = 98^\circ 18'.$$

Beobachtete Formen: (001), (100), (101), ($10\bar{1}$), (011).

	Gemessen	Berechnet
$00\bar{1} : 100$	$98^\circ 18'$	—
$100 : 10\bar{1}$	$63^\circ 46'$	—
$011 : 0\bar{1}1$	$81^\circ 26'$	—
$00\bar{1} : \bar{1}0\bar{1}$	$46^\circ 26'$	$46^\circ 4' 44''$
$001 : \bar{1}0\bar{1}$	$34^\circ 34'$	$34^\circ 32'$
$\bar{1}0\bar{1} : \bar{1}00$	$35^\circ 48'$	$35^\circ 37' 16''$
$100 : 00\bar{1}$	$85^\circ 16'$	$85^\circ 33' 18''$
$001 : 011$	$49^\circ 14'$	$49^\circ 17'$

Die Hemimorphie geht aus der Gestalt und Anordnung der Aetzfiguren auf den Klinodomenflächen hervor; meist sind die wasserhellen, in der Richtung der Orthoaxe ausgedehnten Krystalle nur an einem Ende ausgebildet. Spaltbarkeit parallel 100 und 001.

Die aus dem Tartrat abgeschiedene Base zeigte nach dem Trocknen den Siedepunkt 124° . Ihre Reinheit ward noch durch eine Analyse constatirt. Der Drehungswinkel ward im halben Dezimeterrohr zu -1.72° bestimmt, woraus sich das Drehungsvermögen bei 25° zu $\alpha_D = -3.98^\circ$ berechnet ¹⁾.

2. Aus reinem Chinaldin wurde das Tetrahydrochinaldin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Gute Resultate erhält

¹⁾ Obgleich auf diese Versuche grosse Sorgfalt verwendet wurde, so halte ich dieses Resultat doch nur für ein vorläufiges, da zu kleine Mengen der activen Base vorlagen. Ich verdanke der grossen Güte der Höchster Farbwerke grössere Mengen von β -Picolin, die nach der oben angegebenen Methode dargestellt wurden und werde damit den Versuch in grösserem Maassstab wiederholen.

man nur bei Anwendung von sehr fein vertheiltem Zinn, am besten vom feinsten Stann. fol.

Das Reactionsproduct wird mit Natriumhydroxyd übersättigt und mit Dampf übergetrieben. Nach dem Neutralisiren mit Salzsäure wird das Destillat eingedampft und das Chlorhydrat umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bei 196° liegt. Die daraus dargestellte reine Base sott bei 250° (corr.). Döbner und Miller geben $246-248^{\circ}$ unter 705 mm Druck an ¹⁾. Das spec. Gewicht, das noch nicht bestimmt wurde, ist bei 16° (bezogen auf Wasser von 4°) 1.042.

Das Tetrahydrochinaldinbitartrat ist sehr leicht krystallisirbar. Schon die Base aus der ersten Krystallisation zeigte eine Rechtsdrehung von etwa 30° , doch muss das Salz sehr oft umkrystallisirt werden, um es rein zu erhalten. Dabei steigt der Schmelzpunkt langsam und wird schliesslich bei 94° nahezu constant. Einzelne gut ausgebildete Krystalle lieferten bei der krystallographischen Untersuchung, die ich der Güte des Hrn. Dr. W. Traube verdanke, folgende Resultate:

Krystallform: Monoklin-hemimorph.

$$a:b:c = 1.37956:1:1.05254.$$

$$\beta = 118^{\circ} 38'.$$

Beobachtete Formen: (001), (100), (011), (10 $\bar{1}$), (1 $\bar{1}$ 0).

	Gemessen	Berechnet
001:100	$61^{\circ} 22'$	—
011:01 $\bar{1}$	$87^{\circ} 4'$	—
001: $\bar{1}$ 01	$42^{\circ} 6'$	—
100:10 $\bar{1}$	$76^{\circ} 22'$	$76^{\circ} 32'$
001:01 $\bar{1}$	$46^{\circ} 22'$	$46^{\circ} 28'$
100:011	$71^{\circ} 15'$	$71^{\circ} 26' 44''$
011:10 $\bar{1}$	—	$48^{\circ} 14' 33''$
110: $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0	$79^{\circ} 29'$	$79^{\circ} 6' 14''$
1 $\bar{1}$ 0:100	$49^{\circ} 59'$	$50^{\circ} 26' 53''$

Die wasserhellen bis schwach gelblichen Krystalle sind stets nur an einem Ende ausgebildet. Bei einem Theil der Krystalle findet sich am Ende nur das Prisma, bei anderen nur das Klinodoma ausgebildet; hieraus geht hervor, dass die Krystalle hemimorph sind. Das Prisma tritt nur auf der linken, das Klinodoma nur auf der rechten Seite auf. Die stets in der Richtung der Orthoaxe stark ausgedehnten Krystalle zeigen Spaltbarkeit parallel 100. Durch die Flächen des Orthopinakoïds erblickt man im convergenten polarisirten Licht das Interferenzbild eines zur ersten Mittellinie nicht genau senk-

¹⁾ Diese Berichte 16, 2467.

recht geschnittenen optisch 2achsigen Krystalls. Die Ebene der optischen Achsen geht parallel der Orthoaxe. Horizontale Dispersion. Negative Doppelbrechung.

Die aus diesem Tartrat abgeschiedene Base zeigte bei 16° einen Drehungswinkel von 58°, 85 als Mittel aus mehreren Bestimmungen. Daraus berechnet sich das Drehungsvermögen zu $\alpha_D = 55^\circ 99'$.

Bei diesen Versuchen wurde ich vom cand. Glatzel und Dr. Karau bestens unterstützt, denen ich dafür meinen wärmsten Dank ausspreche.

18. A. Ladenburg: Ueber die Hydrirungsmethode durch Natrium und Alkohol.

(Eingegangen am 6. Januar.)

Nachdem die allgemeine Anwendbarkeit der Wasserstoffadditionsmethode durch Natrium und Alkohol anerkannt ist, nennt Einhorn neuerdings Baeyer den Entdecker dieser »Reductionsmethode«.

Es ist vielleicht in der Geschichte der Wissenschaften das erste Mal, dass man als Autor einer Methode Jemanden bezeichnet, der das Ziel derselben weder erreichen wollte, noch erreicht hat. Ich meine, Baeyer hat, indem er Chloroxindolchlorid, $C_8H_5Cl_2N$, mit Natrium und Alkohol behandelte, weder eine Wasserstoffaddition beabsichtigt, noch eine solche ausgeführt. Aber nur in dieser Richtung hat die Methode eine Bedeutung gewonnen, während sie zu dem Zweck, den Baeyer verfolgte, d. h. zum Ersatz des Chlors durch Wasserstoff, fast nie Verwendung findet. Auch bin ich überzeugt, dass Baeyer selbst nicht daran gedacht hat, Prioritätsansprüche zu erheben.

Dagegen glaube ich nach wie vor, für mich das Recht in Anspruch nehmen zu dürfen, die Methode eingeführt zu haben. Denn wenn auch, wie ich schon in meiner ersten Mittheilung hervorhob, Wischnegradsky einen Versuch beschreibt, bei dem er durch Natrium und Alkohol eine Wasserstoffaddition bewirkt, so erhält man, wenn man nach seinen dürftigen Angaben arbeitet, nur eine minimale Ausbeute. Diese Reaction ist erst dadurch zu einer Methode von allgemeiner Anwendbarkeit geworden, dass ich die näheren Cantelen für ihre Ausführbarkeit angegeben habe.

Wie vorzüglich sich diese Methode bewährt, will ich noch durch folgenden Versuch illustriren, den cand. Brzostowitz in meinem Laboratorium ausgeführt hat: 99 g reines, aus dem Quecksilbersalz abgeschiedenes Picolin lieferten bei der Hydrirung 139 g ganz trocknes Pipecolinchlorhydrat d. h. 96 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute.

19. H. Dubke: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf *s*-Trimethylpyridin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Januar.)

Analog Baurath¹⁾, Bacher²⁾, Plath³⁾ und Anderen habe ich es auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. A. Ladenburg unternommen die Einwirkung von Benzaldehyd auf *s*-Trimethylpyridin zu studiren.

Zur Darstellung des *s*-Trimethylpyridins benutzte ich das Verfahren, wie es von Dürkopf⁴⁾ angegeben ist. Bei dem Versuch, das *s*-Trimethylpyridin durch Destillation des Hantzsch'schen Collidindicarbonsäureäthylesters⁵⁾ mit Natronkalk nach Mai und Aschoff⁶⁾ zu gewinnen, wurde kein befriedigendes Resultat erzielt.

Je 6 g *s*-Trimethylpyridin wurden mit 15.7 g Benzaldehyd, entsprechend drei Molekülen, und etwas Chlorzink in Röhren eingeschmolzen und 6 Stunden auf 137 — 140° erhitzt. Nach vielen Versuchen fand ich, dass diese Temperatur die geeignetste ist. Der Röhreninhalt besteht aus einer gelblich-braunen Flüssigkeit, in der das abgespaltene Wasser suspendirt ist. Nach der Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds versuchte ich, nachdem das nicht in Reaction getretene *s*-Trimethylpyridin mit gewöhnlichen Wasserdämpfen übergetrieben war, das gebildete Reactionsproduct mit überhitzten Wasserdämpfen überzutreiben. Da diese Operation selbst nach mehrtägigem Destilliren noch nicht beendet war, schüttelte ich die Base in der Folge mit Aether aus und trocknete die Lösung mit geschmolzenem, kohlensaurem Kali. Da die Base auf diese Weise nicht rein zu erhalten war, musste dieselbe durch ein Salz gereinigt werden. Hierzu schien das bromwasserstoffsäure Salz geeignet, aus dem nach mehrmaligem Umkrystallisiren die Base mittels Kalihydrat abgeschieden, in Aether aufgenommen und mit geschmolzenem, kohlensaurem Kali getrocknet wurde. Bei der Darstellung des bromwasserstoffsäuren Salzes wurden noch andere bromwasserstoffsäure Salze erhalten, die trotz ziemlich constanter Schmelzpunkte keine stimmenden Analysenresultate ergaben.

Da die Methode der Reindarstellung durch das bromwasserstoffsäure Salz keine vollkommene zu sein schien, so wurde die Reinigung der Rohbase durch das Quecksilberdoppelsalz versucht. Bei Zusatz von heisser Sublimatlösung zu der salzsauren Lösung der Rohbase fiel sofort ein gelbliches Oel, das erstarrte und beim weiteren Erkalten ein zweites, weisses Quecksilbersalz, das einer zweiten Base

¹⁾ Diese Berichte 20, 2719; 21, 818. ²⁾ Diese Berichte 21, 3071.

³⁾ Diese Berichte 22, 1057.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 2713.

Ann. d. Chem. 215, 26.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 874.

angehört, die später beschrieben wird. Durch die verschiedene Löslichkeit der Quecksilberdoppelsalze war eine vollständige Trennung möglich. Das zuerst gefallene Quecksilberdoppelsalz wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren vom Schmelzpunkt 218—219° erhalten, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die Base aus der salzsauren Lösung mit Kalihydrat abgeschieden.

α' - γ -Dimethyl- α -Stilbazol, $C_5H_2N(CH_3)_2CH:CH.C_6H_5$.

Die Base ist ein gelblich-brauner, ziemlich zähflüssiger Syrup, der selbst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure weder fest noch trocken zu erhalten ist. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform; in Wasser ist sie fast unlöslich. Bei der Destillation im Vacuum siedet die Base bei 9 mm Druck bei 188—189°. Es tritt dabei jedoch eine geringe Zersetzung ein, wie aus dem deutlichen Geruch nach Benzaldehyd zu schliessen ist. Die Analysenresultate bestätigen, soweit es bei der nicht trocken zu erhaltenden Base möglich war, die Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N$.

Procente: C 86.12, H 7.18, N 6.70.

Gef. » » 85.56, » 7.15, » 7.20.

Das salzsaure Salz,

$C_5H_2N(CH_3)_2CH:CH.C_6H_5.HCl + 2H_2O$,

wird durch Neutralisiren der Base mit Salzsäure erhalten und ist leicht löslich in Wasser. In Alkohol gelöst kann es mit Aether gefällt und so in Prismen krystallisirt erhalten werden, die an der Luft verwittern. Es sintert bei 208° und schmilzt bei 215—217°. Die Elementaranalyse des krystallwasserfreien Salzes bestätigt die Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NHCl$.

Procente: C 73.32, H 6.52.

Gef. » » 73.66, » 6.55.

Krystallwasserbestimmung.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NHCl + 2H_2O$.

Procente: $2H_2O$ 12.79.

Gef. » » 12.3%.

Das bromwasserstoffsäure Salz,

$C_5H_2N(CH_3)_2CH:CH.C_6H_5.HBr + 2H_2O$,

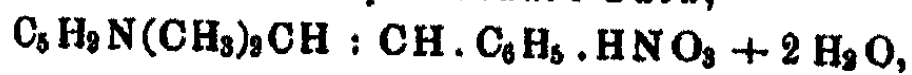
entsteht beim Zusatz verdünnter Bromwasserstoffsäure zur Base und wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 218—220° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N.HBr + 2H_2O$.

Procente: C 55.21, H 6.13, Br 24.54, $2H_2O$ 11.04.

Gef. » » 55.26, » 6.57, » 24.78, » 10.94.

Das salpetersaure Salz,



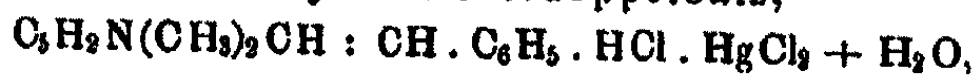
wird beim Neutralisiren der Base mit verdünnter Salpetersäure erhalten und krystallisirt aus wenig heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $95 - 105^\circ$ aus.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NHNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Procente: N 9.09, $2 \text{H}_2\text{O}$ 11.69.

Gef. » » 8.93, » 11.70.

Das Quecksilberdoppelsalz,



fällt als gelbliches Oel beim Zusatz einer heissen Sublimatlösung zur salzsauren Lösung der Base. Es ist in kaltem sowie in warmem Wasser so gut wie unlöslich. Löst man es in heissem, salzsäurehaltigem Alkohol und fügt dann Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, so fällt es in feinen, gelblichen Nadeln, die bei 208° sintern und unter Zersetzung bei $218 - 219^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 33.67, H 3.37, Hg 37.42, H_2O 3.37.

Gef. » » 33.26, » 3.58, » 37.35, 37.64, » 3.51, 3.34.

Das Golddoppelsalz,



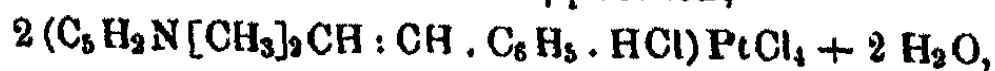
fällt bei Zusatz von Goldchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base als voluminöser Niederschlag und wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in mikroskopisch feinen Nadeln vom Schmelzpunkt $189 - 191^\circ$ erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NHClAuCl}_3$.

Procente: C 32.80, H 2.92, Au 35.85.

Gef. » » 32.97, » 3.34, » 35.50.

Das Platindoppelsalz,



wird aus stark salzsäurehaltigem Wasser in feinen, gelblich-rothen Nadeln erhalten. Beim Erhitzen schwärzt es sich bei 220° und schmilzt bei $230 - 232^\circ$. Versuche, das Krystallwasser zu bestimmen, schlugen fehl, da sich das Salz bei höherer Temperatur zersetzt.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 41.70, H 4.17, Pt 22.51.

Gef. » » 42.00, 41.95, » 4.00, 4.58, » 22.42, 22.69.

Das Pikrat, $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$,

krystallisirt in feinen Nadeln und ist schwer löslich in heissem Alkohol und heissem Wasser. Bei 230° schwärzt es sich und schmilzt unter Zersetzung bei $240 - 241^\circ$.

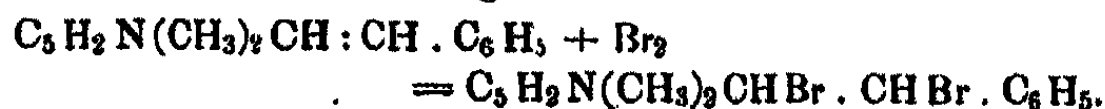
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N(C_6H_5)(NO_2)_2OH$.

Procente: N 12.78.

Gef. " " 12.48.

Versuch der Darstellung eines Bromadditionsproductes.

Da die Base eine ungesättigte Verbindung ist, so musste dieselbe Brom addiren, wobei durch Aufnahme von Halogen die doppelte Bindung in eine einfache übergeführt wird:



Derartig gebromte Producte erhielten Baurath,¹⁾ Bachér,²⁾ Plath³⁾ und Andere. In allen diesen Fällen tritt das Brom in die Aethylengruppe ein und führt eine gesättigte Verbindung herbei.

Zu einer gewogenen, in Schwefelkohlenstoff gelösten Menge Base wurde die berechnete, in Schwefelkohlenstoff gelöste Menge Brom tropfenweise hinzugesetzt; es trat hierbei eine geringe Erwärmung ein — das Thermometer stieg von 17 auf 29° — und es schieden sich alsbald krystallisierte Massen aus, die in Schwefelkohlenstoff etwas löslich sind. Nachdem der Schwefelkohlenstoff abdestillirt war, wurde aus Alkohol umkrystallisirt und weisse Krystalle erhalten, die bei 213 bis 214° unter Zersetzung schmelzen. Eine Brombestimmung nach Carius ergab 27.35 pCt. Br, während die Theorie 43.36 pCt. erfordert. Dagegen erfordert die Theorie beim Austritt von einem Molekül Bromwasserstoff 27.77 pCt. Br, eine Zahl, die mit der gefundenen ziemlich übereinstimmt.

Nach Wallach und Wüsten⁴⁾ findet bei dieser Reaction keine Bromwasserstoffentwicklung statt, während Limpricht und Schwanert⁵⁾ bei der Einwirkung von Brom auf Stilben in Schwefelkohlenstofflösung eine Abscheidung von Bromwasserstoffsäure bemerkt haben, wobei mehrere Substitutionsproducte gebildet wurden.

Das gefundene Analysenresultat scheint die Beobachtungen von Limpricht und Schwanert zu bestätigen. Auch wurden bei einem zweiten Versuch zwei verschiedene Bromproducte erhalten, ein weisses vom Schmp. 167—168° und ein gelbes, das um 200° schmilzt. Allein die Analysen ergaben keine stimmenden Zahlen.

Um zu entscheiden, ob Bromwasserstoff abgespalten wird oder nicht, wurde ein Controllversuch angestellt. Es wurde von den gebildeten Krystallen abfiltrirt, der Schwefelkohlenstoff wiederholt mit Wasser und dieses mit Aether ausgeschüttelt. Um eventuell noch gelöstes Brom und den Aether zu vertreiben, wurde durch das Wasser ein kräftiger Luftstrom geleitet. Das Wasser reagirt sauer und giebt

¹⁾ Diese Berichte 21, 820.

²⁾ Diese Berichte 21, 3075.

³⁾ Diese Berichte 21, 3098.

⁴⁾ Diese Berichte 16, 2009.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 145, 336.

mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Bromsilber. Es ist somit eine Abspaltung von Bromwasserstoff, wie Limpricht und Schwanert beobachtet haben, erwiesen.

Hydrirung des α' - γ -Dimethyl- α -stilbazols.

α' - γ -Dimethyl- α -stilbazolin, $C_5H_5(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

5 g α' - γ -Dimethyl- α -stilbazol wurden der Reduction nach Ladenburg's Methode unterworfen. In 200 g absolutem Alkohol gelöst wurden dieselben auf die fünffache theoretische Menge metallischen Natriums, das sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befand, gegossen und Alkohol nachgegeben, bis sämtliches Natrium gelöst war. Während der Reaction liess sich am oberen Ende des Kühlers deutlich Ammoniak, jedenfalls ein Zersetzungsproduct secundärer Natur nachweisen. Nach dem Erkalten wurde mit concentrirter Salzsäure angesäuert, vom gebildeten Chlornatrium abgesaugt und dieses wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wurde im Vacuum abdestillirt und es hinterblieb eine syrupöse Masse des salzsauren Salzes, die mit Natriumnitrit versetzt wurde, um die entstandene Base von den Verunreinigungen, die sich eventuell gebildet und nicht secundärer Natur sind, zu reinigen. Es schieden sich hierbei braunrothe Oeltropfen aus, welche vermittelst Aether ausgezogen und über Chlorcalcium getrocknet wurden. Das Lösungsmittel wurde abdestillirt und die zurückbleibende Nitrosoverbindung mit gasförmiger Salzsäure zerlegt. Bei diesem Process verschmierte die Masse zu einem schwarzen Oel. Nachdem genügend Salzsäure eingeleitet war, wurde mit Wasser stark verdünnt, das gebildete Oel wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und die salzsaure Lösung eingedampft; es hinterblieb ein Syrup, der nicht krystallisirte, auch nicht mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Säuren krystallisirte Salze gab.

Es wurden daher von Neuem 5 g α' - γ -Dimethyl- α -stilbazol nach der Methode Ladenburg's reducirt, das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt, um das gebildete Natriumäthylat zu zerstören, und der Alkohol abdestillirt. Die auf dem Wasser schwimmende ölige Schicht wurde in Aether aufgenommen, dieser abdestillirt, das zurückbleibende Oel mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid im Ueberschuss in der Kälte versetzt.

Es fiel ein voluminöser Niederschlag, der abfiltrirt wurde, aber trotz wiederholten Umkrystallisirens aus salzsäurehaltigem Wasser keinen constanten Schmelzpunkt erlangte und auch keine stimmenden Zahlen bei der Platinbestimmung lieferte.

Das Filtrat wurde eingeeengt und, da nur ölige Producte ausfielen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung des so erhaltenen salzsauren Salzes eingedampft.

Es hinterblieb ein Syrup, der keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Er wurde daher in absolutem Alkohol aufgenommen und mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt, wobei sich schliesslich das salzsaure Salz in weissen Warzen krystallinisch abschied. Die Analysen des salzsauren Salzes, dass unter Bräunung bei 160—162° schmilzt, ergaben folgende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{23}NHCl$.

Procente: C 71.00, H 9.46, Cl 14.00.

Gef. » » 70.66, » 9.98, » 14.21.

Die Ausbeute bei der Reduction war trotz der grössten Vorsicht und bei den verschiedensten Versuchsbedingungen eine sehr schlechte, und es konnte leider aus Mangel an Material die Reduction in grösserem Maassstabe nicht ausgeführt werden.

Ueber ein aldolartiges Reactionsproduct zwischen Benzaldehyd und *s*-Trimethylpyridin.

α '- γ -Dimethylpyridylmethylinphenylalkin.

Wie bereits erwähnt, wurden bei der Reinigung der Rohbase $C_{15}H_{15}N$ sowohl durch das bromwasserstoffsäure Salz als auch durch das Quecksilberdoppelsalz verschiedene Salze beobachtet und daraus der Schluss gezogen, dass neben dem Aldehydcondensationsproduct $C_{15}H_{15}N$, das unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden war, noch ein zweites entstanden sei. Dieses konnte von ersterem vermittelst des Quecksilberdoppelsalzes getrennt werden. Es wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, aus dem entstandenen salzsauren Salz die Base vorsichtig mit Kalihydrat abgeschieden — hierbei ist jede Erwärmung zu vermeiden —, mit Aether ausgeschüttelt und über kohlsaurem Kali in ätherischer Lösung getrocknet.

Das Alkin, $C_5H_9N(CH_3)_2CH_2 \cdot CH(OH)C_6H_5$.

Das Alkin ist ein geruchloser, grünlich-gelber, fluorescirender, zähflüssiger Syrup, der schwach alkalisch reagirt, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich ist. Es ist weder durch Trocknen der ätherischen Lösung mit geschmolzenem, kohlsaurem Kali noch durch Stehenlassen über Schwefelsäure noch im luftverdünnten Raum fest und trocken zu erhalten. Wird das Alkin im Vacuum destillirt, so geht es, ohne einen constanten Siedepunkt zu erreichen, bei 10 mm Druck zwischen 50 und 148° über und erleidet dabei eine partielle Zersetzung, wie aus dem starken Geruch nach Benzaldehyd zu schliessen ist. Ausserdem wurde die Zersetzung durch die Analyse der Platinsalze des zersetzten Alkins nachgewiesen; es wurden Platinsalze des Alkins sowie das des *s*-Trimethylpyridins erhalten, analysirt und folgende Zahlen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NO$.

Procente: C 79.29, H 7.48, N 6.16.

Gef. » » 78.10, 78.01, » 8.22, 8.57, » 6.68.

Das salzsaure Salz,



ist in feinen Krystallen zu erhalten und ist in Wasser äusserst leicht löslich. Es schmilzt bei 209—211°.

Analyse: Ber. für $2 (\text{C}_{15} \text{H}_{17} \text{NO} \cdot \text{HCl}) + \text{H}_2 \text{O}$.

Procente: C 66.05, H 6.97, H₂O 3.30.
Gef. » » 66.17, 66.43, 66.24, » 7.07, 7.15, 6.94, » 3.26.

Die Chlorbestimmung wurde mit dem krystallwasserfreien Salze ausgeführt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15} \text{H}_{17} \text{NOHCl}$.

Procente: Cl 13.47.

Gef. » » 13.50.

Das bromwasserstoffsäure Salz,



erhält man durch vorsichtiges Neutralisiren des Alkins, doch ist ein Ueberschuss von Säure zu vermeiden, da sonst leicht Rothfärbung eintritt.

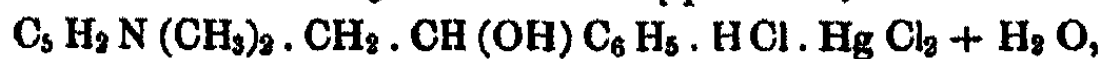
Aus Wasser umkrystallisirt, erhält man es bei langsamem Verdunsten in feinen (weissen), durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 187—188°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15} \text{H}_{17} \text{NO} \cdot \text{HBr}$.

Procente: C 58.44, H 5.84, Br 25.97.

Gef. » » 58.48, » 5.98, » 26.21.

Das Quecksilberdoppelsalz,



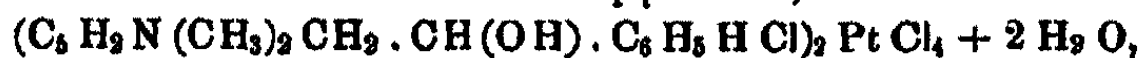
krystallisirt in derben Krystallen und schmilzt, nachdem es aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt worden ist, bei 99—101°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15} \text{H}_{17} \text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2 + \text{H}_2 \text{O}$.

Proc.: C 32.58, H 3.62, Hg 36.20, H₂O 3.26.

Gef. » » 32.05, 32.94, » 3.98, 3.99, » 36.18, » 3.26.

Das Platindoppelsalz,



fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes als amorphes gelbrothes Pulver, das aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wird. Es sintert bei 105° und schmilzt bei 125—130°.

Analyse: Ber. für $2 (\text{C}_{15} \text{H}_{17} \text{NOHCl}) \text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$.

Procente: C 40.03, H 4.45, Pt 21.61, 2H₂O 4.00

Gef. » » 39.75, » 4.55, » 21.68, » 4.26.

Das Golddoppelsalz,



entsteht auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung des Alkins als voluminöser, gelber Niederschlag. Nach dem Umkrystal-

lisiren aus salzsäurehaltigem Wasser erhält man es in feinen Nadeln, die nach vorhergegangenen Sintern bei 138—140° schmelzen.

Analyse: Ber. für 2 (C₁₅H₁₇NO HCl . Au Cl₃) + H₂O.

Procente: Au 34.17, H₂O 1.56.

Gef. » » 34.16, 34.16, » 1.55.

Die Elementaranalyse wurde mit dem krystallwasserfreien Salz ausgeführt.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₇NOHClAuCl₃.

Procente: C 31.77, H 3.18.

Gef. » » 32.07, » 3.47.

Das Pikrat, C₅H₂N(CH₃)₂.CH(OH)C₆H₅.C₆H₂(NO₂)₃OH, entsteht auf Zusatz von Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung des Alkins und wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in Form feiner Nadelchen erhalten, die bei 124—125° schmelzen.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₇NOC₆H₅(NO₂)₃OH.

Procente: N 12.28.

Gef. » » 11.93.

20. Paul Schubert: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Aldehydcollidin¹⁾.

[Aus dem chem. Institut der Univ. Breslau.]

(Eingegangen am 6. Januar.)

Vor mehreren Jahren haben Einhorn und Liebrecht²⁾ gezeigt, dass α-Picolin und Chloral sich vereinigen können nach der Gleichung:



und dass aus dem so gewonnenen, unter Kohlenstoffbindung erzeugten Additionsproduct die Pyridylmilchsäure und Pyridylacrylsäure hergestellt werden können. Es schien interessant, diese Reaction auf andere Pyridinbasen auszudehnen, und ich habe sie bei dem Aldehydcollidin studirt.

Diese Base habe ich nach der Methode von Dürkopf³⁾ durch Erhitzen von Paraldehyd mit Aldehydammoniak dargestellt, doch habe ich statt der Einschmelzröhren nach dem Vorgang von Plath⁴⁾ einen Autoclaven benutzt.

¹⁾ Diese Untersuchung ist im Jahre 1892 in Breslau ausgeführt und war längst abgeschlossen und als Dissertation erschienen (März 1893), als die Arbeit von Einhorn und Gilbody: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Messeler Pyridinbasen (diese Berichte Juni 1893) erschien.

²⁾ Diese Berichte 20, 1592. Ann. d. Chem. 265, 208.

³⁾ Diese Berichte 20, 444.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 3086.

So wurden je aus 76 g Aldehydammoniak und 170 g Paraldehyd 40 g bei 174—176° siedendes Collidin gewonnen. In den meisten Fällen wurde dieses Material direct benutzt. Da aber während dieser Arbeit Auerbach fand¹⁾, dass dieses Collidin kein einheitlicher Körper sei, so wurde nach seinen Angaben dasselbe durch das Quecksilbersalz gereinigt, dieses bis zum constanten Schmelzpunkt 168° gereinigt und daraus die Base wieder abgeschieden, die dann von 173.5—174.5° sott. Da aber das aus dieser Base und Chloral erhaltene Product dieselben Eigenschaften zeigte, wie das aus direct erhaltenem Collidin, so wurde, wie schon bemerkt, im Allgemeinen dies letztere benutzt.

Zur Ausführung der Reaction wurden äquimoleculare Mengen dieses Collidins und Chloral unter Zusatz von Amylacetat 6 Stunden auf 140—150° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde dann mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und die wässrige Lösung vom Amylacetat getrennt. Nach dem Entfärben der ersteren durch Thierkohle, ward die Lösung zur Krystallisation eingedampft und die Krystalle abgesaugt. Aus der Mutterlauge wurde durch ähnliche Behandlung noch mehr von dem krystallisirten Chlorhydrat gewonnen. Zur Reinigung desselben wurde es aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt und so wasserhelle Prismen erhalten, welche unter Zersetzung bei 175—176° schmolzen. Die Analysen bestätigten die erwartete Formel:



Analyse: Ber. Procente: C 39.34 H 4.26.

Gef. » » 39.27, 39.63, » 4.72, 4.67.

Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrat erhält man durch Natriumcarbonat einen weissen krystallinischen Niederschlag, der durch Abpressen und Krystallisation aus Aether-Alkohol gereinigt wurde. Er stellt die Base, das β -Aethylpyridyl- α -trichloroxypropan, $C_6H_5NC_2H_5CH_2CHOH.CCl_3$, dar. Am schönsten erhält man dieselbe, wenn man zu der alkoholischen Lösung tropfenweise Wasser hinzufügt. Sie bildet in Wasser unlösliche schneeweiße Blättchen vom Schmelzpunkt 86°.

Analyse: Ber. Procente: C 44.69, H 4.46, N 5.21.

Gef. » » 44.72, » 4.81, » 4.80.

Das Bromhydrat bildet gelb gefärbte Prismen, die sich bei 185° dunkler färben und bei 188° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NOCl_3Br$.

Procente: Br 22.80.

Gef. » » 22.45.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3485.

Das Jodhydrat scheidet sich in breiten compacten Prismen aus, die sich an der Luft durch Ausscheidung von Jod färben. Beim Erhitzen schmilzt das Salz bei 174° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NOCl_3J$.

Procente: J 32.03.

Gef. » » 31.61.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats in hellgelben, in Wasser schwer löslichen Blättchen aus. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure schmilzt es bei 208° . Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

Ber. für $(C_{10}H_{13}NOCl_4)_2PtCl_4$.

Procente: C 25.36, H 2.74, Pt 20.53.

Gef. » » 25.44, 25.60 » 3.55, 3.52, » 20.39.

Das Pikrat wird durch Zusatz von Pikrinsäure zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats gewonnen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 150° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NOCl_3, C_6H_3(NO_2)_3OH$.

Procente: N 11.25.

Gef. » » 11.43.

Das Bichromat wird aus dem Chlorhydrat durch Fällung mit Kaliumbichromat erhalten und stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bronzefarbene, in kaltem Wasser schwerlösliche Blättchen dar. Es verpufft bei 118° unter lebhafter Feuererscheinung.

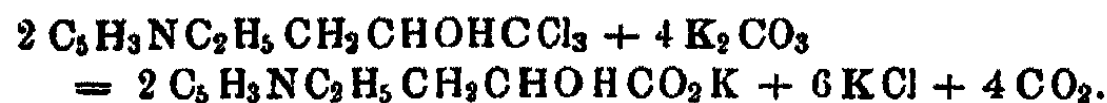
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NOCl_3, H_2Cr_2O_7$.

Procente: Cr 13.88.

Gef. » » 13.94.

Gold- und Quecksilbersalz konnten nur ölig erhalten werden.

Durch vorsichtige Behandlung des β' -Aethylpyridyl- α -trichloroxypropans mit einer heissen Lösung von Kaliumcarbonat geht dasselbe in β' -Aethylpyridyl- α -milchsäure über nach der Gleichung:



Das pyridyläthylmilchsäure Kalium wird von dem Chlorkalium durch absoluten Alkohol getrennt und dann durch Kupferacetat in ein grünes, schwerlösliches Kupfersalz verwandelt, wobei ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden ist. Nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wird die Mutterlauge abgedampft, wobei ein Syrup erhalten wird, der durch Uebergiessen mit wenig Chloroform fest wird. Nach dem Abgiessen wird die Substanz in Chloroform gelöst und durch Ligroïn gefällt, wodurch weisse, perlmutterglänzende Blättchen erhalten werden, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroïn gereinigt wurden.

Die Säure schmilzt bei 66° , ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether und Ligroin. Die Analyse gab folgende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO_3$.

Procente: C 61.53, H 6.66, N 7.18.

Gef. » » 61.15, » 6.92, » 7.01.

In verdünnter Salzsäure löst sich die Pyridyläthylmilchsäure leicht, doch bleibt beim Abdampfen das Chlorhydrat als zäher, sehr hygroskopischer Syrup zurück, der nicht krystallinisch wurde. Dagegen fällt durch Goldchlorid aus der Lösung des Chlorhydrats ein Oel, das sehr bald zu Krystallnadeln erstarrt. Diese lassen sich aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren und schmelzen dann bei $83-84^{\circ}$. Bei 105° verlieren sie ein Molekül Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 \cdot H_2O$.

Procente: H_2O 8.25, C 21.70, H 2.89, Au 35.58.

Gef. » » 8.16, » 21.80, » 3.19, » 35.94, 35.56.

Die Pyridyläthylmilchsäure besitzt einen ausgeprägten Säurecharakter, der namentlich in der Fähigkeit, Metallsalze zu bilden, hervortritt.

Das Calciumsalz wird beim Kochen der Säure mit Calciumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung erhalten. Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man weisse, rosettenartig angeordnete Krystalle, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in zarten, durchsichtigen Blättchen erhalten werden. Dieselben sintern bei 100° und schmelzen bei 105° . Bei dieser Temperatur geben sie das gesammte Krystallwasser ab.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{13}NO_3)_2Ca \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 15.91, C 47.16, H 6.48, Ca 7.85.

Gef. » » 15.81, » 47.32, » 6.9, » 7.76.

Das Strontiumsalz wird ähnlich wie das Calciumsalz erhalten, bildet derbere Krystalle, die bei $143-144^{\circ}$ schmelzen.

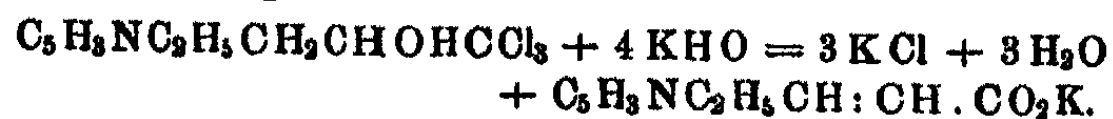
Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{13}NO_3)_2Sr$.

Procente: Sr 16.52.

Gef. » » 16.57, 16.61.

Das Baryum- und Zinksalz wurden nur als gelatinöse Massen erhalten.

Wird das oben beschriebene Pyridyläthyltrichloroxypropan mit alkoholischem Kali zersetzt, so entsteht die Pyridyläthylacrylsäure nach der Gleichung:



Zur Darstellung trägt man das Pyridyläthyltrichloroxypropan in siedendes alkoholisches Kali ein und kocht dann noch einige Stunden.

Nach dem Erkalten saugt man von dem gebildeten Chlorkalium ab, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand extrahirt man mit absolutem Alkohol, kocht einige Zeit mit Thierkohle und dampft das Filtrat ein, wodurch man einen hygroskopischen Syrup erhält, der nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Derselbe wurde mit kohlensaurem Natron zerlegt und das entstandene Oel mit Aether aufgenommen, wobei eine Schmiere zurückbleibt.

Der nach Verdunstung des Aethers bleibende Rückstand ward in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Quecksilberchlorid gefällt, wobei ein bald krystallinisch erstarrendes Salz erhalten wurde. Dieses wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 142° erhalten. Durch Zerlegung des Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff wird das Chlorhydrat gewonnen.

Nach dem Eindampfen hinterbleibt dasselbe in derben, breiten Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, sich beim Erhitzen bei 170° schwärzen und bei $195 - 197^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen.

Die Krystallwasserbestimmung geschah bei 85° , da bei höheren Temperaturen schon Salzsäure abgegeben wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2HCl, H_2O$.

Procente: H_2O 7.77, C 51.33, H 6.04, Cl 15.33.

Gef. » » 7.77, » 51.23, » 6.38, » 15.21.

Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällt durch Natriumcarbonat die Pyridyläthylacrylsäure als bald krystallinisch erstarrendes Oel aus. Zur Reinigung wurde sie aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei sie in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 137° erhalten wird. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und kohlensaurem Natron leicht löslich.

Aus der salzsauren Lösung derselben wird durch Goldchlorid ein öliges Doppelsalz gefällt, das alsbald zu feinen Nadelchen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure wird das Doppelsalz in sehr schön ausgebildeten Prismen erhalten, die bei 98° schmelzen. Die Analyse bestätigte die Formel: $C_{10}H_{11}NO_2HClAuCl_3$.

Ber. Procente: C 23.22, H 2.32.

Gef. » » 23.25, » 2.35.

21. A. Bistrzycki und F. Ulfers: Ueber Diacetanilid.

(Eingeg. am 29. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem wir vor etwa drei Jahren nachgewiesen¹⁾ hatten, dass die Orthodiamine beim Behandeln mit Säureanhydriden unter gewöhnlichem Druck ganz glatt Diacylderivate liefern (nicht, wie man bis dahin annahm, Anhydroverbindungen), wendete sich unsere Aufmerksamkeit naturgemäss auch den diacylirten aromatischen Monaminen zu, von denen damals nur wenige bekannt waren, und für welche eine allgemeine Darstellungsmethode fehlte.

Die einfachste derartige Verbindung, das Diacetanilid, $C_6H_5N(CO \cdot CH_3)_2$, sollte nach A. W. Hofmann²⁾ aus Phenylsenföl und Essigsäure bei 130 bis 140°, nach Gumpert³⁾ aus Anilin und Eisessig bei 130° entstehen.

Zunächst konnten wir feststellen, dass das nach der Vorschrift des letzteren Autors dargestellte Reactionsproduct, welches der Genannte zu analysiren unterlassen hatte, kein Diacet-, sondern reines Monoacetanilid ist, was sich sogleich aus einer Bestimmung seines Stickstoffgehaltes ergab:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO$.

Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.95.

Die Formel des Diacetanilids, $C_{10}H_{11}NO_2$, verlangt dagegen 7.91 pCt. Stickstoff.

Dass auch Hofmann nur Mono-, nicht Diacetanilid unter den Händen gehabt hat, haben später Krafft und Karstens⁴⁾ nachgewiesen.

Nun versuchten wir, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetanilid unter Druck zum Diacetanilid zu gelangen, mit Rücksicht auf die von Reverdin und de la Harpe⁵⁾ geäußerte Vermuthung, dass bei zweistündigem Kochen von Anilin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid Diacetanilid entstehe, weil dabei viel mehr Anhydrid verbraucht würde, als zur Bildung von Monoacetanilid erforderlich sei. Wir fanden zwar, dass das Acetanilid unter jenen Umständen verändert wurde, doch gelang es uns damals nicht, die entstehende Verbindung in reinem Zustande zu erhalten.

[[Aus diesem Grunde wurde zunächst die Diacetylirung bei substituirten Anilinen versucht, da sie nach den wenigen von anderer Seite gemachten Beobachtungen bei diesen leichter zu verlaufen schien.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1876.

²⁾ Diese Berichte 3, 770.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem., N. F., 32, 294.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 460.

⁵⁾ Diese Berichte 22, 1006.

Gestützt auf die hierbei gesammelten Erfahrungen, über welche in der folgenden Abhandlung berichtet wird, gelang uns — im April 1893 — auch die Darstellung des reinen Diacetanilids. Wir beabsichtigten, dieselbe nicht früher zu veröffentlichen, als bis wir das chemische Verhalten der gewonnenen Diacetylverbindungen eingehend untersucht hätten. Jedoch veranlassen uns die im vorletzten Hefte, No. 18, enthaltenen Mittheilungen von Percy Kay¹⁾, welcher das Diacetanilid auf anderen Wegen dargestellt hat, schon jetzt zur Publication.

Wir erhielten das Diacetanilid auf folgende Weise: Acetanilid (2 Mol.) wurde mit Essigsäureanhydrid (4 Mol.) im Rohr 8—10 Stunden auf 200—205° erhitzt. Die Bildung des Diacetderivates erfolgt auch schon bei kürzerem und weniger starkem Erhitzen; doch lässt dann die Ausbeute zu wünschen übrig. Das erhaltene Reactionsproduct, eine schwach bräunliche Flüssigkeit, wird in einem 180° heissen Oelbade durch Abdestilliren von Essigsäure und Anhydrid befreit. Der hinterbleibende dickflüssige Destillationsrückstand wird in seinem 4- bis 5fachen Volum Benzol gelöst und die Lösung durch Kochen mit Blutkohle entfärbt. Aus der filtrirten Lösung wird durch Destillation im Wasserbade das Benzol entfernt und der Rückstand in einer Kältemischung stark abgekühlt. Dabei erstarrt die Masse fast völlig, wird scharf abgesaugt, mit kaltem Ligroïn sehr wenig ausgewaschen und abgepresst. Der Presskuchen enthält ausser sehr viel Diacetanilid noch etwas Monoacetanilid. Zur Entfernung des letzteren wird er mit viel Ligroïn bei 30—35° digerirt. Dabei geht alles Diacetanilid und nur sehr wenig der Monoacetverbindung in Lösung. Beim Abkühlen derselben auf Zimmertemperatur scheidet sich das Acetanilid nach eintägigem Stehen fast völlig ab. Aus dem Filtrat davon wird das Ligroïn im Wasserbade abdestillirt und das hinterbleibende Diacetanilid in 30—35° warmem Ligroïn gelöst, aus dem es durch starkes Abkühlen farblos und in grossen Tafeln krystallisirt erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$.

Procente: C 67.80, H 6.21, N 7.91.

Gef. » » 67.63, » 6.41, » 8.42.

Die Ausbeute kann bei Verarbeitung der Mutterlaugen bis auf etwa 90 pCt. der theoretischen gesteigert werden.

Die Angaben Kay's über den Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse des Diacetanilids decken sich vollkommen mit unseren Beobachtungen. Nach einstündigem Kochen einer wässrigen $\frac{1}{100}$ -Normal-lösung von Diacetanilid erwiesen sich (im Mittel von 5 Versuchen) etwa 53 pCt. der Diacetverbindung in Monoacetanilid und Essigsäure gespalten, was durch Titration der letzteren ermittelt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2848 und 2853.

Von ganz besonderem Interesse musste, mit Rücksicht auf die antipyretischen Wirkungen des Monoacetanilids (Antifebrin), die Prüfung des Diacetanilids auf seine physiologischen Eigenschaften erscheinen. Auf unsere Bitte hatte die Direction der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld die Güte, den Vorsteher ihres physiologischen Laboratoriums, Hrn. Dr. med. Hildebrandt, zur Prüfung des Diacetanilids in jener Hinsicht zu veranlassen, wofür wir ihr zu lebhaftem Danke verpflichtet sind. Hr. Hildebrandt theilt uns darüber Folgendes mit:

„Das Diacetanilid wurde in seiner Wirkung mit dem Acetanilid verglichen. Hierbei zeigte sich, dass weder in der Intensität der Wirkung noch in der Dauer, noch endlich in der Art der Wirkung beider Substanzen ein Unterschied besteht. Die Giftigkeit des Diacetanilids war die gleiche wie die des Acetanilids, d. h. gleich hohe Dosen beider Producte töteten Thiere in gleicher Zeit und unter gleich schweren Erscheinungen.“

Irgend ein Vortheil des Diacetanilids gegenüber dem Antifebrin in therapeutischer Hinsicht war daher nicht zu erwarten.

Weitere Mittheilungen über diacylirte aromatische Monamine werden folgen.

Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

22. F. Ulfers und A. von Janson: Diacetylderivate einiger Amine der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 29. December; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Bildung diacylirter, aromatischer Monamine ist bisher nur ganz vereinzelt beobachtet worden¹⁾. Eine allgemeine Darstellungsweise derselben war nicht bekannt. Vorliegende Arbeit bezweckte, den Grund ihres ausnahmsweisen Auftretens für eines der diacylirbaren Amine, das Tribromanilin, ausfindig zu machen.

Tribromanilin kann nach Remmers leicht diacetyliert werden durch siedendes Essigsäureanhydrid. Da Anilin unter gleichen Um-

¹⁾ Remmers, Diacetyltribromanilin und Nitrotribromanilin, diese Berichte 7, 350 und 351. Bedson, Diacetylanthranilsäure, Journ. of the chem. Society 37, 752. Seelig, Tetraacetyl-trichlortoluyldiamin, diese Berichte 18, 423. Lellmann u. Remy, Diacetyl *p*- u. *o*-Nitro- α -naphtylamin, diese Berichte 19, 806. Gerber, Tetraacetyl-*o*-tolidin, diese Berichte 21, 747. Goldmann, Diacetylmesoanthramin, diese Berichte 23, 2525. Mellin, Oktacetyltetraamidotriphenylbenzol, diese Berichte 23, 2535. Wallach, Diacetyl-Xylidin u. Nitroxylidin, Ann. d. Chem. 258, 331 u. 333 (desgl. Ahrens, Ann. d. Chem. 271, 16). Abegg, Diacetylchrysylamin, diese Berichte 24, 951.

ständen nur eine Acetylgruppe aufnimmt, war es naheliegend, den Grund der Diacetylierbarkeit jenes Amins in der Anwesenheit der substituierenden Bromatome zu suchen. Um deren Einfluss auf den Verlauf der Reaction kennen zu lernen, wurde das Verhalten folgender gebromter Amine gegen Essigsäureanhydrid untersucht:

Tribromanilin, ($\text{NH}_2 : \text{Br} : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 2 : 4 : 6$).

Dibromtoluidin, ($\text{NH}_2 : \text{Br} : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1 : 2 : 4 : 6$), (an Stelle des unbekannten, entsprechenden Dibromanilins).

Dibromanilin, ($\text{NH}_2 : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 2 : 4$).

Bromtoluidin, ($\text{NH}_2 : \text{Br} : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4$), (an Stelle des schwer zugänglichen *o*-Bromanilins).

Bromanilin, ($\text{NH}_2 : \text{Br} = 1 : 4$).

Ferner wurden die diesen bromirten Aminen entsprechenden nitrirten Amine in den Kreis der Untersuchung gezogen, um festzustellen, ob auch der Einfluss anderer saurer Substituenten dem des Broms gleiche.

Wir gelangten zu folgendem Ergebniss: Die genannten Basen nehmen durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids zunächst eine und bei energischerer Wirkung weiter eine zweite Acetylgruppe auf. Die Reaktionsfähigkeit sowohl der freien Amine als auch der Monacetylderivate gegen das Anhydrid wird jedoch von Art, Zahl und Stellung der substituierenden Gruppen erheblich und zwar folgendermaassen beeinflusst:

Verlauf der Monacetylierung.

Die Reaktionsfähigkeit der freien Amine¹⁾ nimmt ab mit zunehmender Zahl der sauren Substituenten, nur wirken die in Orthostellung (zur Amingruppe) befindlichen Substituenten stärker als die Parasubstituenten. Die Reaktionsfähigkeit der nitrirten Amine ist weit geringer als die der entsprechenden bromirten Amine. Die Regelmässigkeit im Reaktionsverlauf veranschaulicht folgende Tabelle:

Grösste Reaktionsfähigkeit			Abnahme der Reaktionsfähigkeit		
Abnahme der Reaktionsfähigkeit	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Br}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{NO}_2$		Wirkungsgrenze b. 15°
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Br}$		$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{NO}_2$		Wirkungsgrenze b. 135°
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{Br}_2$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{BrNO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2(\text{NO}_2)_2$		
	$\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\text{Br}_3$	$\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\text{BrNO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2(\text{NO}_2)_3$		
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Br}$		$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2(\text{NO}_2)_2$		
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{Br}_2$		$\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2(\text{NO}_2)_3$		
Geringste Reaktionsfähigkeit					
Brom-phenyl (tolyl) - amine.			Brom-Nitro-phenyl (tolyl)-amine.		
			Nitro-phenyl(tolyl)-amine.		

¹⁾ Zur Prüfung der Reaktionsfähigkeit ist die Verwendung ganz reiner Amine nothwendig, da Verunreinigungen auf den Reaktionsverlauf zuweilen beschleunigend wirken.

Die oberhalb der für 15° gezogenen Wirkungsgrenze stehenden Amine werden von Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur innerhalb kurzer Zeit, längstens in wenigen Minuten, monacetyliert. Die zwischen dieser und der anderen Grenzlinie stehenden Amine bedürfen hierzu in der Kälte weit längerer Zeit, mehrerer Stunden bis Tage, können jedoch leicht acetyliert werden durch Anhydrid von 100° oder von Siedetemperatur. Die unterhalb der zweiten Grenzlinie stehenden Basen erfordern zur Acetylierung bei 138° längere Zeit oder können nur durch noch höheres Erhitzen acetyliert werden. Die Pfeile deuten die Richtung abnehmender Reaktionsfähigkeit an.

Zur Ergänzung der Tabelle seien noch die Beobachtungen über das Verhalten der bromierten Amine gegen kaltes Essigsäureanhydrid angeführt. Hiermit reagieren:

p-Bromanilin augenblicklich unter beträchtlicher Erwärmung quantitativ;

m-Brom-*p*-toluidin nach einer Reihe von Sekunden unter mässiger Wärmeentwicklung quantitativ;

op-Dibromanilin nach einigen Minuten unter schwacher Erwärmung quantitativ.

mm-Dibrom-*p*-toluidin bei mehrtägiger Einwirkung theilweise;

oop-Tribromanilin noch nicht bei mehrtägiger Berührung.

Verlauf der Diacetylierung.

Die Reaktionsfähigkeit der monacetylierten Amine gegen Essigsäureanhydrid ist meist erheblich geringer als die der freien Amine. Es werden in die Diacetyl-derivate übergeführt:

Acetyl- <i>p</i> -bromanilin	durch 8stündige Einwirkung bei 210° zu 50—60 pCt.
› <i>m</i> -brom- <i>p</i> -toluidin	› 2 › › 138° } annähernd quantitativ.
› <i>op</i> -dibromanilin	› 6 › › 200° zu etwa 80 pCt.
› <i>mm</i> -dibrom- <i>p</i> -toluidin	› 2 › › 138° } annähernd quantitativ.
› <i>oop</i> -tribromanilin	› 2 › › 138° z. grössten Theil.

Acetyl-*m*-brom-*m*-nitro-*p*-toluidin durch 4stündige Einwirkung bei 180° } zum grössten Theil

Acetyl- <i>p</i> -nitroanilin	durch 10stündige Einwirkung bei 200° zu 15—20 pCt.
› <i>m</i> -nitro- <i>p</i> -toluidin	› 10 › › 200° 30—35 ›
› <i>op</i> -dinitroanilin	› 10 › › 200° gegen 20 ›
› <i>mm</i> -dinitro- <i>p</i> -toluidin	› 10 › › 200° 70—80 ›

Die Reaktionsfähigkeit wird hier gleichfalls durch die Anwesenheit saurer Gruppen herabgedrückt, wenn dieselben zur acetylierten Amingruppe in Parastellung stehen. Dagegen erleichtert die Anwesenheit von sauren Orthosubstituenten die Diacetylierung in auffallendem Maasse. Bromierte und nitrierte Acetylamine verhalten sich auch hier analog, in beiden Basenreihen reagieren.

	↑	Geringste Reaktionsfähigkeit
	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{NHCOCH}_3} \cdot \text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{NHCOCH}_3} \cdot \overset{4}{\text{NO}_2}$
Zweitgrößte Reaktionsfähigkeit	$\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \overset{1}{\text{NHCOCH}_3} \cdot \overset{2}{\text{Br}}$	$\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \overset{1}{\text{NHCOCH}_3} \cdot \overset{2}{\text{NO}_2}$
	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{NHCOCH}_3} \cdot \overset{2,4}{\text{Br}_2}$	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{NHCOCH}_3} \cdot \overset{4}{\text{Br}} \cdot \overset{2}{\text{NO}_2} ?$
Größte Reaktionsfähigkeit	$\text{C}_7\text{H}_5 \cdot \overset{1}{\text{NHCOCH}_3} \cdot \overset{2,6}{\text{Br}_2}$	$\text{C}_7\text{H}_5 \cdot \overset{1}{\text{NHCOCH}_3} \cdot \overset{2,6}{\text{NO}_2}$
	$\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{NHCOCH}_3} \cdot \overset{2,4,6}{\text{Br}_3}$	
	Abnahme der Reaktionsfähigkeit →	
	<u>Brom-phenyl(tolyl)-amine</u>	<u>Brom-nitro-phenyl(tolyl)-amine</u>
		<u>Nitro-phenyl(tolyl)-amine</u>

Auf Grund der angeführten Beobachtungen sollte man erwarten, dass Acetanilid und Acet-*p*-toluid zwar leichter als Acetyl-*p*-bromanilin und Acetyl-*p*-nitroanilin, aber schwerer als die ausschliesslich orthobromirten und orthonitirten Acetylamine mit Essigsäureanhydrid Diacetyl-derivate ergeben würden. Das Verhalten beider Amide entspricht jedoch dieser Erwartung nur teilweise, dasselbe steht nicht im Einklang mit dem der Orthonitroderivate. Denn mittels Essigsäureanhydrid werden diacetyliert vom:

Acetyl-anilin	durch 8 stündige Einwirkung bei 200°	etwa 88 pCt.
Acetyl- <i>p</i> -toluidin	» 8 » » » 200°	» 92 »

Acetyldinitrotoluidin und Acetylnitrotoluidin reagierten trotz längerer Versuchsdauer unter sonst gleichen Umständen zu 70—80 pCt. resp. 30—35 pCt. Wir heben diese Thatsachen hervor, weil dieselben zeigen, dass die Anwesenheit saurer Orthosubstituenten nur relativ erleichternd wirkt, gleichzeitig aber, wie die der Parasubstituenten, nur in geringerem Grade, auch die Diacetylierung zu erschweren vermag.

Dieser Sachlage entsprechend sind wir geneigt, den sauren Substituenten durchweg eine reactionshemmende Wirkung zuzuschreiben, in der Anwesenheit von Orthosubstituenten jedoch ein daneben bestehendes, speciell der Diacetylierung günstiges Moment zu sehen, welches der hemmenden Function entgegenwirkt.

Diacetyl-*p*-Bromanilin, $C_6H_4 \cdot Br \cdot N(COCH_3)_2$.

20 g Acetyl-*p*-bromanilin wurden mit 40 g Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr 8 Stunden auf 205—210° erhitzt und dann mindestens 18 Stunden sich selbst überlassen. Hierdurch gelangt fast die Gesamtmenge des unveränderten Ausgangsmaterials, welches anfangs in Nadelform nur theilweise ausfällt, in harten, glitzernden Krystallen zur Abscheidung. Das Filtrat wurde im 180° warmen Oelbade von der gebildeten Essigsäure und dem Anhydridüberschuss befreit, der Rückstand in Benzollösung mittels Thierkohle entfärbt und aus Ligroin unter Entfernung der schwerst löslichen, noch geringe Mengen der Monacetylverbindung enthaltenden Antheile umkrystallisirt.

Analyse¹⁾: Ber. für $C_{10}H_9NO_2Br$.

Procente: C 46.88, H 3.90, N 5.47.

Gef. » » 46.76, » 3.66, » 5.67.

¹⁾ Die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden sämmtlich im offenen Rohr im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd ausgeführt unter Vorlage einer Schicht Bleichromat und einer Schicht Perkin'scher Masse (Mangansuperoxyd-kaliumchromat-bichromat-Mischung, siehe Beilstein's Handbuch, II. Aufl. S. 7) an Stelle der Kupferspiralen. Die üblichen Verbrennungsmethoden ergaben mehrere Procente Kohlenstoff zu wenig.

Diacetyl-*p*-bromanilin krystallisirt aus Ligroïn in feinen, zu dichten Kugelbüscheln vereinigten Nadeln, bei langsamer Abscheidung in Prismen. Schmelzpunkt 74—74.5°. Ziemlich leicht löslich in Ligroïn, sehr leicht löslich in Benzol. Schwer löslich in Wasser, geht in siedender wässriger Lösung langsam in die Monacetylverbindung über.

Diacetyl-*m*-Brom-*p*-toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{N}(\text{CO CH}_3)_2$.

10 g Acetylbromtoluidin wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden im 150—160° warmen Oelbad am Rückflusskühler erhitzt, Anhydridüberschuss und Säure im 180° warmen Oelbad verjagt, das Product mittels Thierkohle in Benzollösung entfärbt und der Verdunstungsrückstand aus Ligroïn umkrystallisirt. Das Product enthält stets geringe Mengen Monacetylderivat, deren Entfernung beim Umkrystallisiren leicht gelingt. (Quantitative Diacetylierung war selbst durch mehrstündiges Erhitzen auf 200° nicht zu erzielen.)

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Br}$.

Procente: C 48.89, H 4.44, N 5.19.

Gef. » » 48.95, » 4.20, » 5.37.

Die Verbindung krystallisirt aus Ligroïn in grossflächigen, gut ausgebildeten, dicken Prismen. Schmelzpunkt 75—75.5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Diacetyl-*op*-Dibromanilin, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{N}(\text{CO CH}_3)_2$.

5 g Dibromanilin¹⁾ wurden im Einschmelzrohr mit 10 g Essigsäureanhydrid übergossen und nach Vollendung der nach wenigen Minuten plötzlich erfolgenden Monacetylierung 6 Stunden auf 200° erhitzt. Nach Entfernung der bis 180° flüchtigen Producte und freiwilliger Verdunstung der letzten Anhydridantheile hinterblieb ein Gemenge von öligem Diacetylverbindung und theilweise auskrystallisirender Monacetylverbindung. Dasselbe wurde durch Eis-Kochsalzmischung zum Erstarren gebracht und auf 60—70° warmen Thonplatten ausgeschmolzen. Die auf den Platten bleibende Monacetverbindung wurde entfernt, der gepulverte Thon mit Benzol ausgezogen, der Auszug mit Thierkohle entfärbt und dessen Verdunstungsrückstand aus mässig warmer, nicht zu concentrirter Ligroïnlösung durch Abkühlen auf 0° umkrystallisirt (fällt sonst ölig aus).

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2\text{Br}_2$.

Procente: C 35.82, H 2.69, N 4.18.

Gef. » » 35.52, » 2.53, » 4.38.

Diacetyldibromanilin krystallisirt aus Ligroïn in harten, zu Drusen vereinigten Tafeln. Schmelzpunkt 54—55°.

¹⁾ An Stelle der Acetylamine wurden zuweilen die freien Amine verwendet, je nachdem diese oder jene in reinem Zustand leichter zugänglich sind.

Acetyl-*mm*-Dibrom-*p*-toluidin, $\overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{2,6}{\text{Br}_2} \cdot \overset{1}{\text{NH CO CH}_3}$.

Diese bisher unbekannte Verbindung wurde erhalten durch 4stündiges Erwärmen des Amins mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid im Wasserbade. Ein kleiner Theil wird hierbei bereits diacetyliert, bei kürzerer Versuchsdauer bleibt dagegen ein Theil Amin unangegriffen. Aus dem Reaktionsgemisch krystallisirt beim Erkalten die Hauptmenge der Acetylverbindung in fast reinem Zustande aus. Wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NOBr}_2$.

Procente: C 35.18, H 2.93, N 4.56

Gef. » » 35.01, » 2.75, » 4.62.

Grosse, flache Prismen, Schmelzpunkt $199-200^\circ$. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin.

Diacetyl-*mm*-Dibrom-*p*-toluidin, $\overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{2,6}{\text{Br}_2} \cdot \overset{1}{\text{N}(\text{CO CH}_3)_2}$.

Wurde gewonnen durch 2stündiges Erhitzen des freien Amins mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid im $150-160^\circ$ warmen Oelbad. Durch mehrstündiges Abkühlen auf 0° kann ein grosser Theil des Reaktionsproductes in schönen Tafeln abgeschieden werden. Die Mutterlauge enthält auch hier neben weiteren Mengen der Diacetylverbindung geringe, nicht zur Umsetzung zu bringende Mengen Monacetylderivat. Die mittels Thierkohle entfärbten Tafeln wurden aus einer Mischung von Ligroin mit wenig Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Br}_2$.

Procente: C 37.82, H 3.15, N 4.01.

Gef. » » 38.14, » 2.90, » 4.01.

Diacetyldibromtoluidin krystallisirt aus Ligroinbenzol in grossen Krystallgerippen, aus Ligroin oder Benzol sowie aus Essigsäureanhydrid in dicken Tafeln und Prismen. Schmelzpunkt $101-101.5^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Wasser. Geht in siedender wässriger Lösung sehr langsam in die Monacetylverbindung über. Stark verdünnte wässrige Kalilauge spaltet in der Siedehitze glatt eine Acetylgruppe ab.

Diacetyl-*oop*-Tribromanilin, $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{2,4,6}{\text{Br}_3} \cdot \overset{1}{\text{N}(\text{CO CH}_3)_2}$.

Soll nach Remmers bei kurzem Kochen von Tribromanilin mit Essigsäureanhydrid entstehen. Unsere Präparate von Tribromanilin blieben bei einige Minuten langem Kochen unangegriffen. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen war Umsetzung erfolgt, doch enthielt das Product beträchtliche Mengen der Monacetylverbindung. Nach 2stündigem Erhitzen waren grössere Mengen diacetyliert. In guter Ausbeute wurde das Diacetylderivat durch 3stündige Einwirkung des Anhydride (doppelte Gewichtsmenge) bei 180° gewonnen. Der flüssige Robr-

inhalt erstarrt in der Kälte zum Krystallbrei. Die Krystalle wurden aus starkem Alkohol umkrystallisirt:

Analyse ¹⁾: Ber. für $C_{10}H_9NO_2Br_3$.

Procente: C 28.99, H 1.93.

Gef. » » 29.09, » 2.48.

Diacetyl-Tribromanilin¹ krystallisirt aus Alkohol in grossen, derbstrahligen Fächerbüscheln, deren Strahlen aus Nadeln zusammengesetzt sind. Schmelzpunkt 127—128° (123° nach Remmers).

Diacetyl-*m*-Nitro-*m*-Brom-*p*-toluidin,



10 g Nitrobromtoluidin wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt (bei 200° zu starke Verkohlung), die erhaltene, dunkle Flüssigkeit von den bis 180° flüchtigen Antheilen befreit, in Benzollösung mit Thierkohle gereinigt und die als Verdunstungsrückstand bleibende, noch dunkle Krystallmasse aus concentrirter Benzollösung durch Ligroin fractionirt gefällt, bis die mit den ersten Antheilen fallenden Verunreinigungen und Monacetylmengen niedergeschlagen sind. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Diacetylverbindung in Krystallen, welche aus mässig warmer Ligroinbenzoldmischung durch Abkühlen auf 0° umkrystallisirt wurden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_2O_4Br$.

Procente: C 41.90, H 3.49, N 8.88.

Gef. » » 42.13, » 3.38, » 8.65.

Die Verbindung krystallisirt aus Ligroinbenzol in hellgrünlichgelben, grossen Prismen. Schmelzpunkt 79°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Ligroin. Durch Kochen mit stark verdünnter, wässriger Kalilauge entsteht glatt die Monacetylverbindung.

Bei Darstellung der weit schwerer zugänglichen nitrirten Diacetylphenyl(tolyl)-amine wurde auf die Aufsuchung von Wegen zur Erzielung möglichst guter Ausbeuten verzichtet, dafür durchweg unter gleichen Bedingungen gearbeitet und der Feststellung der Ausbeuten besondere Sorgfalt gewidmet.

1 Mol. der freien Amine (5 resp. 10 g) wurde mit 6—7 Mol. Essigsäureanhydrid im Rohr 10 Stunden auf 200° erhitzt, das Product im 180° warmen Oelbad von Anhydridüberschuss und Essigsäure befreit, in 200—300 g Benzol gelöst, durch etwa 1 stündiges Kochen mit Blutkohle entfärbt, das Benzol verjagt und die letzten Flüssigkeitsantheile durch freiwillige Verdunstung entfernt. Die Trennung der im Rückstand enthaltenen Mono- und Diacetylderivate geschah unter

¹⁾ Die Analyse wurde in üblicher Weise mit Kupferoxyd unter Vorlage von Kupferspiralen ausgeführt.

Benutzung der meist erheblich verschiedenen Löslichkeit beider Verbindungsformen in Benzol und Ligroin durch möglichst weitgehende fractionirte Krystallisation, Fällung und Lösung, zuweilen unterstützt durch mechanisches Auslesen. Zur Analyse wurden die reinsten Antheile aus Ligroinbenzolmischungen amkrystallisirt.

Diacetyl-*p*-Nitroanilin, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{NO}_2} \cdot \overset{1}{\text{N}}(\text{COCH}_3)_2$.
Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: N 12.61.

Gef. » » 12.67.

Die Verbindung krystallisirt in schwach gelblichen, grossen, flachen Tafeln. Schmelzpunkt $128.5-129^\circ$. Ausbeute 15—20 pCt. der theoretisch berechneten.

Diacetyl-*m*-Nitro-*p*-toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{NO}_2} \cdot \overset{1}{\text{N}}(\text{COCH}_3)_2$.

Die Trennung dieser Verbindung vom Monacetylderivat ist schwer zu erreichen, da beide gern durcheinander krystallisiren. Ein Theil der Diacetylverbindung ist durch Auslesen leicht isolirbar.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 11.86.

Gef. » » 11.92.

Citronengelbe, derbe Prismen. Schmelzpunkt 78° . Ausbeute 30—35 pCt.

Diacetyl-*op*-Dinitroanilin, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\overset{2}{\text{NO}_2})_2 \cdot \overset{1}{\text{N}}(\text{COCH}_3)_2$.

Bei Isolirung der Diacetylverbindung ist auf vorherige, sorgfältige Reinigung des Gemenges zu achten, da sonst schwer Krystallisation zu erzielen ist. Nach Entfernung der Verunreinigungen gelingt die Trennung leicht.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_6$.

Procente: N 15.73.

Gef. » » 15.83.

Hellgelbliche, grossflächige, derbe Krystalle. Schmp. $112-113^\circ$. Ausbeute gegen 20 pCt.

Diacetyl-*mm*-Dinitro-*p*-toluidin,

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\overset{2}{\text{NO}_2})_2 \cdot \overset{1}{\text{N}}(\text{COCH}_3)_2$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6$.

Procente: N 14.95.

Gef. » » 14.91.

Diacetyldinitrotoluidin krystallisirt aus Ligroinbenzol in citronengelben, dicken Tafeln und Tafeldrusen. Schmelzpunkt 129.5 . Ausbeute 70—80 pCt. der theoretisch berechneten.

Laboratorium Alt-Schloss Gerdauen, Ost-Preussen, und
Organisches Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu
Berlin.

23. W. Dieckmann: Zur Kenntniss der Ringbildung
aus Kohlenstoffketten.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der
Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Fussend auf den van't Hoff'schen Anschauungen über die Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen im Raum, hat A. v. Baeyer eine Theorie der Ringschliessung, die sogenannte »Spannungstheorie«, aufgestellt¹⁾. Mittels der Kohlenstoff-Tetraëder-Modelle zeigte er, dass zur Schliessung fünfgliedriger Ringe die geringste, zu der eines Sechsrings eine ebenfalls nur geringe Ablenkung aus der ursprünglichen Richtung erforderlich ist, während Ketten von 3 oder 4 Kohlenstoffatomen einerseits, von über 6 Atomen andererseits eine weit stärkere Ablenkung erfahren müssen, um sich zu einem Ringe zu schliessen.

Wie diese Theorie voraussehen liess, fand sich die früher nur bei Bildung des Suberons²⁾ (Ketoheptamethylens) aus Korksäure beobachtete Ringschliessung bei der Bildung des Ketopentamethylens und Ketohexamethylens aus Adipinsäure bzw. Pimelinsäure³⁾ wieder und wurde auch für die Azelaänsäure wahrscheinlich gemacht.

Zum Studium dieser Ringbildung bot sich nun noch ein anderer Weg, der schon früher mit Erfolg eingeschlagen wurde. Der durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäther erhaltene Succinylbernsteinsäureäther ist von Herrmann⁴⁾ als Derivat des Hexamethylens erkannt worden; ein solches wurde im Phloroglucintricarbonsäureester⁵⁾ auch von A. v. Baeyer nach analoger Reaction aus Malonsäureäther aufgefunden — dort nahmen 2, hier 3 Moleküle an der Bildung des Sechsrings Theil.

Auf Anregung von Hrn. Prof. A. v. Baeyer unternahm ich die von ihm schon früher⁶⁾ in Aussicht gestellte Ausdehnung dieser Versuche auf die weiteren Glieder der Bernsteinsäurereihe.

Ich stellte mir die Aufgabe, zunächst an der Adipinsäure und Pimelinsäure die Anwendbarkeit der Methode zur Schliessung von 5- und 6gliedrigen Ringen zu prüfen, dann mittels derselben womöglich Ringbildung aus der Glutarsäure einerseits, den höheren Homologen andererseits zu erzielen.

¹⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 18, 2277; 23, 1274.

²⁾ Dale und Schorlemmer, diese Berichte 7, 806—808.

³⁾ Wislicenus, Ann. d. Chem. 275, 309. A. v. Baeyer, diese Berichte 26, 231.

⁴⁾ Herrmann, Ann. d. Chem. 211, 306.

⁵⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 18, 3454.

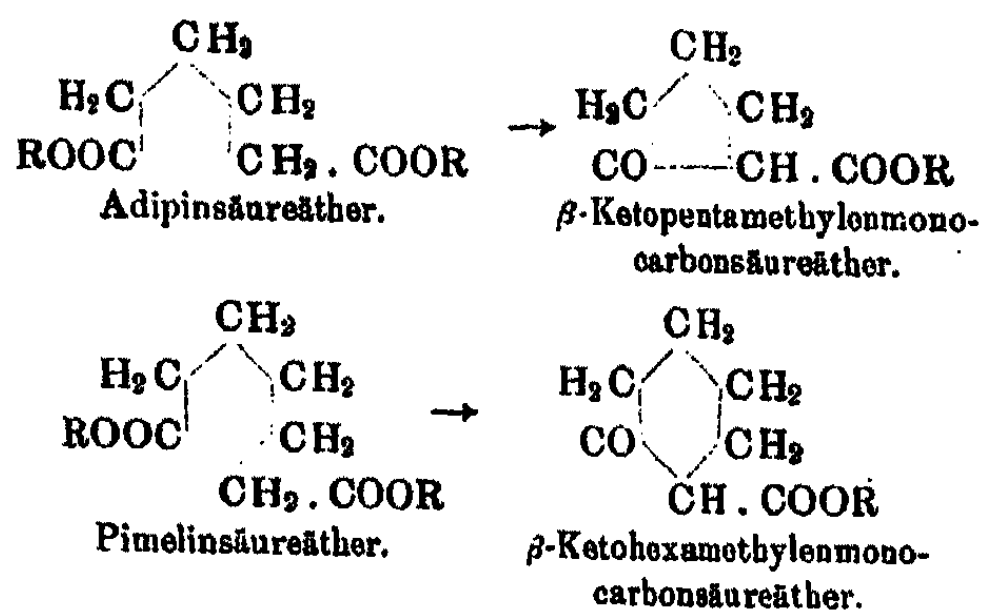
⁶⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 18, 3460.

Der erste Theil meiner Arbeit ist in seinen Hauptzügen abgeschlossen. Die nach der Theorie vor auszusehende Ringschliessung liess sich experimentell verwirklichen. Im Folgenden erlaube ich mir, kurz über meine bisherigen Resultate zu berichten.

Bei der Einwirkung von Natrium (1 Mol.) auf Adipinsäureäther (1 Mol.) unter Zusatz weniger Tropfen Alkohol tritt bei etwa 120° heftige Reaction ein, die zu einem Ketonsäureäther führt, der durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung tief blau gefärbt wird, ein leuchtend grünes Kupfersalz bildet und durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäureabspaltung in ein Keton übergeht, dessen Identität mit dem durch Destillation von adipinsaurem Kalk erhaltenen Ketopentamethylen durch seinen Siedepunkt, sowie durch Schmelzpunkt (56.5°), Siedepunkt (196°) und Stickstoffgehalt des Oxims bewiesen wird.

In derselben Weise entsteht aus Pimelinsäureäther ein Ketonsäureäther, der durch Verseifung glatt in das durch sein Oxim identificirbare Ketohexamethylen überführbar ist und sich dadurch als β -Ketohexamethylenmonocarbonsäureester erweist.

In beiden Fällen hat offenbar die eine Carbäthoxylgruppe unter Abspaltung von Alkohol in die der anderen benachbarte Methylen-Gruppe eingegriffen, wie aus folgenden Formeln ersichtlich.



In ganz analoger Weise wird die Reaction ohne Zweifel beim Korksäureäther, vermuthlich auch beim Ketopimelinsäureäther verlaufen.

Ueber den Haupttheil meiner Arbeit, die Anwendung obiger Methode auf die anderen Homologen der Bernsteinsäure, hoffe ich in nicht allzu langer Zeit berichten zu können, und bitte daher um vorläufige Ueberlassung dieser Versuche.

24. Ernst Schwerin: Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Ketone, sowie auf Phtalsäureester und Bernsteinsäureester.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Januar.)

I.

Abkömmlinge des $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens, $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CO}{\text{C}}}>CH_2$, sowie dieses selbst wurden zuerst von W. Wislicenus¹⁾ dargestellt.

Durch Einwirkung von Natriumalkoholat, welches bei der Wislicenus'schen Darstellungsweise als Condensationsmittel verwendet wurde, gelang es S. Gabriel²⁾, die hiermit isomeren Phtalidderivate in jene umzulagern.

Durch Einwirkung von Natriumalkoholat (resp. Natrium) auf Phtalsäureester und Ketone gelangte ich zu den noch unbekannten Ketoderivaten oben genannten $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens, zu Triketonen von der allgemeinen Formel: $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CO}{\text{C}}}>CH.CO.R$, worin R einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

1. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Aceton.

Zu einem Gemisch von 1 Mol. Phtalsäureester und 1 Mol. Aceton wurde die Lösung von 1 Atom Natrium in möglichst wenig absolutem Alkohol gesetzt und so lange auf dem Wasserbad unter dem Rückflusskühler erwärmt, bis sich die Flüssigkeit in bräunlichen Krystallbrei verwandelt hatte.

Der feste Theil wurde durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und durch Ausschütteln mit Aether möglichst gereinigt. Zunächst hatte er bräunlich gelbe Farbe, an der Luft wurde er jedoch sehr bald schmutzig-braun und zerfloss nach einiger Zeit.

Nach den von Wislicenus erhaltenen Natriumverbindungen war zu vermuthen, dass sich ein Körper der Formel



gebildet habe, dessen Analyse bei der Feuchtigkeit der Verbindung einen geringeren als hierfür berechneten Natriumgehalt ergeben müsste. Es ergab sich jedoch ein weit höherer:

Analyse:	Ber. für	$C_{11}H_7O_3Na$.	Procente:	Na	10.95.
	»	»	$C_{11}H_5O_4Na_2$.	»	» 18.40.
	Gef.	»	»	»	14.23.

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 347; 252, 72.

²⁾ Diese Berichte 26, 981.

Mit Sicherheit geht hieraus hervor, dass obige Formel diesem Körper nicht zukommt.

Die Analyse des Baryumsalzes und mehr noch die weiter unten angeführten Analysen der entsprechenden Salze eines analogen Körpers legen die Vermuthung nahe, dass vielleicht hier ein Körper $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \cdot CHNa \cdot CO \cdot CH_3 \\ COONa \end{smallmatrix}$ (II) entstanden ist.

Das Baryumsalz wurde aus dem Natriumsalz dargestellt, indem letzteres in Wasser gelöst, mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Chlorbaryumlösung versetzt wurde. Der entstandene bräunlich-gelbe Niederschlag liess sich nicht umkrystallisiren und wurde daher durch Anskochen mit Wasser, Alkohol und Aether möglichst gereinigt. Nach dem Trocknen ergaben die Analysen:

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_7O_3)_2Ba$.

Procente: Ba 26.81.

Ber. für $C_{11}H_8O_4Ba + H_2O$.

Procente: Ba 38.16.

Gef. » » 37.58, 37.72.

Es gelang indessen nicht, vorhandenes Krystallwasser durch Verlust beim Erhitzen nachzuweisen.

Zur Darstellung des freien Triketons wurde das rohe Natriumproduct in Wasser gelöst und durch Ausschütteln mit Aether möglichst von unverändertem Ester und Keton sowie öligen Verunreinigungen befreit. Die jetzt klare Lösung trübte sich, nachdem längere Zeit Kohlensäure eingeleitet worden war, wurde aber nach nochmaligem Ausschütteln mit Aether klar.

Der in der Flüssigkeit gelöste Aether wurde durch längeres Durchsaugen eines Luftstromes vertrieben und dann die Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Die zunächst entstandene ölige Trübung erstarrte nach einiger Zeit zu bräunlichen Flocken.

Zur Analyse wurde mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und die so erhaltenen gelben Nadeln vom Schmp. 110° bei 90° getrocknet.

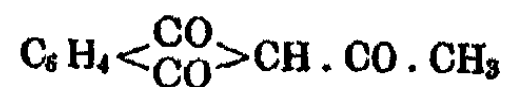
Die Analyse stimmte auf die vermuthete Formel $C_{11}H_8O_3$:

Ber. für $C_{11}H_8O_3$.

Procente: C 70.21, H 4.26.

Gef. » » 70.01, 70.30; » 4.70, 4.75.

Dem so erhaltenen Körper ist somit die Formel:



zuzuerkennen; er kann »Acetyl- α - γ -diketohydrinden« benannt werden.

Er schmilzt bei 110° glatt, ohne Zersetzung; ist in Chloroform, Benzol, Aether, heissem Alkohol leicht löslich; in Natronlauge löst er sich mit gelber Farbe; nicht ebenso leicht in Alkalicarbonat.

Die Darstellung eines Trioxims gelang nicht, trotzdem dies auf die verschiedensten Arten versucht wurde. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Körper waren nicht zu isoliren. Die für den Stickstoffgehalt ermittelten Werthe stimmten unter einander nicht überein.

Es ist wohl anzunehmen, dass die erhaltenen Körper Gemenge waren von Oximen mit unverändertem Acetyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden. —

Beim Versuch, die Hydrazone darzustellen, gelangte ich vielleicht beim Monohydrizon zu einem positiven Resultate. Bei den anderen jedoch nicht.

Zur Darstellung des Monohydrazons wurde 1 Molekül des Acetyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrindens in Benzol gelöst und hierzu nach und nach unter Umschütteln 1 Molekül Phenylhydrazin gesetzt. Die nach einiger Zeit gebildeten weissen Nadeln wurden durch Absaugen von der rothen Mutterlauge befreit und mehrfach aus Benzol umkrystallisirt. Da an der Luft sehr bald Zersetzung unter Rothfärbung eintrat, wurde die schliesslich erhaltene filzartige weisse Masse mit wenig absolutem Aether gewaschen und im verdunkelten Vacuumexsiccator getrocknet. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf das Monohydrizon:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_2N_2$.

Procente: N 10.07.

Gef. » » 10.42.

Es schmilzt bei schnellem Erhitzen ohne vorherige Zersetzung bei $184-185^\circ$, löst sich in concentrirter Schwefelsäure, und diese Lösung wird durch eine Spur Eisenchloridlösung intensiv violett gefärbt.

2. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Acetophenon.

Die Condensation des Phtalsäureesters mit Acetophenon verläuft ebenso wie die eben angegebene mit Aceton.

Das zunächst entstandene bräunliche feste Product wurde zur Analyse mehrfach mit absolutem Alkohol und schliesslich einige Male mit Aether ausgekocht und dann bei 100° getrocknet. Es war dann weiss, mit einem schwachen Stich in's Gelbliche und völlig luftbeständig.

Der Gehalt an Natrium stimmte nicht auf die Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}>CNa \cdot CO \cdot C_6H_5$, sondern auf die Formel



Analyse: Ber. für $C_{16}H_9O_3Na$. Procente: Na 8.45.

» » $C_{16}H_{10}O_4Na_2$. » » 14.74.

Gef. » » 14.78, 15.02.

Ebenso giebt das Baryumsalz, welches durch Zusatz von Chlorbaryumlösung zur wässrigen Lösung des Natriumsalzes erhalten und

mit heissem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen wurde, einen auf die entsprechende Bruttoformel $C_{16}H_{10}O_4Ba$ stimmenden Werth für den Gehalt an Baryum:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}O_4Ba$.

Procente: Ba 33.99.

Gef. » » 33.69.

Das freie Product wurde auf dieselbe Weise aus der Natriumverbindung erhalten, wie das Acetyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhielt ich es in weissen Nadeln vom Schmp. 108° . An der Luft färbte es sich bald gelb, scheinbar jedoch ohne Zersetzung. Zur Analyse wurde 1 Stunde bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}O_3$.

Procente: C 76.80,

H 4.0,

Gef. » » 76.65, 76.42, 76.71. » 4.02, 4.23, 4.06.

Der Körper ist also wohl das Benzoyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden und hat die Formel $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle CH.CO.C_6H_5$.

Sind auch bei dem zunächst entstandenen Natriumproduct vielleicht zwei offene Seitenketten anzunehmen, so hat sich hier jedenfalls der zweite fünfgliedrige Ring geschlossen. Der Körper schmilzt bei 108° unzersetzt und erstarrt beim Erkalten zu fester, aus strahlenförmig an einander gelagerten Nadeln bestehender Krystallmasse. In Chloroform, Benzol, heissem Alkohol leicht, in Aether ziemlich leicht löslich, ebenso in kochendem Wasser. In Natronlauge und Alkalicarbonat ist er leicht löslich und wird durch Säuren hieraus wieder gefällt.

Durch Einwirkung eines Moleküls Natriumalkoholat auf 1 Molekül Benzoyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden dachte ich die Natriumverbindung des letzteren von der Formel $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle CNa.CO.C_6H_5$ zu erhalten, ebenso wie auch Wislicenus¹⁾ die Natriumverbindung des Acetessigesters erhielt. Nach dem Erkalten der unter dem Rückflusskühler auf dem Wasserbad gekochten absolut alkoholischen Lösung schied sich ein eigelber, krystallinischer Körper aus, der durch Absaugen und Abwaschen mit Alkohol und Aether von der Mutterlauge getrennt und zur Analyse ca. 1 Stunde bei 100° getrocknet wurde. Der gefundene Gehalt an Natrium stimmte nicht auf die erwartete Formel $C_{16}H_9O_3Na$, sondern auf eine um 1 Molekül Alkohol reichere Formel:

Analyse: Ber. für die Formel $C_{16}H_9O_3Na$. Procente: Na 8.45.

» » » » $C_{16}H_{15}O_4Na$. » » 7.23.

Gef. » » 7.06, 7.10.

¹⁾ Ann. d. Chem. 186, 161.

Der Körper war in Wasser mit gelber Farbe löslich. Säuren fällten hieraus Benzoyl- α - γ -diketohydrinden. Der Alkohol kann kaum als Krystallalkohol angenommen werden, da 1 Stunde bei 100° getrocknet worden war; auch war bei einer Menge, die auf 120° während ca. $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt wurde, eine Gewichtsabnahme nicht zu bemerken. Dagegen konnte, nachdem diese bei 120° getrocknete Menge mit Salzsäure destillirt worden war, im Destillat Alkohol sowohl durch die Jodoform-Reaction als durch Benzoylchlorid nachgewiesen werden.

Von den für die Bruttoformeln in Betracht kommenden Isomeren scheint mir $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \cdot CHNa \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{smallmatrix}$ ausgeschlossen, weil die hierfür nöthige Sprengung des 5-gliedrigen Ringes kaum so leicht möglich, und weil durch Säuren wieder das Ring-Triketon fällt. Es liegt hier wohl einmal ein Additionsproduct, die Gruppe $= C \begin{smallmatrix} ONa \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix}$ enthaltend, vor, analog den von Claisen¹⁾ bei der Acetessigesterbildung vermutheten Zwischenproducten.

Nach mehrfachen vergeblichen Versuchen zur Darstellung des Trioxims führte folgende Methode zum Ziel: zu einem Mol. des in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge gelösten Benzoyl- α - γ -Diketohydrindens wurde die doppelte theoretische Menge Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung, mit 3 Mol. Natronlauge versetzt, gefügt und mehrere Stunden gekocht. Der entstandene Niederschlag bildete nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol eine weisse, papierartige aus Nadeln bestehende Masse. Die Analysen ergaben:

Analyse: Ber. für die Formel $C_{16}H_{18}O_3N_3 + H_2O$.

Procente: C 61.34, H 4.79, N 13.42, H₂O 5.75.
Gef. „ 61.67, 61.76, 61.71, „ 4.72, 5.10, 5.18, „ 13.82, „ 6.01.

Das Krystallwasser scheint sehr fest gebunden zu sein: eine Gewichtsabnahme war erst bei 140° zu constatiren. Nachdem 1 Stunde auf 140° erhitzt worden war, war eine geringe Dunkelfärbung als Zeichen beginnender Zersetzung bemerkbar. Der Körper schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 232° unter Zersetzung, färbt sich aber schon gegen 207° dunkler. In kaltem Wasser ist er kaum, in absolutem Alkohol, Aether ziemlich schwer, in Natronlauge mit gelbrother Farbe löslich. Mit Lösungen von $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ fallen hellgelbe Niederschläge.

Zur Darstellung des Trihydrazons wurde der Körper in heissem Benzol gelöst und hierzu unter Umschütteln mehr als die theoretische Menge Phenylhydrazin gesetzt.

¹⁾ Diese Berichte 20, 651.

Die entstandenen röthlichen Krystalle wurden nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol mit Aether gewaschen und im Vacuum-exsiccator getrocknet. Ihr Stickstoffgehalt stimmte auf das Trihydrazon.

Analyse: Ber. für die Formel $C_{34}H_{24}N_6$.

Procente: N 16.15,

Gef. » » 16.03, 15.91.

Die Verbindung schmolz zwischen 163° und 167° , nachdem sie sich schon von ca. 120° ab dunkel gefärbt hatte. Sie scheint beständiger zu sein als die Hydrazone des Acetyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrindens, die ich wohl infolge ihrer übergrossen Unbeständigkeit nicht erhalten konnte; zersetzt sich aber auch leicht. Ein Theil wurde — in der Absicht ihn umzukrystallisiren — in siedendem Aether gelöst. Am nächsten Tage hatten sich ganz verschiedene, theils weisse, theils rothe Krystalle abgeschieden, deren Trennung nicht gelang.

3. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Aethylmethylketon.

Die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Aethylmethylketon verläuft ziemlich ebenso wie bei den eben erwähnten Condensationen.

Das entstandene feste Product wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether und hierauf durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten, die zur Analyse circa $\frac{1}{2}$ Stunde bei 120° getrocknet wurden.

Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}O_3Na$.

Procente: Na 10.27.

Gef. » » 10.24.

Sonach scheint hier ein Körper $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > CNa.CO.C_2H_5$ vorzuliegen.

Die gelbe wässrige Lösung reagirt neutral, reducirt Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht. Chlorbaryum und Magnesiumsulfatlösung geben gelblichweissen, Eisenchloridlösung rostfarbigen, Silbernitrat gelblich weissen, beim Kochen gar nicht oder wenig zersetzten Niederschlag.

Das freie Triketon fällt durch Ansäuern der wässrigen Lösung des Natriumproductes zunächst als Oel, bald erstarrend, und ist bei Verwendung des reinen Natriumkörpers weiss, des rohen nur durch Aetherausschüttelung gereinigten Natriumproductes im rohen Zustande orangegelb und kann auch durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol nur in hellgelben Nadeln erhalten werden. Doch rührt diese Färbung nur von ganz unbedeutender Verunreinigung her, da die Analyse hiervon, nachdem ca. $\frac{3}{4}$ Stunden bei 70 bis 80° getrocknet

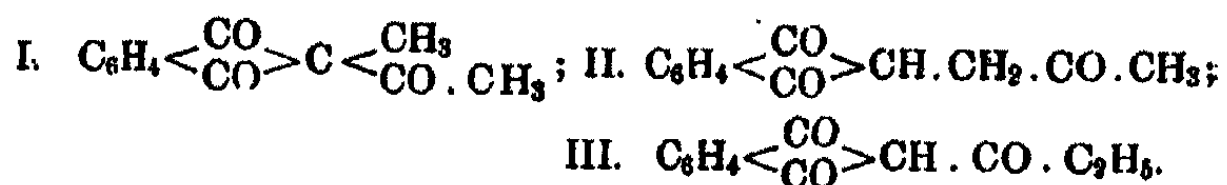
worden war, folgende auf den erwarteten Körper $C_{13}H_{10}O_3$ stimmende Werthe ergab.

Analyse: Ber. Procents: C 71.28, H 4.95.
Gef. » » 71.17, » 4.92.

Durch Essigsäure wird derselbe Körper gefällt, wie durch Salzsäure, doch verursachte Salzsäure in der essigsauren Lösung noch weitere Fällung. Es ist daher wahrscheinlich, dass nach Zusatz von Essigsäure ein durch Salzsäure zerlegbares saures Salz in Lösung blieb.

Der Körper schmilzt bei 103° unzersetzt und sublimirt bei stärkerem Erhitzen. In Aether, siedendem Alkohol, kochendem Wasser ist er leicht löslich. In Alkalien, Alkalicarbonat, Ammoniak löst er sich, besonders frisch gefällt sehr leicht mit gelber Farbe, beim Ansäuern wieder unverändert ausfallend.

Für einen Körper $C_{12}H_{10}O_3$ wären seiner Bildungsweise nach folgende drei Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen:



Formel I weist kein Wasserstoffatom auf, welches durch seine Bindung an ein zwei Carbonylgruppen benachbartes Kohlenstoffatom die sauren Eigenschaften des Körpers bedingen oder erklären könnte, ist daher wohl ausgeschlossen.

Nach Formel II wäre ein solches in der Gruppe $— \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > CH —$ vorhanden. Nimmt man jedoch mit W. Wislicenus¹⁾ an, dass vor Schliessung des zweiten 5gliedrigen Ringes ein Natrium haltiger Körper mit offenen Seitenketten intermediär gebildet wird, so müsste der Bildung eines Körpers, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C Na \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, die Bildung einer Verbindung, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \cdot CHNa \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{smallmatrix} >$, vorausgehen. Da dieser Körper aus demselben Grunde wie Formel I ausgeschlossen erscheint, ist wohl auch für das Endproduct der Reaction Formel II unmöglich. Es bleibt daher nur Formel III anzunehmen.

II.

Aus den Untersuchungen von W. Wislicenus sowie aus den hier beschriebenen Versuchen geht die Neigung des Phtalsäureesters hervor, sich unter dem Einfluss von Natriumalkoholat mit Estern und Ketonen unter Austritt von 2 Mol. Alkohol zu ringförmigen Gebilden zu condensiren.

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 348.

Von anderen Dicarbonsäureestern sind bisher nach dieser Richtung hin nur sehr wenige — und zwar ausschliesslich der Fettreihe angehörige — untersucht worden. Ein analoges Verhalten zeigte keiner derselben.

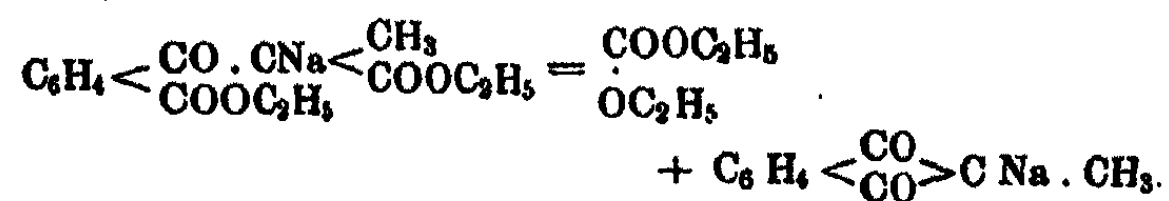
Es wäre interessant, die Untersuchung auf andere von ringförmigen Verbindungen sich herleitende Orthodicarbonsäureester auszuweiten, um zu erfahren, ob diese Art der Ringbildung eine charakteristische Eigenschaft derartiger Orthodicarbonsäureester ist und eventuell als Beweis für die Ortho-Stellung zweier Carboxyl-Gruppen gelten kann. Eine Condensation mit Ketonen wäre einer solchen mit Estern vorzuziehen, da im letzteren Falle leicht Condensation zweier gleicher Estermoleküle eintritt.

Im Phthalsäureester treten bei der Alkoholabspaltung, und das ist der Unterschied von der bei Bildung des Phloroglucintricarbonsäureesters und Succinylobernsteinsäureesters eingetretenen Ringbildung aus Fettsäureestern, stets seine zwei Carboxyl-Gruppen aus. Die 2 nöthigen Wasserstoffatome wurden in den bisher beobachteten Fällen stets von einem und demselben Kohlenstoffatom gelöst. Auf diese Weise wurde ein zweiter 5gliedriger Ring geschlossen und es entstanden Abkömmlinge des $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens.

In den Körpern, mit welchen sich der Phthalsäureester verknüpfte, war — mit einer später erwähnten Ausnahme — stets eine der negativen (CO- oder COOC_2H_5 -) Gruppe benachbarte CH_3 -Gruppe vorhanden. Nach Austritt von zwei Wasserstoffen besass dieselbe noch ein Wasserstoffatom, welches letzteres dann einen negativen Charakter erhalten und gegen Natrium vertauscht werden konnte.

Diese Voraussetzung ist aber nicht erfüllt, wenn neben der negativen Gruppe des zweiten in Reaction tretenden Körpers keine CH_3 -sondern etwa eine CH_2 -Gruppe steht. Die Reaction wird also dann nicht auf die gewöhnliche Weise verlaufen können.

Dass trotzdem bei der von W. Wislicenus¹⁾ untersuchten Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phthalsäureester und Propionsäureester Bildung eines Diketohydrindenderivates, also Ringschliessung eintrat, war die Folge einer zweiten Reaction: es spaltete sich nach Wislicenus aus dem zunächst entstandenen Körper Kohlensäureester ab.



Es fragte sich, wie die Reaction vor sich geht bei Körpern, bei denen dieser zweite Vorgang nicht eintritt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 252, 80.

Gegen eine directe Abspaltung von Alkohol hat Claisen meines Wissens bisher nur geltend gemacht, dass die Reaction oft auch in ganz verdünnt alkoholischer Lösung vor sich geht. Wie jedoch Wasser in wässriger Lösung abgespalten werden kann, so ist auch Alkoholabspaltung in alkoholischer Lösung denkbar. Wäre dies aber hier der Fall, so wäre nicht zu ersehen, warum hier nicht Ringschliessung mit den beiden Wasserstoffen einer CH_2 -Gruppe — in diesem Falle also Bildung eines nicht sauren Körpers — erfolgen sollte. Trat eine derartige Reaction nicht ein, so findet dies Verhalten durch die Claisen'sche Theorie¹⁾ seine Erklärung.

Der Bernsteinsäureester, von welchem zu dieser Untersuchung ausgegangen wurde, besitzt keine CH_3 -Gruppe, mit welcher nach obiger Voraussetzung Ringbildung eintreten könnte. Ausgeschlossen war die Abspaltung von Kohlensäureester jedoch hier auch nicht, und von der Verwendung des Diäthylketons wäre sicherer Erfolg zu erwarten gewesen. Doch führten auch die mit dem leichter zu erhaltenden Bernsteinsäureester angestellten Versuche zum Ziele. Dass die Kohlensäureester-Abspaltung nicht eintrat, ist wohl dem Umstande zu danken, dass die Ringbildung auf andere Weise ermöglicht wurde, da nämlich zwei CH_2 -Gruppen vorhanden sind, die beide durch ihre Stellung neben Carbäthoxyl-Gruppen geeignet sind, in Reaction zu treten.

1. Darstellung des Hydronaphtochinondicarbonsäureesters.

Um Bildung des Succinylobernsteinsäureesters nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde zunächst 1 Mol. Phtalsäureester der Einwirkung von 1 Mol. Natriumalkoholat in möglichst concentrirt absolut-alkoholischer Lösung ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Erwärmen auf dem Wasserbad unter dem Rückflusskühler ausgesetzt. Nach Zusatz von 1 Mol. Bernsteinsäureester wurde dann weiter erhitzt bis zur Bildung eines gelblich braunen Krystallbreis.

Wurde dieser nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure eingetragen, so schied sich ein in der Kälte erstarrendes Oel aus, dessen Hauptmenge sich leider nach Analyse und Eigenschaften als Succinylobernsteinsäureester erwies. Bei der Krystallisation bemerkte man jedoch, dass sich auch ein anderer Körper, jedoch in weit geringerer Menge gebildet hatte, dessen Krystalle weit niedriger schmolzen.

Da es nicht möglich war, diese letzteren aus der Menge des Succinylobernsteinsäureesters völlig rein zu erhalten, wurde folgendermassen verfahren:

Der ursprünglich entstandene Krystallbrei wurde, nachdem abgesaugt worden, in Wasser gelöst und diese Lösung durch Aus-

¹⁾ Diese Berichte 20, 651.

schütteln mit Aether gereinigt. Nachdem die so erhaltene, klar rothe Lösung ca. 2 Stunden auf dem Dampfbade gelinde erwärmt worden, war der gelöste Aether vertrieben und es hatte sich ein nach mehrstündigem Stehen in kaltem Wasser erstarrendes Oel ausgeschieden. Der so erhaltene dunkelgelbe krystallinische Körper (aus 66.6 g Phthalsäureester nur 4–5 g dieses unreinen Productes) wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus siedendem Methylalkohol in Gestalt rein weisser, drusenförmig zusammenstehender Nadeln vom Schmelzpunkt 63° erhalten. Da der Körper sich in heissem Methylalkohol etwas leichter löste, als der im unreinen Producte meist vorhandene Succinylobernsteinsäureester, konnte hiervon durch fractionirte Krystallisation gereinigt werden. Zur Analyse wurde 1 Tag im Vacuum-exsiccator über conc. Schwefelsäure getrocknet. Sie ergab:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_6$.

Procente: C 63.16, H 5.26,
Gef. » » 62.78, 63.00, » 5.22, 5.32.

Da dieser Körper in Alkali löslich ist, ist für ihn wohl nicht die Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{smallmatrix}$ möglich und ihm daher die Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \end{smallmatrix}$ zuzuschreiben.

Auf seinen Hydrochinoncharakter deutet die Eigenschaft seiner alkalischen Lösung, Fehling'sche Lösung schon bei gelindem Erwärmen zu reduciren.

In der berechneten Menge Normalnatronlauge löst er sich mit rother Farbe. Nach längerem Stehen wird diese Lösung missfarben und scheidet schliesslich unveränderten Ester aus. Er verhält sich also gegen Alkalien ebenso wie Succinylobernsteinsäureester, mit welchem er ja die Gruppe $CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5$ gemeinsam hat, sodass diese Uebereinstimmung die oben angenommene Constitution noch wahrscheinlicher macht. Die freie Säure erhielt ich so nicht. In Natriumcarbonat löst er sich nur wenig. In Aether, Schwefelkohlenstoff, siedendem Alkohol ist er leicht löslich, in kaltem Alkohol etwas. In der alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid grünliche Färbung hervor.

2. Darstellung eines Körpers, $C_{12}H_8O_6$.

Als ich statt 1 Mol. Natriumalkoholat hiervon die doppelte Menge zur Condensation verwandte, erhielt ich bei sonst gleichem Verlaufe der Reaction — es wurde diesmal die wässrige Lösung des entstandenen Natriumproductes durch Filtriren von Verunreinigungen befreit und dann ohne mit Aether auszuschütteln einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen — einen krystallinischen

Niederschlag, welcher nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Methylalkohol weisse, rhombische Blättchen bildete, die bei 120° schmolzen und deren Analysen wunderbarer Weise auf die zum oben beschriebenen Ester gehörige Dicarbonsäure stimmten:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8O_6$.

Procente: C 58.07, H 3.23.
Gef. » » 57.86, 57.72, » 3.58, 3.61.

Trotzdem ist man doch nicht berechtigt anzunehmen, dass wirklich die Hydronaphtochinondicarbonsäure vorgelegen hat.

Selbst wenn man das Ausfallen aus alkalischer Lösung beim Stehen durch Anhydridbildung und das Uebereinstimmen der Analyse mit der procentualen Zusammensetzung der Säure durch die Annahme von 1 Mol. Krystallwasser erklären wollte, bliebe doch die Eigenschaft unaufgeklärt, dass sich der Körper leicht in Alkalien, Alkalicarbonat und Ammoniak löst, dass aber durch Säuren aus dieser Lösung ein Körper gefällt wird, dessen Schmelzpunkt über 100° liegt, der also mit dem ersten Körper nicht identisch ist.

Da nur eine geringe Menge dieses Productes entstanden war und, trotzdem ich nach Möglichkeit alle Bedingungen denen gleich machte, unter welchen es das erste Mal entstanden war, eine zweite Darstellung nicht gelang, musste ich leider darauf verzichten die Constitution dieses Körpers und seines Zersetzungsproductes aufzuklären.

25. L. Claisen: Bemerkung über die Isomerieen bei den 1.3-Triketonen und den Oxymethylenverbindungen.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

Vor Kurzem habe ich mitgetheilt ¹⁾, dass das Dibenzoylaceton (Acetyldibenzoylmethan), $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$ in zwei isomeren Formen auftritt, welche sich durch ihr Verhalten scharf von einander unterscheiden; die eine ist leicht löslich in Alkalicarbonaten und wird in alkoholischer Lösung von Eisenchlorid tiefdunkelroth gefärbt, während die andere von kohlensauren Alkalien nicht gelöst wird und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt; beide Formen können leicht in

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 184. In den Referaten dieser Berichte ist meine Abhandlung irrthümlich als solche von Nef aufgeführt.

einander übergeführt werden ¹⁾. Nef ²⁾, welcher denselben Gegenstand untersuchte und fast gleichzeitig mit mir darüber berichtete, hat den Sachverhalt nicht richtig erkannt, was um so mehr zu verwundern ist, als die ihm vorliegende, unter meiner Leitung ausgeführte Arbeit von A. Smith ³⁾ und eigene Beobachtungen (z. B. diejenige über das Ausbleiben der Eisenchloridreaction) ihn auf die hier statthabenden ungewöhnlichen Verhältnisse hätten aufmerksam machen können; die eine bei 101 — 102° schmelzende Modification hat er übersehen und die andere höher schmelzende hat er wohl nur in unreinem Zustande in Händen gehabt, da er ihr Eigenschaften (z. B. Löslichkeit in Natriumcarbonat) zuschreibt, welche thatsächlich der ersten Modification zukommen. Im Interesse der Sache möchte ich wünschen, dass Nef an der Hand meiner Abhandlung seine Versuche wiederholt und seine Angaben richtig stellt, damit von diesem Gebiete, das der Schwierigkeiten ohnedies genug bietet, alle Unklarheit ferngehalten wird.

Das Auftreten des vorerwähnten Triketons in zwei isomeren Formen hatte ich in meiner Abhandlung in Verbindung gebracht mit den eigenthümlichen Isomerieverhältnissen, welche theils von Wislicenus jr. ⁴⁾ und theils von mir ⁵⁾ bei den Oxymethylenverbindungen beobachtet worden sind. Die kurze Beschreibung, welche Wislicenus von den beiden Modificationen des »Formylphenylessigäthers« entwirft, genügt, um erkennen zu lassen, dass es sich dabei um eine Isomerie genau derselben Art handelt wie bei den beiden Dibenzoylacetonen; so zweifle ich nicht, dass Wislicenus den festen Formylphenylessigäther durch Lösen in alkoholischem Natriumäthylat leicht in den flüssigen wird umwandeln können. Bezüglich der Ursache der Isomerie bei den Oxymethylenverbindungen habe ich nun früher die Ansicht geäußert, es möchten hier stereochemische Verschiedenheiten ähnlicher Art wie bei den Oximen im Spiel sein; die beiden isomeren Modificationen des Formylphenylessigäthers z. B. möchten die beiden Configurationen



darstellen. Die erheblichen chemischen Verschiedenheiten sind mit dieser Ansicht wohl zu vereinbaren; die der ersten Configuration ent-

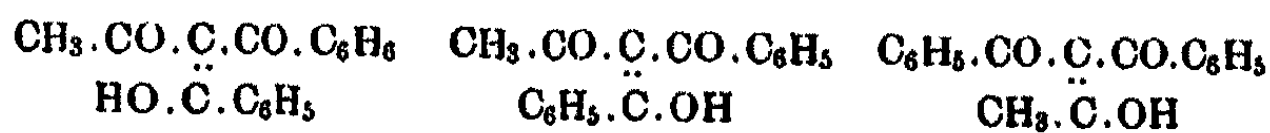
¹⁾ Bezüglich der Umwandlung des gewöhnlichen Dibenzoylacetons in Isodibenzoylacetone muss es in der vorerwähnten Abhandlung S. 193, Zeile 19 von oben heissen statt »in wenig heissem Alkohol«, »in verdünntem heissem Alkohol«; aus absolutem Alkohol krystallisirt das Dibenzoylacetone grossentheils unverändert wieder aus.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 64.

³⁾ A. Smith, Inauguraldissertation München 1889.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 2933. ⁵⁾ Ebendasselbst 25, 1785.

sprechende Verbindung könnte in Folge der benachbarten Stellung von Hydroxyl und Carboxäthyl wesentlich andere, z. B. viel stärker saure Eigenschaften besitzen als die zweite, bei welcher das Hydroxyl dem nur schwach negativen Phenyl benachbart ist. Aber schon in ihrer Anwendung auf das Dibenzoylaceton lässt diese Theorie einigermaßen im Stiche; denn wenn auch hier — bei Zugrundelegung der hydroxylhaltigen Formel — 3 Configurationen möglich sind



so ist doch, da ja in allen 3 Fällen die Hydroxylgruppe einem Säureradical benachbart ist, die constitutive Verschiedenheit eine so geringfügige, dass sie zur Erklärung des grundverschiedenen chemischen Verhaltens der beiden Modificationen kaum ausreicht.

Klarheit hierüber hat erst eine erneute Untersuchung des von v. Baeyer und Perkin jr.¹⁾ zuerst dargestellten Tribenzoylmethans, $\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$, gebracht, bezüglich dessen ich schon bei einer früheren Gelegenheit²⁾ geäußert habe, »dass es, wenn überhaupt, nur noch schwach saure Eigenschaften zu besitzen scheint«. An diesem Satz sowie an dem vorhergehenden Passus hat Nef³⁾ ganz besonderen Anstoss genommen und schreibt ihm den Hauptantheil an der »Verwirrung« zu, welche ich nach seiner Ansicht auf diesem Gebiete angerichtet habe. Offenbar scheint ihm dieser Satz unvereinbar mit der Beobachtung der oben genannten Forscher, dass das Tribenzoylmethan sich in alkoholischem Kali auflöst und zwar unzweifelhaft unter Salzbildung, indem es durch Wasserzusatz nicht mehr gefällt wird. Diese Thatsache ist, wie ich kaum beizufügen brauche, vollkommen richtig; andererseits aber hätte Nef sich wohl denken können, dass ich zwei so ausgezeichneten Beobachtern gegenüber den obigen, scheinbar widersprechenden Ausspruch nicht gewagt haben würde, wenn nicht damals schon einige Versuche mir Zweifel daran erweckt hätten, ob das Tribenzoylmethan, trotz seiner Löslichkeit in alkoholischem Kali, an sich eine Substanz von saurem Charakter ist. Bei der Leichtlöslichkeit der Diketone in wässrigen Alkalien fand ich es auffallend, dass v. Baeyer und Perkin sich zur Lösung des alkoholischen Kalis bedient hatten; ich wiederholte den Versuch mit wässrigem Alkali und fand, dass dieses bei genügender Verdünnung in der Kälte das Triketon nicht auflöst; mit concentrirterem Kali fand allerdings eine allmähliche Auflösung statt, die mir aber schon damals, eben wegen ihres langsamen Verlaufes; mehr wie eine Umwandlung als wie eine directe Salzbil-

¹⁾ Diese Berichte 16, 2135; Journ. Chem. Soc. 47, 253.

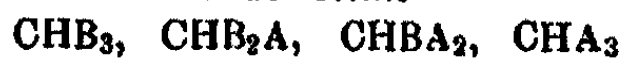
²⁾ Diese Berichte 21, 1153. ³⁾ Ann. d. Chem. 277, 65.

ung erschien. Nachdem sich dann später gezeigt, dass die neutrale Modification des Dibenzoylacetons durch alkoholisches Natriumäthylat glatt und schon bei 0° in das Natriumsalz der aciden Form verwandelt wird, hielt ich es für denkbar, dass eine solche Umwandlung auch bei der Behandlung des Tribenzoylmethans mit alkoholischem Alkali stattfindet. Ein Versuch, den Hr. Stud. Falk auf meine Veranlassung ausführte, hat diese Ansicht bestätigt. Tribenzoylmethan wurde bei 0° mit der berechneten Menge von alkoholischem Natriumäthylat zusammengebracht, wobei der Körper sich nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit auflöste. Als dann wurde, nach Verdünnen mit Wasser und wiederum unter Eiskühlung, Kohlensäure eingeleitet und so ein krystallinischer Niederschlag erhalten, der ganz andere Eigenschaften als das Ausgangsproduct besass; unter Anderem löste er sich — auch in trockenem Zustande — leicht in wässrigem Natriumcarbonat und wurde in Acetonlösung durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Durch Erwärmen mit Alkohol konnte er leicht in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt werden.

Ziemlich die einzige Annahme, die man in diesem Falle machen kann, ist die, dass in den beiden Modificationen die zwei tautomeren Formen

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$ und $C_6H_5 \cdot COH : C(CO \cdot C_6H_5)_2$ vorliegen; in gleicher Weise würde dann auch die Isomerie der beiden Dibenzoylacetone und der beiden Formylphenylessigäther zu erklären sein. Der Ausspruch Nef's, dass die Begriffe Desmotropie und Tautomerie nur einer nicht exacten Kenntniss der Vorgänge ihren Ursprung verdanken, scheint mir danach doch einer modificirten Fassung bedürftig zu sein.

Die acide Form des Tribenzoylmethans ist sehr wenig beständig; beim Acetyldibenzoylmethan sind beide Modificationen von annähernd gleicher Beständigkeit; beim Diacetylmouobenzoylmethan und Triacetylmethan habe ich überhaupt nur die acide Modification erhalten können. Demnach nimmt in der Reihe



(B = Benzoyl, A = Acetyl) die Neigung zur Bildung der aciden Form um so mehr zu, je mehr Benzoylgruppen durch das negativere Acetyl ersetzt sind. Unter der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dass die neutrale Modification das eigentliche Triketon, die andere das hydroxylhaltige Tautomere ist, wäre damit ein weiterer Beweis für die Richtigkeit des früher von mir verfochtenen Satzes geliefert, dass bei den diacylirten und triacylirten Methanen die Neigung zur Umlagerung in die hydroxylirte Form um so mehr sich geltend macht, je negativer die mit dem Kohlenstoff verbundenen Acylreste sind.

Nef wird mir nun auch wohl zugeben, dass alle Schlüsse, welche er betreffs der Constitution des freien Acetessigäthers aus den Um-

setzungen des Natracetessigäthers herleitet, keine Beweiskraft besitzen. Denn angesichts der Leichtigkeit, mit welcher das neutrale Tribenzoylmethan durch Natriumäthylat in das Natriumsalz der aciden Form verwandelt wird, ist durchaus keine Garantie geboten, dass bei dem Uebergang des Acetessigäthers in den Natracetessigäther nicht etwas Aehnliches stattfindet. Im Gegentheil kann nunmehr die aus meinem Schema der Acetessigätherbildung sich ergebende Formel des Natracetessigäthers, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, sehr wohl und ungenötigt mit der jetzt ziemlich allgemein anerkannten Ketonformel des freien Aethers vereinbart werden.

26. Ferd. Tiemann: Ueber Isozuckersäure.

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. December.)

Die im Titel genannte Verbindung ist von mir wiederholt¹⁾ zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. Die Isozuckersäure bildet sich bei der Oxydation des Glucosamins, welches seinerseits beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Essigsäure das Phenylsazon der *d*-Glucose liefert. Die Isozuckersäure geht bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure in normale Adipinsäure über, und der Isozuckersäurediäthylester giebt bei der unter geeigneten Bedingungen erfolgenden Einwirkung von Chloracetyl bzw. Essigsäureanhydrid ein Tetracetylderivat. Die erwähnten Umwandlungen haben mich veranlasst, die Isozuckersäure als eine Tetroxyadipinsäure anzusprechen. Diese Auffassung wurde durch die Analyse der Isozuckersäure und zahlreicher Abkömmlinge derselben gestützt, und der glatte Uebergang dieser Säure in Dehydroschleimsäure und Brenzschleimsäure, welcher ebenso leicht, wenn nicht leichter, wie die Umwandlung der Zuckersäure und Schleimsäure in Carboxylderivate des Furfurans erfolgt, steht damit ebenfalls im Einklang. Dagegen verhält sich die Isozuckersäure insofern völlig verschieden von den gut erforschten Tetroxyadipinsäuren, als sie weder eine einfache Lactonsäure noch ein Doppellacton bildet.

Das Lacton der Zuckersäure geht, wie E. Fischer und O. Piloty²⁾ dargethan haben, unter der Einwirkung nascenten Wasserstoffs zuerst in Glucuronsäure und sodann in *d*-Gulonsäure über. E. Fischer und J. Hertz³⁾ haben nachgewiesen, dass bei der Re-

¹⁾ Diese Berichte 17, 246; 19, 1257. ²⁾ Diese Berichte 24, 521.

³⁾ Diese Berichte 25, 1247.

duction sowohl des Lactons als auch des Diäthylesters der Schleimsäure *l*-Galactonsäure entsteht.

E. Fischer¹⁾ hat ferner constatirt, dass die Schleimsäure, ebenso wie viele Monocarbonsäuren der Zuckergruppe, bei dem Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 140° theilweise in eine stereoisomere Säure (Alloschleimsäure) umgewandelt wird.

Hr. E. Fischer hat die Güte gehabt, die Reductions- und Umlagerungsversuche auch auf die Isozuckersäure auszudehnen, wofür ich ihm zu besonderem Danke verpflichtet bin. Auffallender Weise hat diese Säure aber allen Versuchen, sie zu reduciren und umzulagern, bislang Widerstand geleistet.

Der geschilderte Sachverhalt hat mich veranlasst, die Isozuckersäure einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen, welche, ausgehend von einer sorgfältigen Controlle der früheren Beobachtungen, darauf abzielt, diese zu vertiefen und zu ergänzen, sowie etwaige Irrthümer zu berichtigen, um auf diesem Wege, wenn möglich, Aufschluss über die Ursachen des erwähnten, eigenartigen Verhaltens der betreffenden Säure zu erlangen.

Darstellung krystallisirender organischer Calciumsalze aus salzsaurem Glucosamin.

Das als Ausgangsmaterial dienende salzsaure Glucosamin enthält gewöhnlich Gyps. Es kann davon durch Auflösen in verdünntem Alkohol (3.5 Th. Alkohol auf 1 Th. Wasser), welcher Calciumsulfat nicht aufnimmt, befreit werden. Die Oxydation des Glucosamins zu Isozuckersäure geschieht mittels Salpetersäure. Die früheren Vorschriften werden zweckmässig durch die folgende ersetzt:

Man löst 30 g Glucosaminchlorhydrat in 82 ccm Salpetersäure von 1.2 Volumgewicht und erhitzt auf dem Wasserbade bis zum Auftreten der rothen Dämpfe, lässt die stürmische Entwicklung der niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs vorübergehen und dampft nach Zusatz von noch 40 ccm Salpetersäure unter stetem Umrühren bis zur Syrupsconsistenz ein. Nach der soeben gegebenen Vorschrift kommt mehr Salpetersäure als früher zur Anwendung, was die Bildung etwas grösserer Mengen von Oxalsäure zur Folge hat. Die stärkere Oxydation ist gleichwohl zweckmässig, weil sich aus dem dabei resultirenden Syrup leichter krystallisirende organische Calciumsalze gewinnen lassen. Grössere Mengen als 30 g Glucosaminchlorhydrat auf einmal zu oxydiren, ist nicht praktisch, weil es in einem solchen Falle nur schwierig gelingt, den Process gleichartig verlaufen zu lassen. Der erhaltene Syrup wird in 500 ccm Wasser gelöst. Die verdünnte saure Lösung habe ich früher durch Kochen mit Calcium-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2136.

carbonat neutralisirt, wobei eine tiefbraune, durch Thierkohle nur schwierig zu entfärbende Flüssigkeit erhalten wird. Dieser Uebelstand tritt weniger auf, wenn man die saure Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Calciumhydrat sättigt, filtrirt und aus dem Filtrat durch Kohlensäure bei Siedetemperatur das überschüssige Calcium entfernt. Die so gewonnene Calciumsalzlösung lässt sich durch Thierkohle unschwer entfärben und liefert, eine richtige Leitung des Processes vorausgesetzt, reichliche Krystallisationen organischer Calciumsalze. Wenn man die davon abgesaugte Mutterlauge stark mit Wasser verdünnt, längere Zeit mit Thierkohle kocht und von Neuem eindampft, so gelingt es in der Regel, weitere Krystallisationen des Calciumsalzes zu gewinnen.

Bei normal verlaufenden Operationen betragen die Ausbeuten etwa 33 pCt. vom Gewicht des angewandten salzsauren Glucosamins. Höher haben sie sich bislang nicht steigern lassen. Wohl aber enthalten die letzten, nicht mehr krystallisirenden Mutterlaugen noch reichliche Mengen gelöster und durch Alkohol fällbarer, organischer Calciumverbindungen, deren Erforschung weiteren Versuchen vorbehalten bleibt.

Darstellung von in Wasser löslichen, krystallisirenden, organischen Calciumsalzen aus Chitin.

Bei der Darstellung der beschriebenen organischen Calciumsalze braucht man nicht von salzsaurem Glucosamin auszugehen, sondern kann dieselben auch direct aus Chitin, d. h. aus den mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogenen, mit Wasser ausgewaschenen und darauf getrockneten Hummerschalen bereiten.

Zu dem Ende werden die möglichst zerkleinerten, präparirten Hummerschalen in Salpetersäure von 1.2 Volumgewicht gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis rothe Dämpfe sich entwickeln und im Uebrigen ebenso wie die Auflösung von salzsaurem Glucosamin in Salpetersäure behandelt. Ein Zusatz von etwas Salzsäure beschleunigt die Oxydation. Bei der directen Verarbeitung von Chitin tritt der eigenthümliche Caramelgeruch nicht auf, welchen die aus salzsaurem Glucosamin gewonnenen, sauren Syrupe immer zeigen.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen organischen Calciumsalze haben gleiche Eigenschaften; sie bilden weisse, deutlich krystallinische Pulver, welche, einmal ausgeschieden, sich in Wasser nur schwierig wieder lösen, aber im hohen Grade die Eigenschaft besitzen, übersättigte Lösungen zu bilden.

Wenn man die durch Umkrystallisiren und sorgfältiges Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigten Calciumsalze bei einer 100° etwas

übersteigenden Temperatur trocknet und danach analysirt, so werden in der Regel Zahlen erhalten, welche mit den früher¹⁾ angegebenen und auf die Formel eines secundären tetroxyadipinsäuren Calciums berechneten Werthen entweder übereinstimmen oder davon nur unerheblich abweichen.

Die häufige Wiederholung dieser Bestimmungen — es sind die von mindestens 40, immer unter etwas abweichenden Bedingungen ausgeführten Operationen herstammenden Calciumsalze gesondert analysirt worden — zeigte gleichwohl, dass die früher über das direct dargestellte Calciumsalz mitgetheilten analytischen Ergebnisse nicht verlässige sind. Es wurde daher verdoppelte Sorgfalt auf das Umkrystallisiren der Calciumsalze verwendet. Dadurch gelang es schliesslich, bei dem langsamen Abkühlen der Lösungen wohlausgebildete Nadeln zu erhalten; aber auch diese gaben bei der Analyse Zahlen, welche untereinander nicht völlig übereinstimmten und zum Theil erheblich von den aus der Formel eines secundären tetroxyadipinsäuren Calciums abgeleiteten Werthen abwichen.

Es erhellt dies aus der folgenden Zusammenstellung, bei welcher ich mich auf die Anführung der Calciumbestimmungen beschränke, um diese Mittheilung mit analytischem Material nicht zu überlasten.

Analyse: Ber. für $\text{CaC}_6\text{H}_8\text{O}_8$. Proc. Ca 16.13.

Nach dem Trocknen bis zu 130° :

Gef. Proc.: Ca 15.75, 15.70, 14.88, 14.74, 14.36, 15.10, 14.95,
» 14.99, 14.78, 15.36, 15.03, 14.93, 15.13.

Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich, dass das in Wasser lösliche, krystallisirte, organische Calciumsalz, welches auf die angegebene Weise aus den sauren, bei der Oxydation von Chitin oder salzsaurem Glucosamin mit Salpetersäure entstehenden Syrupen direct dargestellt worden ist, nicht länger als eine völlig einheitliche chemische Verbindung angesprochen werden darf.

Darstellung von Isozuckersäure aus den vorstehend beschriebenen Calciumsalzen.

Die Verarbeitung der Calciumsalze auf organische Säuren geschah zuerst in der Weise, dass davon eine grössere Portion, nachdem man sie gepulvert, innig gemischt und sodann ihren Calciumgehalt ermittelt hatte, in Wasser gelöst und behufs Ausfällung des Calciums mit der genau äquivalenten Menge Oxalsäure versetzt wurde. Es wird dadurch eine starke Säure in Freiheit gesetzt, welche, wie die controllirende Untersuchung ergeben hat, im Stande ist, selbst in starker Verdünnung kleine Mengen von Calciumoxalat in Auflösung zu halten. Diese fallen erst aus, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, und sind durch Behandlung mit Essigsäure sowie durch die beim

¹⁾ Diese Berichte 17, 247.

Glühen ohne Schwärzung erfolgende Umwandlung in Calciumcarbonat charakterisirt worden. Die auf die angegebene Weise bereitete, von dem Kalkniederschlage abfiltrirte Lösung enthält demnach ausser den aus den Calciumsalzen in Freiheit gesetzten organischen Säuren Oxalsäure und Spuren von Calcium.

Wenn man diesen Umstand nicht beachtet, so erhält man beim Eindampfen der Lösung Krystalle, welche erst bei dem Verglühen grösserer Mengen derselben einen wahrnehmbaren, glühbeständigen Rückstand hinterlassen und bei der Analyse, wie früher¹⁾ gefunden worden ist, mit der Formel einer Tetroxyadipinsäure nahezu übereinstimmende Werthe ergeben. Anders aber gestalten sich die Verhältnisse, wenn man den neuerdings aufgefundenen Verunreinigungen der Lösung Rechnung trägt, bezw. den dadurch veranlassten Uebelständen in geeigneter Weise begegnet. Dazu hat sich der folgende Weg als zweckmässig erwiesen:

Die Lösung der mehrfach erwähnten Calciumsalze wird 15 Minuten lang mit einer zur Zersetzung nicht völlig genügenden Menge Oxalsäure gekocht, filtrirt und bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Man nimmt den Syrup in wenig Wasser auf, fügt das vierfache Volum Alkohol und einige Tropfen Oxalsäurelösung hinzu und erhält die Temperatur der Flüssigkeit auf dem Wasserbade einige Zeit auf 60–70°, bis das ausgeschiedene Calciumoxalat sich abgesetzt hat. Dann filtrirt man, verjagt nach Zusatz einer grösseren Menge Wassers den Alkohol auf dem Wasserbade und dampft schliesslich zur Krystallisation ein, die man in einem mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Exsiccator zu Ende gehen lässt. Sollten die gewonnenen Krystalle noch eine Spur Calcium enthalten, so muss das soeben beschriebene Verfahren wiederholt werden, da solche Krystalle, ganz abgesehen von dem durch die vorhandene Verunreinigung mit Calciumsalz bei der Analyse bedingten Fehler, hartnäckig Wasser zurückhalten.

Die Zusammensetzung der nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Krystalle, welche im reinen Zustande bei 185°, aber einige Grade niedriger schmelzen, wenn kleine Mengen von Oxalsäure darin noch zugegen sind, entspricht der Formel $C_6H_8O_7$.

Analysen: Ber. Procente:	C 37.50.	H 4.17.
Gef.	37.70, 37.53, 37.65,	4.70, 4.15, 4.78,
»	» 37.53, 37.65, 37.44,	» 4.45, 4.69, 4.35,
»	» 37.06, 37.37.	» 4.58, 5.10.

Die beschriebenen Krystalle zeigen alle Eigenschaften, welche früher von der krystallisirten Isozuckersäure angegeben worden sind. Diese enthält mithin im krystallisirten Zustande unzweifelhaft ein

¹⁾ Diese Berichte 17, 248.

Molekül Wasser weniger, als ich früher aus den Ergebnissen der Analyse noch nicht völlig reiner Präparate irrthümlich gefolgert hatte.

Die krystallisirte Isozuckersäure ist daher nicht eine Tetroxyadipinsäure, sondern als eine aus einer Tetroxyadipinsäure durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entstandene Verbindung aufzufassen. Ich will die hypothetische Tetroxyadipinsäure, welche der Isozuckersäure entspricht, im Folgenden als Norisozuckersäure bezeichnen.

Es ist bekannt, dass die der Zuckersäure entsprechende Lactonsäure erst neuerdings¹⁾ aufgefunden worden und dass es E. Fischer²⁾ vorbehalten gewesen ist, die seit längerer Zeit bekannte, von der Schleimsäure sich ableitende Lactonsäure (Paraschleimsäure) als solche zu charakterisiren. Der Gedanke liegt daher nahe, die krystallisirte Isozuckersäure als die mit der Norisozuckersäure correspondirende Lactonsäure anzusprechen. Allein diese Auffassung ist unzulässig, weil eine bei niedriger Temperatur bereitete Lösung der Isozuckersäure auf 1 Mol. derselben zur Neutralisation genau 2 Mol. Alkalihydrat bedarf und mithin die fertig gebildete zweibasische Säure enthalten muss.

Die folgende Ueberlegung führt zu einer anderen Auffassung von der Constitution der krystallisirten Isozuckersäure.

Das Glucosamin lässt sich in das Phenylosazon der *d*-Glucose umwandeln und ist daher das Ammoniakderivat eines Zuckers. Bei dieser Umwandlung finden unzweifelhaft stereochemische Verschiebungen statt, da es bislang auf keine Weise gelungen ist, aus dem Glucosamin andere, einfacher zusammengesetzte Abkömmlinge der *d*-Glucose zu erhalten. Der unter der Einwirkung von salpetriger Säure aus dem Glucosamin entstehende Zucker, die Chitose, geht bei der Oxydation mit Bromwasser in die Chitonsäure über, für welche sich (siehe die folgende Mittheilung) aus der Analyse ihres Calciumsalzes die Formel einer einbasischen Säure der Zuckergruppe $C_6H_{12}O_7$ ableitet. Die Chitonsäure sollte bei der Oxydation Norisozuckersäure liefern. Thatsächlich wird dabei aber Isozuckersäure erhalten. Die zunächst gebildete Norisozuckersäure muss demnach mit grosser Leichtigkeit Wasser abspalten und in Isozuckersäure übergehen. Diese Abspaltung kann nicht, wie bei der Bildung von Lactonsäuren aus Zuckersäure und Schleimsäure, zwischen einem alkoholischen Hydroxyl und einer Carboxylgruppe eintreten, sondern muss zwischen zwei alkoholischen Hydroxylgruppen erfolgen, denn die krystallisirte Isozuckersäure ist eine fertig gebildete zweibasische Säure. Die Isozuckersäure wird bei dem Erhitzen für sich allein, bzw. in einem Strome trockener Salzsäure fast ohne jede Verkohlung in Brenzschleimsäure bzw. Dehydroschleimsäure, d. h. Carboxylderivate des Furfurans umgewandelt. Es ist nicht

¹⁾ Tollens und Johst, Ann. d. Chem. 245, 1.

²⁾ Diese Berichte 24, 2141.

wahrscheinlich, dass das in der Isozuckersäure bereits vorhandene, ätherartig gebundene Sauerstoffatom sich bei diesen Uebergängen verschiebt. Für die krystallisirte Isozuckersäure ergibt sich aus dieser



Betrachtung die Formel: $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

O

Meines Wissens ist in dieser Verbindung zum ersten Male ein Zwischenglied bei der Umwandlung von Tetroxyadipinsäuren in Dehydroschleimsäure gefasst. Es muss davon mehrere stereochemische Configurationen geben, da die obige Formel noch die gleiche Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome wie Tetroxyadipinsäure enthält.

Die vorstehende Auffassung der Isozuckersäure erörtere ich in dieser Mittheilung nicht zum ersten Male; ich habe auf dieselbe bereits früher¹⁾ aufmerksam gemacht. Damals habe ich sie nicht verfolgt, weil sie durch die Gesammtheit der bis zum Jahre 1886 ermittelten Thatsachen noch nicht ausreichend gestützt wurde.

Ueber die Zusammensetzung der krystallisirten Isozuckersäure können Zweifel nicht mehr obwalten, und für ihre Auffassung als ein Dihydroxyderivat einer tetrahydrirten Furfuran- α - α' -dicarbonsäure lassen sich, wie ersichtlich, die gewichtigsten Gründe anführen. Ist es aber auch berechtigt, alle aus der Isozuckersäure erhältlichen Salze, Aether, Amide u. s. f. als ihre directen Derivate aufzufassen, oder hat man diese Verbindungen theilweise oder ganz als Abkömmlinge der um 1 Mol. Wasser reicheren Norisozuckersäure anzusprechen?

Es giebt unzweifelhaft directe Derivate der nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3(\text{CO}_2\text{H})_2$ zusammengesetzten zweibasischen Isozuckersäure, welche als solche durch die Analyse charakterisirt worden sind. Hierher gehören:

1. das früher²⁾ unter dem Namen Esoanhydrid des Isozuckersäurediamids beschriebene, bei 226° schmelzende Isozuckersäurediamid, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$, welches bei Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf den weiter unten besprochenen Diäthylester der Norisozuckersäure entsteht und bei der im Kohlensäurestrom vorgenommenen trockenen Destillation ziemlich glatt in Brenzschleimsäureamid³⁾ übergeht;

2. das bei der directen Einwirkung von Anilin auf den Diäthylester der Norisozuckersäure entstehende, dem obigen Diamid früher⁴⁾ analog bezeichnete, bei 231° schmelzende Isozuckersäuredianilid, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3(\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$;

3. der später beschriebene, wasserfreie, bei 101° schmelzende Isozuckersäurediäthylester, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$;

¹⁾ Diese Berichte 19, 1267.

²⁾ Diese Berichte 19, 1264.

³⁾ Diese Berichte 19, 1277.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 1265.

4. die ebenfalls später abgehandelte, bei 174° schmelzende, wasserfreie Diacetylisozuckersäure, $C_8H_4O(OCOCH_3)_2(CO_2H)_2$, und

5. das weiter unten abgehandelte wasserfreie, isozuckersaure Blei.

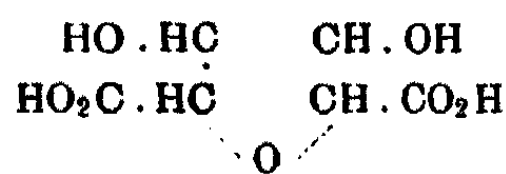
Die grosse Mehrzahl der aus Isozuckersäure, bezw. den beschriebenen organischen Calciumsalzen dargestellten Verbindungen enthält aber mindestens 1 Mol. Wasser mehr als den von der Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$, für dieselben abgeleiteten Formeln entspricht. Als directe Derivate der Norisozuckersäure erscheinen:

1. die hierunter als Norisozuckersäurediäthylester abgehandelte, früher als Isozuckersäurediäthylester bezeichnete, bei 73° schmelzende Substanz.

2. das Tetracetylderivat derselben und

3. die weiter unten beschriebene Diacetylisozuckersäure.

Diese Verbindungen gehen allerdings mit grosser Leichtigkeit, die erste und dritte unter Austritt von Wasser, die zweite unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid, in Abkömmlinge der Isozuckersäure über. Die Frage drängt sich daher auf, ob man den bei 73° schmelzenden Norisozuckersäurediäthylester und die Diacetylisozuckersäure nicht einfach als krystallwasserhaltige Derivate der Isozuckersäure und den Tetracetylisozuckersäurediäthylester nicht als eine lose Molecularverbindung von Diacetylisozuckersäurediäthylester und Essigsäureanhydrid aufzufassen hat. Diese Frage ist um so berechtigter, als es a priori unwahrscheinlich ist, dass die Isozuckersäure, ein Dihydroxyderivat der Tetrahydrofurfuran- α - α' -dicarbonsäure, von der Formel:



unter Aufnahme von Wasser leicht in eine Tetroxyadipinsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, übergeht. Andererseits darf man aber nicht vergessen, dass anderweiilige Dihydroxyderivate des Tetrahydrofurfurans noch nicht bekannt sind, ein einigermaassen zuverlässiger Analogieschluss bezüglich der Wasseraufnahmefähigkeit der Isozuckersäure daher nicht gezogen werden kann, dass man bei der Oxydation von Chitonsäure die Bildung zunächst von Norisozuckersäure, d. h. einer Tetroxyadipinsäure anzunehmen hat, und dass eine Tetroxyadipinsäure, welche bereits beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung unter Wasserabspaltung in ein Dihydroxyderivat einer Tetrahydrofurfuran- α - α' -dicarbonsäure übergeht, aus diesem unter dem Wasser zuführenden Einfluss chemischer Agentien voraussichtlich ebenso leicht zurückgebildet wird.

Die Untersuchung der Tetroxyadipinsäuren ist in den letzten Jahren so weit gefördert, dass für die der Isozuckersäure entsprechende

Tetroxyadipinsäure und ihre optische Antipode nur noch zwei Configurationsformeln in Frage kommen können (siehe die bezüglichen Veröffentlichungen von E. Fischer).

Die Gesamtheit der bislang gemachten bezüglichen Beobachtungen bestimmt mich, alle wasserhaltigen, aus der Isozuckersäure dargestellten Verbindungen so lange von der Norisozuckersäure abzuleiten und demgemäss zu bezeichnen, als nicht nachgewiesen ist, dass die betreffenden Configurationsformeln Tetroxyadipinsäuren zukommen, welche sich völlig verschieden verhalten.

Mit dieser Auffassung steht auch der folgende Sachverhalt im Einklang:

Wenn man bei der Darstellung ein und desselben Salzes aus der Isozuckersäure verschiedene Bedingungen innehält, so erhält man des Oefteren Producte, welche sich in ihren Eigenschaften (Löslichkeit, Krystallform u. s. f.) und in ihrer Zusammensetzung wesentlich von einander unterscheiden. Diese häufig beobachtete Thatsache, welche zu vielen Schwierigkeiten bei der Untersuchung der Isozuckersäure Veranlassung gegeben hat, ist leicht zu verstehen, wenn in den verarbeiteten Lösungen isozuckersaure und norisozuckersaure Salze nebeneinander vorkommen, die leicht in einander übergehen.

Wenn man die, durch Zersetzung des isozuckersauren bzw. norisozuckersauren Calciums mit Oxalsäure erhaltene und auf die angegebene Weise von Calciumverbindungen befreite, saure Lösung eindampft und alsdann *in vacuo* stehen lässt, so erfolgt die Krystallisation der Isozuckersäure äusserst langsam, und es sind immer mehrere Tage erforderlich, um davon grössere Mengen zu gewinnen. Die Krystalle sind in allen Fällen von einem sauren Syrup zu befreien, welcher oft erst nach Monaten vollständig zu Isozuckersäure erstarrt. Einmal ausgeschiedene, feste Isozuckersäure lässt sich dagegen aus kleinen Mengen Wassers bei kurzem Erhitzen ohne Schwierigkeit umkrystallisiren. Wenn man sie dagegen lange Zeit mit Wasser kocht, so begegnet man bei dem Auskrystallisiren denselben Schwierigkeiten, wie bei der Verarbeitung der aus dem Calciumsalze dargestellten Lösung. Auch aus diesem Verhalten darf man, wie ich glaube, folgern, dass in den betreffenden Lösungen neben Isozuckersäure Norisozuckersäure enthalten ist, welche als solche nicht krystallisirt, sich aber während des Eindampfens und bei langem Stehen der Lösungen, ähnlich wie Zuckersäure in Zuckerlactonsäure oder Schleimsäure in Schleimlactonsäure, in die gut krystallisirende Isozuckersäure verwandelt.

Will man die Bedingungen kennzeichnen, unter denen einerseits die Derivate der Norisozuckersäure und andererseits die Abkömmlinge der Isozuckersäure entstehen, so darf man sie in der Beschreibung nicht trennen, weil nur in diesem Falle der leichte Uebergang der

einen in die anderen und die Grenzen, innerhalb welcher sie existenzfähig sind, klar hervortreten.

Ester und Acetylderivate der Norisozuckersäure und Isozuckersäure.

Norisozuckersäurediäthylester, $C_4H_8O_4(CO_2C_2H_5)_2$, wird auf die früher beschriebene Weise¹⁾ durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf in Alkohol suspendirtes, norisozuckersaures Calcium dargestellt. Die neuerdings angestellten Versuche haben gezeigt, dass man bessere Ausbeuten erhält, wenn man auf 1 Theil des trocknen Calciumsalzes nur 7—8 Theile Alkohol anwendet. Der durch Ausschütteln mit Chloroform isolirte Ester bleibt beim Verdunsten dieses Lösungsmittels an der Luft in eisblumenartigen Krystallgebilden zurück, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol in weissen, bei 73° schmelzenden Nadeln erhalten werden.

Eine bemerkenswerthe Beobachtung wurde bei der Schmelzpunktsbestimmung eines mehrere Jahre aufbewahrten Präparates gemacht. Dasselbe schmolz etwa 20° höher als oben angegeben und lieferte bei der Analyse nicht mehr die früher²⁾ erhaltenen, auf die Formel $C_{10}H_{18}O_8$ genau stimmenden, sondern davon erheblich abweichende Werthe. Es wurden alsbald Versuche angestellt, um den Grund dieser auffallenden Erscheinung zu ermitteln, welche ergaben, dass der norisozuckersaure Diäthylester bereits bei vierundzwanzigstündigem Verweilen im Luftpumpenexsiccator ein Molekül Wasser verliert und in:

Isozuckersäurediäthylester, $C_4H_8O_3(CO_2C_2H_5)_2$, übergeht, welcher, so dargestellt, eine mattweisse, bei 101° schmelzende Krystallmasse bildet. Löst man diese in vollkommen trockenem Chloroform und destillirt man das Lösungsmittel unter Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit ab, so hinterbleibt der Isozuckersäurediäthylester als ein Oel, welches bislang nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, aus der Luft aber mit grösster Begierde Wasser anzieht und dann zu dem bei 73° schmelzenden Norisozuckersäurediäthylester erstarrt. Früher³⁾ ist angegeben, dass der Norisozuckersäurediäthylester sich in einem schwachen Kohlensäurestrom bei 250° und im luftverdünnten Raume merkwürdiger Weise ohne merkliche Temperaturerniedrigung unzersetzt destilliren lasse. Diese Angabe ist scheinbar richtig. Thatsächlich aber zerfällt der Norisozuckersäurediäthylester bei der Destillation in Isozuckersäurediäthylester und Wasser, welche beiden Verbindungen sich im Kühler alsbald wieder zu dem bei 73° schmelzenden Ester vereinigen. Die bei der Destillation eintretende Dissociation des Norisozuckersäurediäthylesters ist auch der Grund,

¹⁾ Diese Berichte 17, 249 und 19, 1262. ²⁾ Diese Berichte 17, 249.

³⁾ Diese Berichte 19, 1263.

warum alle Versuche, die Dampfdichte desselben zu bestimmen, früher ¹⁾ gescheitert sind.

Bei dem Uebergang von Norisozuckersäurediäthylester in Isozuckersäurediäthylester wurden folgende Gewichtsverluste beobachtet:

Berechnet für den Austritt von 1 H₂O aus der zuerst genannten Verbindung.
Procente: 6.77.

Gef. » 6.99, 6.62, 6.84, 6.19.

Dass dabei ausschliesslich Wasser fortgeht, erhellt aus den nachstehenden Zahlen:

Analyse des bei 73° schmelzenden Norisozuckersäurediäthylesters:
Ber. für C₁₀H₁₈O₈. Procente: C 45.11, H 6.77.

Gef. » 45.03, » 6.72.

Analyse des bei 101° schmelzenden Isozuckersäurediäthylesters: Ber. für C₁₀H₁₆O₇. Procente: C 48.35, H 6.45.

Gef. » 47.90, 48.42, » 6.44, 6.61.

Der Dimethylester der Norisozuckersäure, H₃CCO₂(CH₃OH)₄.CO₂CH₃, krystallisirt in weissen, bei 51° schmelzenden Nadeln und wird auf analoge Weise wie der Diäthylester gewonnen. Er ist wässrigen Lösungen durch Aether oder Chloroform nur schwierig zu entziehen. Grössere Mengen davon sind daher nicht leicht zu erhalten. Aus diesem Grunde habe ich die betreffende Verbindung nicht näher untersucht.

Tetracetylnorisozuckersäurediäthylester,
H₅C₂O₂C.(CHOCO.CH₃)₄.CO₂C₂H₅,

bildet sich unter den früher ²⁾ angegebenen Bedingungen bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Norisozuckersäurediäthylester. Die Verbindung wird als gelblich-weiße, krystallinische, um 47° schmelzende Masse erhalten, welche an feuchter Luft langsam unter Bildung von Essigsäure zerlegt wird. Einer bei niedriger Temperatur bereiteten wässrigen Lösung kann die Verbindung durch Ausschütteln mit Aether unverändert wieder entzogen werden, wie R. Haarmann und ich gezeigt haben ³⁾, aber bei dem Erhitzen ihrer wässrigen Lösungen zerfällt sie sofort unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid, welches unter den angegebenen Versuchsbedingungen alsbald in Essigsäure umgewandelt wird. Versucht man daher das Tetracetylderivat aus siedendem Wasser umzukrystallisiren, so scheidet sich beim Erkalten nicht die unveränderte Verbindung, sondern:

Diacetylisozuckersäurediäthylester,
C₄H₄O(OCOCH₃)₂(CO₂C₂H₅)₂,

in weissen, etwas höher als das Tetracetylderivat, nämlich bei 49° schmelzenden Nadeln aus, welche von heissem Wasser erst nach längerer Zeit zersetzt werden. Da die Isozuckersäure, bezw. Noriso-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 19, 1268.

³⁾ loc. cit.

zuckersäure ebenso wie die Essigsäure neutral reagierende Alkalisalze bilden, so kann die Bestimmung der in diese Säuren, bezw. ihre Ester eingetretenen Acetylgruppen leicht durch Verseifen derselben mit einer bestimmten Menge titrierter Alkalilauge und Zurücktitrieren des dabei ungesättigt bleibenden Alkalihydrats geschehen.

Analyse des Diacetylisozuckersäurediäthylesters: Ber. für $C_{14}H_{20}O_9$.

Procente: C 50.60, H 6.03.
Gef. » » 50.78, 50.58, » 6.09, 6.33.

Acetylbestimmung: Berechnet für 2 Acetylgruppen in $C_{14}H_{20}O_9$.

Procente: (C_2H_3O) 25.90.
Gef. » » 26.24.

Der Diacetylisozuckersäurediäthylester unterscheidet sich von dem Tetracetylnoriso-zuckersäurediäthylester zumal durch grössere Beständigkeit gegen heisses Wasser. Dass die letztere Verbindung trotz ihrer leichten Zersetzlichkeit ein chemisches Individuum ist, erhellt aus der Thatsache, dass die erstere und Essigsäureanhydrid, zu gleichen Molekülen zusammen geschmolzen, sich sofort zu dem allmählich krystallisirenden Tetracetylesther vereinigen.

Diacetylnoriso-zuckersäure,

$HO_2C \cdot CH \cdot OH \cdot CH(OCOCH_3)CH(OCOCH_3)CH \cdot OH \cdot CO_2H$.

Es ist früher nicht gelungen, ein gut charakterisirtes Acetylderivat der Isozuckersäure zu gewinnen. Diacetylabbkömmlinge der Noriso-zuckersäure und auch der Isozuckersäure sind gleichwohl zu erhalten, wenn man wie folgt verfährt:

Eine Auflösung von krystallisirter Isozuckersäure in Acetylchlorid wird 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und das überschüssige Acetylchlorid sodann auf dem Wasserbade verjagt. Man löst den dabei erhaltenen Syrup in Wasser, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt die bei dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende, feste Verbindung aus Essigäther um. Die sich dabei ausscheidenden weissen, bei 174° schmelzenden Nadeln bestehen aus Diacetylnoriso-zuckersäure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_{10}$.

Procente: C 40.82, H 4.76.
Gef. » » 41.08, 40.32, » 4.86, 4.69.

Acetylbestimmung: Berechnet auf 2 Acetyle in $C_{10}H_{14}O_{10}$.

Procente: (C_2H_3O) 30.15.
Gef. » » 29.59.

Wenn man die Diacetylnoriso-zuckersäure auf 100° erhitzt, so verliert sie 1 Mol. Wasser und geht in Diacetylisozuckersäure über, welche ebenfalls bei 174° schmilzt und in wässriger Lösung alsbald in Diacetylnoriso-zuckersäure zurückverwandelt wird. Aller-

dings lässt sich bei diesen Processen nicht vermeiden, dass theilweise auch andere Zersetzungen eintreten.

Wasserbestimmung: Berechnet für den Uebergang von $C_{10}H_{14}O_{10}$ in $C_{10}H_{12}O_9$.

Procente: H_2O 6.12.
Gef. » » 6.87.

Das obige Beispiel erläutert von Neuem, wie leicht der Uebergang gewisser Derivate der Isozuckersäure in die der Norisozuckersäure und umgekehrt erfolgt. Es ist indessen bemerkenswerth, dass selbst Verbindungen dieser Gruppe, welche einander nahe stehen, sich in dieser Beziehung durchaus verschieden verhalten. Während z. B. das Diacetylderivat des Isozuckersäurediäthylesters in heisser, wässriger Lösung beständig ist, wird die Diacetylisozuckersäure selbst durch Wasser sofort in Diacetylnorisozuckersäure übergeführt.

Salze der Norisozuckersäure und der Isozuckersäure.

Es ist, wie bereits bemerkt wurde, nicht leicht, diese Verbindungen in Krystallen von stets gleicher Zusammensetzung zu erhalten, voraussichtlich, weil in den Lösungen, aus denen sie sich abscheiden, norisozuckersaure Salze neben isozuckersauren Salzen vorkommen. Die Reinigung der weniger löslichen Salze ist dadurch sehr erschwert, dass sie im hohen Grade die Eigenschaft besitzen, andere Salze aus der Lösung mit niederzureissen. Nähere darauf bezügliche Angaben sind bei den betreffenden Salzen gemacht. Ausser dem später beschriebenen, schwer löslichen isozuckersauren Blei hat die Abscheidung eines der Formel der Isozuckersäure entsprechenden, wasserfreien Salzes direct aus Lösungen mit Sicherheit bislang nicht constatirt werden können.

Die im Folgenden beschriebenen Salze sind sämmtlich wiederholt dargestellt und dabei von gleicher Beschaffenheit und Zusammensetzung befunden worden. Sie dürften daher, insofern noch bestehende Zweifel nicht besonders angeführt sind, als chemische Individuen anzusprechen sein. Dabei bemerke ich aber nochmals ausdrücklich, dass oft unter nur wenig abweichenden Bedingungen Salze von völlig anderen Eigenschaften und namentlich von verschiedenem Wassergehalt gewonnen werden.

Besondere Schwierigkeiten bietet die Darstellung krystallisirter Alkalisalze der Norisozuckersäure von völlig constanter Zusammensetzung.

R. Haarmann und ich haben aus titrirter, aus dem Calciumsalz dargestellter, also nicht vorher krystallisirter Isozuckersäure und titrirter Kalilauge (diese Berichte 19, 1261) ein primäres Kaliumsalz der Norisozuckersäure gewonnen, welches nach dem Trocknen zuerst im Exsiccator und sodann bei 100° bis zu constantem Gewicht bei der Analyse folgende Zahlen geliefert hat:

Analyse: Ber. für $C_6H_9KaO_8 + \frac{1}{2} H_2O$.

Procente: Krystallwasser: 3.50.

Gef. » » 3.72.

Berechnet für das krystallwasserfreie Salz.

Procente: C 29.03, H 3.63, Ka 15.73.

Gef. » » 28.72, » 3.35, » 15.81.

Die Controllversuche haben indessen für dieses und andere Salze ergeben, dass trotz der gewöhnlich nach einigen Stunden eintretenden scheinbaren Gewichtskonstanz zuweilen weitere Mengen von Wasser fortgehen, wenn man die betreffenden Salze tage- und wochenlang im Exsiccator und sodann bei 100° trocknet.

Ein aus krystallisirter Isozuckersäure und titrirter Kalilauge nach kurzem Eindampfen dargestelltes, in eisartig aussehenden Krystallen gewonnenes, primäres Kaliumsalz verlor im Exsiccator und bei 100° nur ca. 1.9 pCt., ging dabei in primäres isozuckersaures Kalium über und dürfte ursprünglich ein Gemenge von norisozuckersaurem und isozuckersaurem Salz gewesen sein.

Analyse des getrockneten Salzes: Ber. für $KaC_6H_7O_7$.

Procente: C 31.30, H 3.05, Ka 16.96.

Gef. » » 31.30, » 3.16, » 16.98.

Das auf gleiche Weise unter Anwendung von 2 Mol. Kaliumhydrat auf 1 Mol. Isozuckersäure dargestellte secundäre norisozuckersaure Kalium bildet eine zerfliessliche Masse, welche vor der Analyse mit Alkoholäther gewaschen werden muss. Es verlor im Exsiccator und bei 100° nahezu 1 Mol. Wasser und zeigte sodann die Zusammensetzung des secundären isozuckersauren Kaliums.

Analyse: Ber. für $Ka_2C_6H_8O_7$.

Procente: C 26.86, H 2.24, Ka 29.11.

Gef. » » 26.88, » 2.32, » 29.89.

Das primäre und secundäre Ammoniaksalz der Norisozuckersäure krystallisiren; bei Darstellung des primären hat sich aber die gleichzeitige Bildung kleiner Mengen des secundären bislang nicht vermeiden lassen. Nur das letztere ist daher im analysenreinen Zustande erhalten worden.

R. Haarmann und ich haben dieses Salz (loc. cit.) nach dem Trocknen im Exsiccator mit folgendem Ergebniss analysirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_8(NH_4)_2O_8$.

Procente: NH_3 13.93.

Gef. » » 13.92.

Durch die angestellten Controllversuche ist indessen festgestellt worden, dass das secundäre norisozuckersaure Ammoniak bei laugem Verweilen im Exsiccator über die soeben angegebene Formel hinaus noch einige Procente Wasser verliert und bei mehrstündigem Erhitzen

auf 100° vollende in secundäres isozuckersaures Ammoniak übergeht. Die Ammoniakbestimmung in einem so behandelten Präparat ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_8(NH_4)_2O_7$.

	Procente:	NH ₃	15.04,
Gef.	»	»	15.14.

Norisozuckersaures Calcium, $C_6H_8O_8Ca + H_2O$,

wird entweder durch Kochen von Isozuckersäure mit Wasser und Calciumcarbonat oder durch Erhitzen dieser Säure mit Wasser und gelöschtem Kalk, Ausfällen des überschüssigen Calciumhydrats mit Kohlensäure bei Siedetemperatur der Lösung und vorsichtiges Eindampfen in deutlichen Rhomboëdern erhalten.

Das Salz beginnt erst bei 120° kleine Mengen von Wasser abzugeben. Ein etwas grösserer Gewichtsverlust tritt bei 130° ein und zwischen 150—170° entweichen die Reste des Krystallwassers und 1 Molekül Constitutionswasser. Bei 210° zersetzt sich das Salz unter Schwärzung.

Analyse des nach obiger Formel zusammengesetzten Salzes nach dem Trocknen bei 120°:

Ber. Procente:	C	27.07,	H	3.76,	Ca	15.04,	
Gef.	»	»	26.80,	»	3.99,	»	14.90.

Wasserbestimmung bei 170°. Berechnet für den Uebergang von $C_6H_8O_8Ca + H_2O$ in $C_6H_8O_7Ca$.

Procente:	H ₂ O	13.54,	
Gef.	»	»	13.54.

Ausser dem beschriebenen Calciumsalz lassen sich aus der obigen Lösung durch Abdampfen bei niedriger Temperatur, Versetzen mit Alkohol u. s. f. Salze anderer Zusammensetzung, welche sich zum Theil in Wasser leicht lösen, gewinnen. Bisher ist es indessen nicht gelungen, daraus mit Sicherheit ein anderes chemisches Individuum zu isoliren. In den aus der rohen Isozuckersäure dargestellten krystallisirten Calciumsalzen ist neben Isozuckersäure bezw. Norisozuckersäure eine andere organische Säure nicht aufgefunden worden, diese Salze müssen danach aus einem Gemisch von Calciumsalzen der Isozuckersäure und Norisozuckersäure von verschiedenem Krystallwassergehalt bestehen.

Norisozuckersaures Strontium, $C_6H_8O_8Sr + H_2O$,

bildet, nach einem genau analogen Verfahren dargestellt, farblose Rhomboëder.

Analyse des nach obiger Formel zusammengesetzten, bei 100° getrockneten Salzes:

Ber. Procente:	C	22.97,	H	3.19,	Sr	27.91,	
Gef.	»	»	23.18.	»	3.46,	»	27.91.

Krystall- und Constitutionswasser entweichen erst beim Erhitzen auf 110°.

Wasserbestimmung. Berechnet für den Uebergang von $C_6H_8O_8Sr + H_2O$ in $C_6H_8O_7Sr$.

Procente: H_2O 11.48,

Gef. » 11.44, 11.41.

Strontiumbestimmung in dem dabei gebildeten isozuckersauren Strontium:

Procente: Sr 31.52,

Gef. » 31.49, 31.25.

Wenn man fortfährt, das Strontiumsalz längere Zeit auf eine 110° etwas übersteigende Temperatur z. B. 120° zu erhitzen, so entweichen von Neuem kleine Mengen von Wasser, ohne dass anscheinend eine tiefgreifende Zersetzung eintritt. Ähnliche Beobachtungen sind auch bei anderen isozuckersauren Salzen gemacht worden. Dieselben scheinen dabei theilweise in Salze der Dehydroschleimsäure überzugehen.

Norisozuckersaures Baryum, $C_6H_8O_8Ba + H_2O$, ebenso hergestellt, besteht aus weissen Nadeln und verliert Krystall- und Constitutionswasser bei $120-130^\circ$.

Baryumbestimmung in dem nach obiger Formel zusammengesetzten, bei 100° getrockneten Salze:

Ber. Procente: Ba 37.74.

Gef. » 37.84.

Wasserbestimmung. Berechnet für den Uebergang von $C_6H_8O_8Ba + H_2O$ in $C_6H_8O_7Ba$,

Procente: H_2O 9.91,

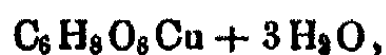
Gef. » 9.89.

Analyse des gebildeten isozuckersauren Baryums:

Ber. Procente: C 22.02, H 1.83,

Gef. » 22.21, » 1.87.

Norisozuckersaures Kupfer,



wird durch Erhitzen von krystallisirter Isozuckersäure mit Wasser und Kupfercarbonat und Umkrystallisiren in langen, mattblauen Nadeln gewonnen, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren, lange Zeit auf 100° erhitzt, weitere Mengen von Wasser abgeben, bei 110° die letzten Reste des Constitutionswassers entweichen lassen und sich dabei tiefblau färben.

Analyse: Berechnet auf die obige Formel:

Procente: C 22.12, H 4.29, Cu 19.51,

Gef. » 22.28, » 4.29, » 19.79.

Krystallwasserbestimmung bei 100° . Berechnet für $3H_2O$.

Procente: H_2O 15.88.

Gef. » 16.20.

Wasserbestimmung bei 110° . Berechnet für den Uebergang von $C_6H_8O_8Cu + 3H_2O$ in $C_6H_8O_7Cu$.

Procente: H_2O 22.12.

Gef. » 21.83.

Ein krystallwasserhaltiges, norisozuckersaures Bleisalz, $C_6H_8O_8Pb$, ist bereits von R. Haarmann und mir (diese Berichte 19, 1262) beschrieben worden. Es entsteht, indem man siedende Lösungen von Isozuckersäure oder norisozuckersaurem Calcium mit Bleiacetat versetzt und die sich beim Erkalten ausscheidenden Nadeln aus Wasser umkrystallisirt. Die Controllversuche haben ergeben, dass dieses Salz mit grösster Leichtigkeit aus der Lösung andere Salze mit niederreisst und davon durch Umkrystallisiren nicht vollständig getrennt werden kann. In einem durch Umsetzung mit norisozuckersaurem Calcium dargestellten, in wohlausgebildeten Prismen erhaltenen Salze wurden nach sechsmaligem Umkrystallisiren noch ca. 3 pCt. Kalk gefunden. Dieser Umstand lässt mich davon absehen, die ermittelten Analysenzahlen anzuführen, und ich beschränke mich auf die Bemerkung, dass dasselbe allem Anschein nach nicht, wie früher angegeben, 2 Moleküle, sondern nur 1 Molekül Krystallwasser enthält und dass es nach längerem Trocknen bei einer 100° nur wenig übersteigenden Temperatur nicht nur das Krystallwasser sondern auch 1 Molekül Constitutionswasser verliert und in isozuckersaures Blei übergeht.

Isozuckersaures Blei, $C_6H_8O_7Pb$, scheidet sich alsbald in wasserfreiem Zustande in deutlichen Krystallen aus, wenn man eine heisse, nicht zu verdünnte Lösung von Isozuckersäure mit Bleiacetat versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich nicht mehr löst, und die Flüssigkeit sodann erkalten lässt. Bei Versuchen, das Salz umzukrystallisiren, verharzte es und ging nur zum Theil als norisozuckersaures Blei in Lösung. Lufttrocken verliert es bei 100° nicht mehr an Gewicht.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_7Pb$.

Procente: C 18.14, H 1.51, Pb 52.14.

Gef. » » 18.12, » 1.52, » 52.16.

Das norisozuckersaure Silber, $C_6H_8O_8Ag_2$, scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, wenn man eine mit Ammoniak oder Alkalihydrat genau neutralisirte Lösung von Isozuckersäure oder eine Lösung von norisozuckersaurem Calcium mit Silbernitrat versetzt. Es lässt sich, wenn man die soeben angegebenen Bedingungen sorgfältig innehält, beliebig oft umkrystallisiren, wird aber alsbald unter Bildung eines Silberspiegels zum grösseren Theile zer setzt, wenn in der Lösung auch nur ein geringer Ueberschuss von Alkalihydrat oder Ammoniak vorhanden ist. Auch diesem Salze haften mit grösster Hartnäckigkeit fremde Salze an. In einem aus norisozuckersaurem Ammoniak erhaltenen Salze konnte nach dreimaligem Umkrystallisiren noch Salpetersäure durch die Diphenylaminreaction deutlich nachgewiesen werden, und in einem durch Umsetzung mit norisozuckersaurem Calcium dargestellten Salze wurden nach mehr-

maligem Umkrystallisiren noch mehrere Procent Kalk und deutlich nachweisbare Mengen von Salpetersäure gefunden.

Es gelingt leicht, in dem bei 100° einige Zeit getrockneten Salze eine auf die Formel des norisozuckersauren Silbers stimmende Menge Silber nachzuweisen. Der Uebergang des wasserhaltigen Salzes in isozuckersaures Silber konnte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden, da es sich bei längerem Trocknen bei 100° regelmässig zersetzte.

Norisozuckersaures Zink, $C_6H_8O_8Zn + 3H_2O$,

wird durch Kochen einer wässrigen Lösung von Isozuckersäure mit Zinkcarbonat erhalten und bildet lange weisse Nadeln, welche 3 Moleküle Wasser bei 100° und ein weiteres Molekül Wasser erst bei dem Erhitzen auf 110—120° verlieren.

Analyse des dabei gebildeten isozuckersauren Zinks:

Ber. für $C_6H_8O_7Zn$.

Procente: C 28.23, H 2.36, Zn 25.49.

Gef. » » 27.83. » 2.38, » 25.55.

Krystallwasserbestimmung bei 100°. Berechnet für $C_6H_8O_8Zn + 3H_2O$.

Procente: H_2O 17.47.

Gef. » » 17.23.

Wasserbestimmung bei 110—120°. Berechnet für den Uebergang von $C_6H_8O_8Zn + 3H_2O$ in $C_6H_8O_7Zn$.

Procente: H_2O 22.02.

Gef. » » 21.25

Norisozuckersaures Magnesium, $C_6H_8O_8Mg + 2H_2O$,

durch Kochen einer Lösung von Isozuckersäure mit Magnesiumoxyd dargestellt, bildet ebenfalls weisse, in Wasser lösliche Nadeln.

Magnesiumbestimmung im krystallwasserhaltigen Salze:

Ber. Procente: Mg 8.95.

Gef. » » 8.94.

Das Magnesiumsalz verliert das Krystallwasser um 105°. Wenige Grade höher erhitzt, geht Constitutionswasser fort, so dass schon bei 110° ein Gewichtsverlust von 18.31 pCt. gegen 13.43 pCt., berechnet auf 2 Moleküle H_2O , constatirt wurde. Längere Zeit auf 115° erhitzt, entspricht seine Zusammensetzung der des isozuckersauren Magnesiums. Steigert man die Temperatur noch weiter, so scheint eine theilweise Umwandlung des Salzes in dehydroschleimsaures Magnesium einzutreten, da bei 140° ein Gewichtsverlust von 22.4 pCt. constatirt wurde, während die Bildung von $C_6H_6MgO_7$ aus $C_6H_8MgO_8 + 2H_2O$ einen Gewichtsverlust von nur 20.15 pCt. bedingt..

Moleculargewichtsbestimmungen der Isozuckersäure und einiger ihrer Derivate.

Um Irrthümern, die sich aus vorgefassten Meinungen ergeben können, thunlichst vorzubeugen, habe ich mich bemüht, die Controlle,

auf welche diese Untersuchung abzielt, nach möglichst vielen Richtungen zu erstrecken, und es daher für zweckmässig gehalten, die Moleculargrösse der Isozuckersäure und einiger der daraus dargestellten Verbindungen auch auf physikalischem Wege zu ermitteln. Diese Bestimmungen bieten einige Schwierigkeiten dar, weil es nur wenige Lösungsmittel giebt, welche die betreffenden Verbindungen chemisch nicht verändern. Ein solches für die wenig beständigen Abkömmlinge der Norisozuckersäure aufzufinden, ist bislang überhaupt noch nicht gelungen; auf diese Verbindungen konnten daher die physikalischen Moleculargewichtsbestimmungen nicht ausgedehnt werden. Aber auch die Isozuckersäure und ihre directen Derivate werden im Allgemeinen leicht umgewandelt; man stösst daher bei der Moleculargewichtsbestimmung auch dieser Körper gewöhnlich auf Schwierigkeiten. So wird z. B. der bei 100° schmelzende Isozuckersäurediäthylester bei dem Auflösen in Eisessig allem Anschein nach theilweise in Acetylderivate des entsprechenden Norisozuckersäurediäthylesters umgewandelt und hat in Folge dessen bei der mit Eisessig ausgeführten Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult immer falsche Zahlen geliefert. Mit besserem Erfolg ist in den folgenden Fällen Phenol bei Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung als Lösungsmittel zur Anwendung gekommen.

Moleculargewichtsbestimmungen: 1) des bei 101° schmelzenden Isozuckersäurediäthylesters:

Berechnet 248. Gefunden 233.2.

2) des bei 49° schmelzenden Diacetylisozuckersäurediäthylesters:

Berechnet 332. Gefunden 331.2.

Die Isozuckersäure selbst, ihr bei 101° schmelzender Diäthylester und die gegen Wasser so empfindliche Diacetylisozuckersäure werden bei dem Sieden ihrer alkoholischen Lösungen anscheinend nicht verändert. Aus der nach der Beckmann'schen Methode ermittelten Siedepunkterhöhung alkoholischer Lösungen der genannten Verbindungen hat sich die Moleculargrösse derselben, wie folgt, ergeben für

1) die Isozuckersäure:

Berechnet 192. Gefunden 194.

2) den bei 101° schmelzenden Isozuckersäurediäthylester:

Berechnet 248. Gefunden 239.4.

3) die Diacetylisozuckersäure:

Berechnet 276. Gefunden 270.

Verhalten der Isozuckersäure und einiger ihrer Derivate in wässrigen Lösungen gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Die Isozuckersäure und alle nach dieser Richtung bislang untersuchten Abkömmlinge derselben drehen in wässriger Lösung die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts.

Für die Ioszuckersäure hat R. Wegscheider im Landolt'schen Laboratorium bei dem Arbeiten mit einer 4.27 procentigen Lösung $[\alpha]_D$ zu 46.12 gefunden¹⁾. Zu einem nahezu gleichen Werth sind R. Haarmann und ich gelangt. Die Erscheinung der Birotation ist damals an der Ioszuckersäure nicht beobachtet worden.

Die Controllversuche haben gleichwohl ergeben, dass die Ioszuckersäure zu den birotirenden Verbindungen zählt. Die folgenden Versuche sind mit einem kleineren Halbschattenapparate ausgeführt worden, ihre Resultate machen daher auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch, lassen aber deutlich ersehen, dass die in verschiedener Weise behandelten Ioszuckersäurelösungen verschiedene Drehungen bewirken. Eine kalt bereitete 4.7 procentige Ioszuckersäurelösung bewirkte bei einer Rohrlänge von 200 mm nach vierundzwanzigstündigem Stehen eine Ablenkung von $+ 4^{\circ} 4'$ und nachdem sie zehn Minuten lang gekocht war, von $+ 4^{\circ} 40'$. $[\alpha]_D$ ergibt sich aus der ersten Beobachtung zu $42^{\circ} 39'$ und aus der zweiten zu $48^{\circ} 56'$. Eine fünfprocentige Lösung des norisozuckersauren Calciums in kalter verdünnter Salzsäure lenkte alsbald bei einer Rohrlänge von 200 mm nur $+ 3.16^{\circ}$, nach einstündigem Erhitzen im Einschlussrohr auf 120° um $+ 4^{\circ} 11'$ und, nach viertelstündigem Erhitzen zum Sieden, im 220 mm-Rohr um $+ 4^{\circ} 31'$ ab. Für die aus dem Calciumsalz in Freiheit gesetzte Norisozuckersäure ergibt sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ aus der ersten Beobachtung zu $41^{\circ} 13'$, aus der zweiten zu $52^{\circ} 44'$ und aus der dritten zu $51^{\circ} 44'$. Auch dieser Sachverhalt deutet darauf hin, dass in der Lösung der Ioszuckersäure unter den angegebenen Bedingungen Veränderungen erfolgen, welche meines Erachtens auf eine durch Eintreten eines Gleichgewichtszustandes bedingte theilweise Umwandlung von Ioszuckersäure in Norisozuckersäure und umgekehrt zurückzuführen sind.

Wie aus den im Vorstehenden dargelegten Resultaten hervorgeht, sind die aus der Ioszuckersäure dargestellten Verbindungen zum grossen Theile als Abkömmlinge der Norisozuckersäure anzusprechen. Auch steht nach meinem Dafürhalten unter den bis jetzt gemachten Beobachtungen keine zu der Annahme im Widerspruch, dass die freie Norisozuckersäure in vielen Lösungen und zumal in den bei der Darstellung der krystallisirten Ioszuckersäure entstehenden Syrupen als solche vorhanden ist.

Die Norisozuckersäure unterscheidet sich, wie schon hervorgehoben wurde, von den sieben anderen, bislang bekannt gewordenen Tetroxyadipinsäuren namentlich dadurch, dass sie nicht in eine Lactonsäure umzuwandeln ist, sondern statt dieser ein wesentlich anders geartetes, inneres Anhydrid, die Ioszuckersäure, liefert. Da

¹⁾ Diese Berichte 19, 1260.

die von E. Fischer ausgebildeten Methoden zur Umlagerung, bezw. Reduction der der Zuckergruppe angehörigen Säuren von den Lactonen, welche denselben entsprechen, ausgehen, erscheint der Grund, warum diese Verfahren sich nicht auf die Norisozuckersäure bezw. Isozuckersäure ausdehnen lassen, genügend aufgeklärt. Für die Umwandlung der Norisozuckersäure in den derselben entsprechenden Zucker und ihre Umlagerung in andere Tetroxyadipinsäuren muss man daher nach neuen Methoden suchen. Ich gedenke, mich an den darauf abzielenden Versuchen zu betheiligen, wenn die Nothwendigkeit dazu sich später herausstellen sollte. Die in der folgenden Mittheilung erläuterten Gründe bestimmen mich indessen, von der Fortsetzung der Isozuckersäureuntersuchung nach dieser Richtung vorläufig abzusehen.

Bei Ausführung der langwierigen Controllversuche haben mich die HHrn. DDrn. Georg Lemme und Berthold Schwarz mit zäher Ausdauer und anerkennenswerthestem Geschick unterstützt; ich sage ihnen dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

27. Emil Fischer und Ferd. Tiemann: Ueber das Glucosamin.

[Aus dem I. Berl. chem. Univ.-Laboratorium; eingegangen am 21. December.]

Nach den Beobachtungen von Ledderhose¹⁾, welche der eine von uns bestätigt hat²⁾, verliert das Glucosamin bei der Einwirkung der salpetrigen Säure seinen gesammten Stickstoff und verwandelt sich in ein Product, welches die Reactionen der Zuckerarten zeigt, aber nicht gährfähig ist. Die Isolirung desselben ist jedoch bisher an den experimentellen Schwierigkeiten gescheitert. Andererseits liefert das Glucosamin bei der Oxydation mit Salpetersäure die zweibasische Isozuckersäure.³⁾ Der letzteren muss eine einbasische Säure entsprechen, deren Kenntniss für das Studium der Isomeren in der Zuckergruppe ein erhöhtes Interesse darbietet.

Dieselbe lässt sich nun, wie wir zeigen werden, leicht durch Oxydation des von Ledderhose beobachteten, zuckerartigen Productes mit Bromwasser erhalten. Sie bildet ein schön krystallisirendes Kalksalz, ist von allen bisher bekannten Verbindungen der gleichen Zusammensetzung verschieden und wird durch weitere Oxydation mit Salpetersäure in Isozuckersäure übergeführt. Wir nennen diese neue Verbindung »Chitonsäure« (abgeleitet von Chitin) und dementsprechend

¹⁾ Zeitschrift f. phys. Chemie 4, 154. ²⁾ Tiemann, diese Berichte 17, 245.

³⁾ Tiemann, diese Berichte 17, 247 und 19, 1257.

die zuckerartige Substanz, aus welcher sie entsteht, Chitose. Ob die Säure, deren Zusammensetzung nur aus der Analyse ihres Kalksalzes abgeleitet werden kann, ein Isomeres der Glucosäure ist, lassen wir einstweilen dahingestellt. Da die Chitose offenbar eine Aldehydgruppe enthält, so durfte man das Gleiche von dem Glucosamin voraussetzen und bei gemässigter Oxydation desselben die Bildung einer Amidosäure, $C_6H_{13}NO_6$, erwarten. Durch Behandlung mit Brom haben wir in der That eine Verbindung von dieser Zusammensetzung gewonnen, welche wir vorläufig Chitaminsäure nennen; aber dieselbe scheint kein Derivat der Chitonsäure zu sein, denn sie liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine dritte Säure, welche nach der Analyse des Kalksalzes die Formel $C_6H_{10}O_6$ besitzt und Chitarsäure heissen soll.

Bei einem der eben erwähnten Uebergänge findet höchst wahrscheinlich eine stereochemische Umlagerung statt, welche sonst in der Zuckergruppe sehr selten ist, aber hier offenbar durch die Anwesenheit der Amidogruppe erleichtert wird; denn auch diejenige Reaction, welche bisher allein das Glucosamin mit den bekannten Zuckerarten verknüpfte, d. h. seine Verwandlung in Phenylglucosazon¹⁾, ist nur durch Annahme einer solchen Umlagerung zu erklären. Der letzte Vorgang, welcher ganz in der gleichen Weise beim Isoglucosamin $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$ stattfindet²⁾, war bisher der einzige Anhaltspunkt für die Ermittlung der Stellung der Amidogruppe; es schien darnach, dass das Glucosamin und die zugehörige Chitaminsäure die Structur: $COH \cdot CH(NH_2) \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$
resp. $COOH \cdot CH(NH_2) \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$

hätten. Aber auch dieser Schluss wird wieder ganz unsicher, da es uns nicht gelungen ist, die Säure durch Reduction in Leucin überzuführen.

Das Ziel unserer Arbeit, die Aufklärung der Structur und Configuration des Glucosamins, ist also nicht erreicht worden. Wenn wir trotzdem die Versuche veröffentlichen, so geschieht es, weil wir durch aussergewöhnliche Schwierigkeiten zum Abschluss derselben gezwungen sind und weil voraussichtlich durch den synthetischen Ausbau der Zuckergruppe ein bequemerer Weg für die Lösung der Aufgabe gefunden wird.

Chitonsäure.

Eine Lösung von 50 g salzsaurem Glucosamin in 250 g Wasser wird unter Abkühlung und kräftigem Umschütteln so lange mit frisch gefälltem Silbernitrit versetzt, bis die Lösung etwas Silber enthält. Aus der filtrirten Flüssigkeit, in welcher bereits eine continuirliche

¹⁾ Tiemann, diese Berichte 19, 50.

²⁾ E. Fischer u. Tafel, diese Berichte 20, 2571.

Entwicklung von Stickstoff stattfindet, fällt man das Silber durch vorsichtigen Zusatz von etwas Salzsäure und lässt das Filtrat bei Zimmertemperatur stehen. Die anfangs recht lebhafte Stickstoffentwicklung ist nach 6 Stunden nahezu beendet. Jetzt wird die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nochmals eine lebhaftere, aber rasch beendete Gasentwicklung eintritt. Die Lösung enthält nun Chitose neben etwas unverändertem Glucosamin und weiteren Zersetzungsproducten der Chitose. Es ist uns bisher nicht gelungen, den Zucker aus dem Gemisch im reinen Zustande abzuscheiden. Beachtenswerth ist, dass derselbe beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin nur sehr kleine Mengen von Phenylglucosazon liefert, welches vielleicht von etwas unverändertem Glucosamin her stammt. Für die Umwandlung in die Chitonsäure wird die abgekühlte Lösung auf 400 ccm verdünnt und mit 110 g Brom versetzt. Dasselbe löst sich beim Umschütteln in reichlicher Menge und in der Flüssigkeit findet abermals eine schwache Gasentwicklung statt. Nach 12 Stunden ist in der Regel das Brom völlig gelöst. Die Mischung bleibt noch einen Tag bei Zimmertemperatur stehen und wird dann in einer Schale unter stetem Umrühren erhitzt, bis das freie Brom verschwunden ist. Zur Entfernung des Bromwasserstoffs versetzt man die Flüssigkeit mit 100 g Bleiweiss, welches zuvor fein zerrieben und mit Wasser angeschlemmt ist. Aus dem Filtrat wird der Rest des Broms mit Silberoxyd, dann aus der Mutterlauge das überschüssige Blei und Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt und endlich die Flüssigkeit zur Anstreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht.

War dem ursprünglich benutzten salzsauren Glucosamin von der Bereitungsweise her, wie das häufig der Fall ist, Calciumsulfat beigemischt, so muss jetzt die in der Lösung enthaltene Schwefelsäure genau mit Barytwasser ausgefällt werden.

Die Mutterlauge wird mit reinem überschüssigem Calciumcarbonat eine halbe Stunde gekocht und das gelbbraune Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation des chitonsauren Kalks eingedampft. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das ausgeschiedene Salz auf der Saugpumpe filtrirt und mit möglichst wenig kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Diese Krystallisation betrug nach dem Trocknen 13 g. Aus der Mutterlauge wurden noch weitere 6 g des reinen Salzes gewonnen. Die Gesamtausbeute an chitonsaurem Kalk betrug also 38 pCt. vom angewandten salzsauren Glucosamin.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, hat das Kalksalz die Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$.

Analyse: Ber. Procente: Ca 9.30, C 33.49, H 5.12.
Gef. » » 9.29, 9.32, » 33.16, » 5.15.

Beim Erhitzen auf 140° verliert das Salz nicht an Gewicht. Es ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, vierseitigen Plättchen.

Für die Bestimmung der Löslichkeit in kaltem Wasser wurde das feingepulverte Salz mit einer ungenügenden Quantität von Wasser bei einer ganz constanten Temperatur von 20° unter häufigem Umschütteln 7 Stunden lang in Berührung gelassen und dann im Filtrat die aufgelöste Menge durch Abdampfen bestimmt. So ergab sich, dass ein Theil des trocknen Salzes in 12 Theilen Wasser von 20° löslich ist.

Der chitonsaure Kalk dreht stark nach rechts.

Eine Lösung von 14.2030 g, welche 1.2721 g des trocknen Kalksalzes enthielt, mithin 8.96procentig war und das specifische Gewicht 1.045 besass, drehte bei 19° im Zweidecimeter-Rohr 6.15° nach rechts. Daraus berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{19} = +32.8$. Das Drehungsvermögen war nach 4 Stunden unverändert.

Zur Bereitung der freien Chitonsäure wird das Kalksalz in wässriger Lösung genau durch Oxalsäure zerlegt. Beim Eindampfen des Filtrats bleibt ein farbloser Syrup, welcher in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist und bisher nicht krystallisirt werden konnte. Nach dem Verhalten gegen Alkali ist dieses Product ein Gemisch von Säure und Lacton. So war bei einer Probe zur Neutralisation in der Wärme $1\frac{1}{2}$ mal so viel Kalilauge nöthig wie in der Kälte. Das würde einem Gemisch von 2 Theilen Säure und 1 Theil Lacton entsprechen.

Auffallenderweise erhält man aber bei der Behandlung dieses Productes mit Natriumamalgam keinen Zucker. Die Chitose lässt sich also auf diesem Wege nicht bereiten.

Die wässrige Lösung der Chitonsäure dreht das polarisirte Licht nach rechts. Für die Bestimmung des Drehungsvermögens wurde eine abgewogene Menge des Kalksalzes mit verdünnter Salzsäure in der Kälte zerlegt, um die Lactonbildung zu verhüten und diese Flüssigkeit direct optisch geprüft.

Angewandt wurden 1.296 g Kalksalz entsprechend 1.181 g Chitonsäure. Das Gesamtgewicht der Lösung, welche 0.36 g Salzsäure, mithin einen Ueberschuss der letzteren enthielt, betrug 13.379 g. Die Lösung, welche 8.83 pCt. Chitonsäure enthielt und das specifische Gewicht 1.062 besass, drehte im Zweidecimeter-Rohr 8.35° nach rechts.

Die specifische Drehung der Chitonsäure unter den angegebenen Bedingungen ist also $[\alpha]_D^{20} = +44.5$. Das Drehungsvermögen war nach 20 Stunden nicht verändert.

Das Kalksalz ist die einzig charakteristische Verbindung der Chitonsäure. Das Strontiumsalz krystallisirt zwar auch, ist aber in Wasser viel leichter löslich. Das Baryum- und Cadmiumsalz wurden

bisher nur als leicht lösliche, gummiartige Massen gewonnen. Desgleichen ist das Phenylhydrazid in Wasser so leicht löslich, dass es bisher nicht isolirt werden konnte.

Beachtenswerth ist, dass die Säure von zweifach basisch essigsaurem Blei nicht gefällt wird, wodurch sie sich von allen bisher bekannten Isomeren unterscheidet.

Verwandlung der Chitonsäure in Isozuckersäure.

Löst man die syrupförmige Chitonsäure in der 4fachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 und erwärmt in einer Schale auf dem Wasserbade, so beginnt bald die Entwicklung rother Dämpfe und die Oxydation verläuft so ruhig, dass man bei kleineren Mengen die Flüssigkeit ohne Weiteres abdampfen kann. Es ist rathsam dabei stetig umzurühren. Tritt Braunfärbung der Masse ein, so muss man wieder Salpetersäure zufügen und das Abdampfen wiederholen. Bei gut geleiteter Operation erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser von Salpetersäure befreit wird. Das Product ist ein Gemisch von Isozuckersäure und Oxalsäure. Wenn die Menge der letzteren nicht zu gross ist, so lässt sie sich durch längeres Auslaugen mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether entfernen. Im entgegengesetzten Falle werden die beiden Säuren in der früher beschriebenen Weise durch das Kalksalz getrennt. Die gereinigte Isozuckersäure schmolz bei 184—185° und zeigte die Zusammensetzung $C_6H_8O_7$ (vergl. die vorhergehende Mittheilung).

Analyse: Ber. Procente: C 37.50, H 4.17.
Gef. » » 37.50, 37.55, » 4.57, 4.57.

Chitaminsäure, $C_6H_{13}NO_6$.

Behufs Darstellung derselben versetzt man die Auflösung von 50 g bromwasserstoffsäurem Glucosamin in 500 ccm Wasser mit 100 g Brom und überlässt das Gemisch bei Zimmertemperatur längere Zeit in einer gut verstöpselten Flasche sich selbst. Bei öfterem Umschütteln geht das Brom nach einigen Tagen in Lösung. Man fügt dann von Zeit zu Zeit soviel Brom hinzu, dass ein kleiner Theil desselben immer ungelöst bleibt. Nach 2—3 Wochen wird die dunkelrothe Flüssigkeit in einer Schale über freiem Feuer erhitzt, bis die Entfärbung der Lösung das Entweichen alles freien Broms anzeigt. Man lässt sodann erkalten, wobei das unangegriffene Glucosaminbromhydrat zum grösseren Theil auskrystallisirt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Wasser auf ca. 500 ccm verdünnt und behufs Entfernung der Bromwasserstoffsäure zuerst mit gefälltem Bleicarbonat und sodann mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt. Man filtrirt und kocht die Rückstände mit Wasser aus. Dabei gehen etwas Blei und erheblichere Mengen von Silber in Lösung.

Die in der Flüssigkeit vorhandenen reducirenden organischen Verbindungen bewirken, dass sich ein Theil des letzteren Metalles alsbald wieder abscheidet, wodurch eine Braunfärbung des Filtrats veranlasst wird. Die Ausbeute an Chitaminsäure wird durch die eintretende partielle Reduction der gelösten Silberverbindungen nicht beeinträchtigt. Man entfernt aus dem Filtrat, gleichgültig, ob dasselbe sich braun färbt oder nicht, die gelösten Schwermetalle durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff. Das niedergeschlagene, sehr fein vertheilte Schwefelsilber ist zuweilen schwierig abzufiltriren. Diesem Uebelstande kann man begegnen, indem man das trübe Filtrat mit etwas Zinkstaub schüttelt und danach von Neuem mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus der gereinigten Lösung scheidet sich die Chitaminsäure bei gut geleiteter Operation bereits während des Eindampfens in Krystallen ab. Wenn man aber das Glucosamin nur unvollständig oxydirt hat, so resultirt ein brauner Syrup, welcher erst allmählich krystallinisch erstarrt.

Die rohe Chitaminsäure, deren Ausbeute zwischen 20 und 40 pCt. des angewandten Glucosaminbromhydrats beträgt, wird abgepresst und aus wenig heissem Wasser entweder durch Abkühlen oder durch Fällen mit Alkohol zur Abscheidung gebracht. Zur völligen Reinigung ist wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser nothwendig. Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}NO_6$.

Procente: C 36.92, H 6.66, N 7.13.

Gef. » » 36.86, 37.02, 37.01, » 6.69, 6.62, 6.67, » 7.24, 7.38.

Die Chitaminsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen oder Nadeln. Ueber 250° erhitzt, verkohlt sie, ohne zu schmelzen. In heissem Wasser löst sie sich sehr leicht, wenig in Alkohol und garnicht in Aether. Von kaltem Wasser wird sie verhältnissmässig schwer aufgenommen; denn aus einer 10procentigen Lösung krystallisirt sie bei Zimmertemperatur sehr rasch zum Theil wieder aus.

Die freie Säure ist optisch fast inactiv; denn eine wässrige Lösung von 6.6 pCt. drehte im Zweidecimeter-Rohr bei gewöhnlicher Temperatur nur 0.2° nach rechts, was einer spec. Drehung $[\alpha]^D = +1.5$ entsprechen würde.

Viel stärker wird das Drehungsvermögen in salzsaurer Lösung. Da das krystallisirte Chlorhydrat der Amidosäure im reinen Zustande schwer zu erhalten ist, so haben wir für die quantitative Bestimmung die abgewogene Amidosäure in überschüssiger, 2½ procentiger Salzsäure gelöst. Eine solche Lösung, welche 8.83 pCt. Chitaminsäure enthielt und das spec. Gewicht 1.0465 besass, drehte im Zweidecimeter-Rohr 3.17° nach links. Birotation wurde nicht beobachtet. Wir verzichten darauf, aus obigen Zahlen die spec. Drehung zu berechnen, da die Lösung das Hydrochlorat der Chitaminsäure enthält, und da

dessen Drehungsvermögen wahrscheinlich durch die überschüssige Salzsäure beeinflusst wird. Wer die polarimetrische Untersuchung später zur Erkennung der Chitaminsäure benutzen will, wird am besten den Versuch genau unter den angegebenen Bedingungen wiederholen.

Die Chitaminsäure bildet sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze. Charakteristisch ist die Kupferverbindung, welche beim Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit Kupfercarbonat entsteht und sich beim Erkalten der Flüssigkeit als blaue Krystallmasse ausscheidet.

Analyse: Ber. für $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_6)_2$

Procente: C 31.89, H 5.32, Cu 14.07,

Gef. " " 32.01, " 5.44, " 14.05.

Das Silbersalz wird nach Zusatz von feuchtem Silberoxyd zu der heissen Lösung der Chitaminsäure und durch Fällen der filtrirten Flüssigkeit mit Alkohol in weissen Nadeln erhalten, deren wässrige Lösung sich beim Erhitzen unter Silberabscheidung schnell schwärzt. Das durch Kochen von Chitaminsäure mit Wasser und Zinkoxyd dargestellte, bei dem Erkalten seiner concentrirten Lösung ausfallende Zinksalz bildet eine eisartige, weisse Krystallmasse. Das Chlorhydrat und Bromhydrat der Chitaminsäure krystallisiren ebenfalls. Behufs Darstellung derselben übergiesst man die Chitaminsäure mit wenig Alkohol, fügt concentrirte Salzsäure, bezw. Bromwasserstoffsäure hinzu, bis eine klare Lösung entstanden ist, und fällt mit Aether. Die Bromverbindung ist analysirt worden:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_6, \text{HBr}$.

Procente: C 26.08, H 5.08, Br 28.98,

Gef. " " 26.53, " 5.22, " 27.26.

Die angeführten Zahlen lassen erschen, dass dem ausgefällten Bromhydrat noch kleine Mengen der freien Amidosäure anhaften.

Reduction der Chitaminsäure. 5 g Chitaminsäure wurden mit 35 g Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1.96 und 3 g amorphem Phosphor im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt, vom unverbrauchten Phosphor abfiltrirt und mit angeschlemmtem, reinem Bleicarbonat zur Entfernung des Jodwasserstoffs und der Phosphorsäure neutralisirt. Nachdem aus dem Filtrat eine geringe Menge Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und der Ueberschuss des letzteren weggekocht war, wurde die Lösung mit wenig Thierkohle geklärt und dann zum Syrup verdampft. Dieser war farblos und erstarrte beim Erkalten bald zum Krystallbrei. Derselbe wurde zuerst zur Entfernung der Mutterlauge mit kaltem Methylalkohol ausgelaut, abgesaugt und dann aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug beim Verarbeiten der Mutterlaugen etwas über 2 g.

Für die Analyse wurde das Präparat aus sehr wenig heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Bei 100° verliert dasselbe nicht an Gewicht. Die erhaltenen Zahlen passen am besten zur Formel $C_6H_{13}NO_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 48.98, H 8.84, N 9.52,
Gef. » » 49.29, » 8.96, » 10.3.

Die Differenz im Kohlenstoff und Stickstoff deutet auf eine Verunreinigung der Substanz hin; wir haben deshalb 2 andere Präparate mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisirt, dann aber bei der Analyse ein Deficit an Kohlenstoff beobachtet.

Gefunden: C 48.44, H 9.12,
» » 48.01, » 9.10.

Die neue Verbindung färbt sich beim Erhitzen gegen 180° gelb und schmilzt zwischen 220—230° unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen flachen Prismen oder Tafeln. Aus heissem Methylalkohol, worin sie recht schwer löslich ist, krystallisirt sie bei genügender Concentration in der Kälte in feinen farblosen Nadeln.

Nach der Zusammensetzung scheint sie eine Amidooxycaprinsäure zu sein, über deren Structur aber erst weitere Versuche Aufschluss geben können.

Chitarsäure.

Zur Bereitung derselben werden 10 g Chitaminsäure in 60 ccm Normal-Salzsäure (entsprechend 1.25 Molekülen) gelöst und zu der durch Eis gekühlten Flüssigkeit portionenweise 10 g Silbernitrit mit wenig Wasser angeschlemmt, zugegeben. Sehr bald beginnt eine langsame, aber stetige Entwicklung von Stickstoff. Während der ersten Stunden der Reaction ist es vortheilhaft, die Mischung auf 0° zu halten, später lässt man dieselbe bei Zimmerwärme noch 24 Stunden stehen. Der in den obigen Mengen ausgedrückte Ueberschuss an salpetriger Säure ist nöthig, um alle Aminsäure umzuwandeln. In Folge davon zeigt die Flüssigkeit dauernd den Geruch der freien salpetrigen Säure. Am Schlusse der Operation soll die Lösung eine kleine Menge von Silber enthalten. Dasselbe wird durch einen ganz geringen Ueberschuss von Salzsäure gefällt und das Filtrat im Vacuum aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 45° steigt, bis zum Syrup eingedampft. Den Rückstand löst man wieder in wenig Wasser, kocht mit reinem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction, behandelt die Flüssigkeit mit reiner Thierkohle und verdampft auf dem Wasserbade zum Syrup. Derselbe ist braun gefärbt und scheidet bei mehrtägigem Stehen hübsch ausgebildete Krystalle ab, welche auf der Pumpe abgesaugt und auf Thon von dem Rest der Mutter-

lange befreit werden. Durch Eintragen eines Krystalls in den vorerwähnten Syrup kann die Abscheidung sehr beschleunigt werden. Die Ausbeute an rohem Kalksalz beträgt 40—50 pCt. der angewandten Chitaminsäure. Zur Reinigung wird das Product in heissem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und das stark concentrirte Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überlassen. Dieselbe erfolgt um so rascher, je reiner die Lösung ist.

Das chitarsaure Calcium bildet farblose, glänzende, schön ausgebildete Krystalle, welche bei längerem Liegen an der Luft durch Verwitterung trübe werden. Das frisch bereitete Salz scheint 4 Mol. Krystallwasser zu enthalten, welches bei 140° vollständig entweicht.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O_{12}Ca + 4H_2O$.

Procente: H_2O 15.45.

Gef. » » 14.83, 14.55.

Das bei 140° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $(C_6H_9O_6)_2Ca$.

Analyse: Ber. Procente: C 36.55, H 4.57, Ca 10.15.

Gef. » » 36.26, » 4.64, » 10.07.

Das Salz ist in heissem Wasser sehr leicht und auch in kaltem noch in erheblicher Menge löslich, dagegen in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Kalksalz in heisser wässriger Lösung mit der gerade ausreichenden Menge Oxalsäure zerlegt und das Filtrat zum Syrup verdampft. Derselbe erstarrte theilweise krystallinisch, aber die Menge der Krystalle war doch zu gering, um sie von dem zähen Syrup zu trennen. Das Präparat drehte in wässriger Lösung nach rechts. Um einen Anhaltspunkt für die Stärke der Drehung zu gewinnen, wurde folgende approximative Bestimmung ausgeführt. Eine annähernd 9 procentige wässrige Lösung des zuletzt erwähnten Präparates drehte im 1 Decimeter-Rohr 4.23° nach rechts.

Die Säure bildet kein schwer lösliches Phenylhydrazid.

Von Salpetersäure wird sie schwerer angegriffen als die gewöhnlichen einbasischen Säuren der Zuckergruppe. Eine Lösung von 1 g Chitarsäure in 2 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 zeigte bei mehrstündigem Erwärmen auf 80° keine wesentliche Veränderung; als die Temperatur auf 100° gesteigert ward, trat nach etwa 30 Minuten eine lebhafte Reaction ein, welche 15 Minuten unterhalten wurde. Die nunmehr auf dem Wasserbad verdampfte Lösung hinterliess einen gelben, nicht krystallisirenden Syrup. Derselbe wurde in 10 ccm Wasser gelöst, mit Calciumcarbonat gekocht und das Filtrat auf etwa 2 ccm eingeengt. Beim Erkalten schied sich ein krystallinisches Kalksalz (0.14 g) ab, welches nun in Wasser sehr schwer löslich war. Ob dasselbe von der Isozuckersäure oder einer isomeren Verbindung

sich ableitet, konnten wir aus Mangel an Material nicht entscheiden. Schliesslich sagen wir den HHrn. DDrn. G. Heller, L. Ach und G. Lemme für die Hülfe, welche sie bei obigen Versuchen leisteten, herzlichen Dank.

28. Eug. Bamberger und Jens Müller: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetaldehyd, Brenztraubensäure und das Phenylhydrazon der letzteren.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

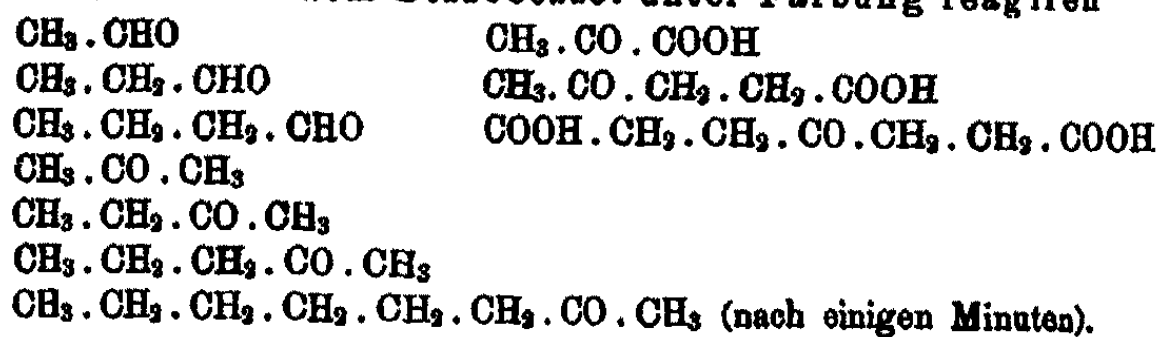
(XI. Mittheilung über gemischte Azokörper.)

(Eingegangen am 6. Januar.)

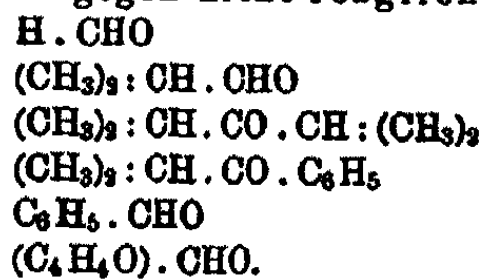
An dem Beispiel des Acetons ist zuerst gezeigt worden, dass die Fähigkeit aliphatischer Ketoverbindungen, sich mit Diazobenzol unter Farbstoffbildung zu vereinigen, durchaus nicht immer — wie man wohl annahm — auf der Anwesenheit einer »sauren« Methylengruppe beruht, sondern eine Eigenschaft sehr vieler wasserlöslicher Aldehyde und Ketone der Fettreihe ist¹⁾. Aceton, Acetaldehyd, Methyläthyl-

¹⁾ Ich glaubte anfangs, dass nur diejenigen Aldehyde und Ketone mit alkalischem Diazobenzol »kuppeln«, welche die Atomgruppe (CH₂.CO) enthalten, und hoffte, damit ein bequemes Reagens für diese Gruppe gefunden zu haben. Man kann sich nämlich leicht überzeugen, dass:

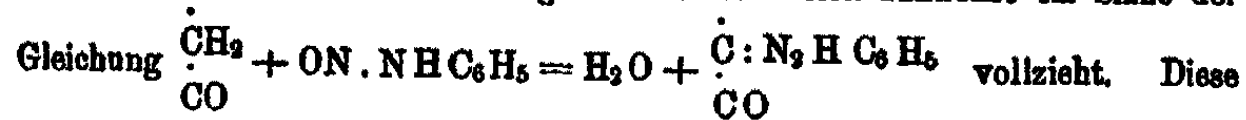
mit alkalischem Diazobenzol unter Färbung reagiren



dagegen nicht reagiren



Darnach scheint es also, als ob die mit dem Carbonyl verbundene Methylengruppe die Reaction bedingt und letztere sich zunächst im Sinne der

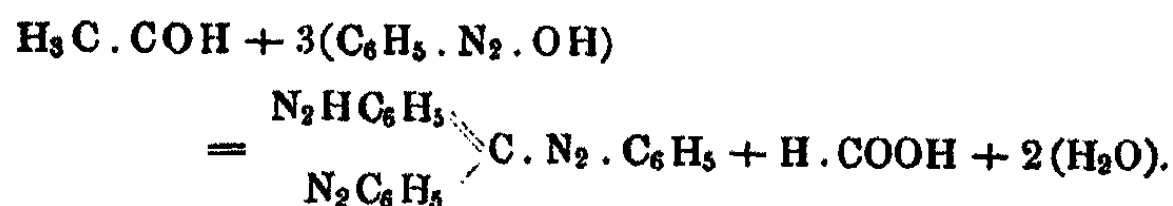


keton, Benztraubensäure, Lävulinsäure u. s. w. »kuppeln« mit Diazoverbindungen nicht minder leicht wie etwa Acetessigäther oder Malonsäureäther.

Durch eine Reihe von Specialuntersuchungen ist der Verlauf dieser Combinationsprocesse so weit klargelegt worden, dass es möglich war, ihn in zusammenfassender Weise zu charakterisiren. Das experimentelle Material ist zum Theil bereits mitgetheilt worden; das noch nicht publicirte bringen wie (wieder nur in Form eines kurzen Resumés) im Folgenden zur Kenntniss.

Diazobenzol und Acetaldehyd¹⁾

reagiren in alkalischer Lösung bei 0° momentan unter Bildung eines in dunkelrubinrothen, diamantglänzenden Nadeln krystallisirenden Farbstoffs, welcher nicht ohne erheblichen Substanzverlust von gleichzeitig entstehendem Harz getrennt werden kann. Sein Schmelzpunkt von 162°, die grünblaue Farbe, mit welcher er von concentrirter Schwefelsäure gelöst wird, seine der Formel $C_{19}N_6H_{16}$ entsprechende Zusammensetzung u. s. w. beweisen, dass er mit dem schon mehrfach auf anderem Wege erhaltenen Phenylazoformazyl identisch ist. Die Entstehungsweise ist leicht zu deuten:



Dass Ameisensäure abgespalten wird — wie die Gleichung zeigt — konnte thatsächlich constatirt werden. Die Bildung des Phenylazoformazyls aus Acetaldehyd und Diazobenzol dürfte die geeignetste

primär gebildeten Hydrazone verwandeln sich dann unter Umständen, indem sie der Einwirkung weiterer Diazobenzolmengen unterliegen, in Formazylkörper (vergl. diese Berichte 25, 3207).

Gleichwohl kommt dem alkalischen Diazobenzol der anfangs vermuthete, diagnostische Werth nicht zu. Denn — wie schon bei früherer Gelegenheit hervorgehoben wurde — reagirt dasselbe auch mit Substanzen ganz anderer Kategorien (z. B. Milchsäure, Dihydronaphtalin, Allylalkohol . . .). Ueberdies wäre der Umfang der für die Reaction verwendbaren Ketoverbindungen schon deshalb ein geringer, weil dieselben einigermaassen in Wasser resp. Alkalilauge löslich sein müssen. Methyl- oder Aethylalkohol sind als Lösungsmittel ausgeschlossen, weil sie alkalisches Diazobenzol schon an und für sich bald roth färben.

¹⁾ Gemeinsam mit Hrn. Kuhle mann ausgeführt, siehe dessen Dissertation: »Zur Kenntniss der Formazylverbindungen«, Zürich 1893.

Methode zur Darstellung dieses zwar häufig, aber nie in ergiebiger Menge entstehenden Formazylkörpers sein¹⁾).

Silbersalz, $(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2:\text{C}:\text{N}_2\text{AgC}_6\text{H}_5$, fällt, ohne dass Ammoniakzusatz nöthig ist, aus der alkoholischen Lösung als dunkelvioletter, fast schwarzer Niederschlag von grünem Metallglanz. Für die Analyse ist zu berücksichtigen, dass er beim Erhitzen explodirt. Das analysirte Präparat ist unter Zusatz von wenig Ammoniak dargestellt worden.

Kupfersalz, $(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2:\text{C}:\text{N}_2\text{CuC}_6\text{H}_5$, tiefgrün-schwarzes Pulver; verpufft ebenfalls beim Erhitzen. Aehnlich dargestellt wie das Silbersalz.

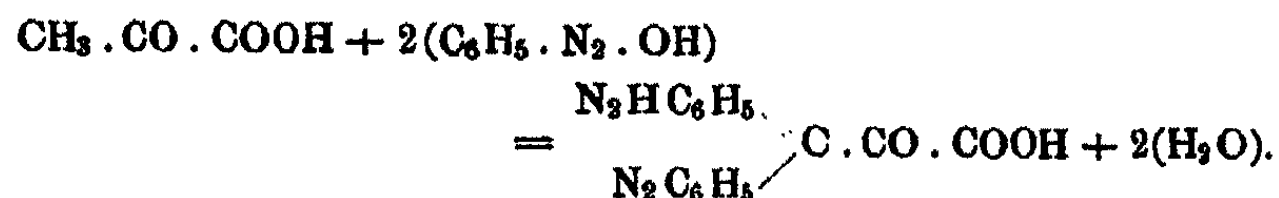
Quecksilberoxydnitrat erzeugt in der alkoholischen, sich zunächst violettroth färbenden Lösung des Phenylazoformazyls nach wenigen Augenblicken eine Fällung von gleichem Aussehen wie das Silbersalz.

Quecksilberoxydulnitrat färbt die alkoholische Lösung zuerst tiefblau und fällt dann bald einen blauen, indigoähnlichen Niederschlag, welcher in getrocknetem Zustand einen schön rothen, bronzeartigen Glanz zeigt.

Acetylphenylazoformazyl, $(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2:\text{C}:\text{N}_2(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, nur bei sehr vorsichtiger Behandlung von Phenylazoformazyl mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhältlich. Hellgelbes Pulver, in organischen Solventien — ausser Ligroin — leicht löslich. Alkoholisches Kali färbt in Folge verseifender Wirkung tiefroth. Schmelzpunkt ungefähr (wegen Substanzmangel nicht genau festgestellt) 190° . Ueber die Constitution des Phenylazoformazyls kann ein Zweifel wohl nicht mehr bestehen, nachdem dasselbe nicht nur aus Acetaldehyd (unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure), sondern auch aus einer ganzen Reihe anderer Substanzen auf eindeutige Weise erhalten worden ist. Seine Moleculargrösse wurde übrigens auch direct — nach kryoskopischer Methode — festgestellt.

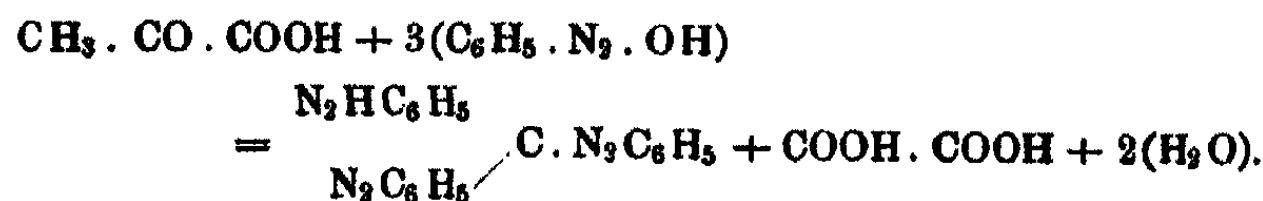
Diazobenzol und Brenztraubensäure

liefern als Hauptproduct »Formazyglyoxalsäure«:



Zum Theil aber findet eine Zerreissung der dreigliedrigen Kohlenstoffkette statt und es bildet sich gleichzeitig Phenylazoformazyl neben Oxalsäure:

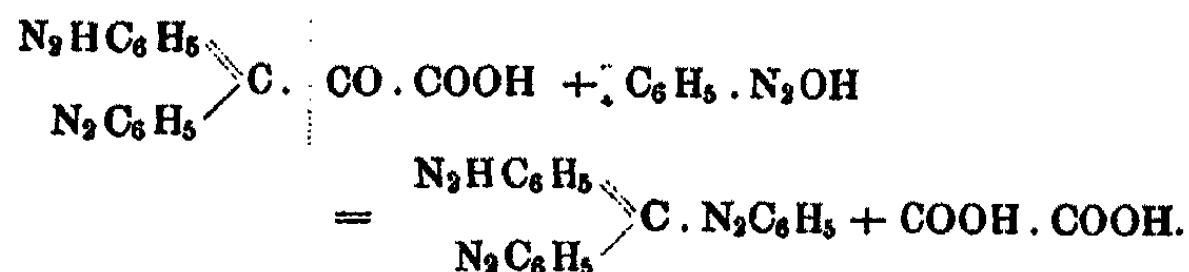
¹⁾ Oder aber man stellt ihn aus Formazylocarbonsäure und Diazobenzol dar; diese Berichte 25, 3550.



Die Trennung der beiden Körper, der Formazylglyoxalsäure und des Phenylazoformazyls, bietet ebenso wenig Schwierigkeiten wie der Nachweis der Oxalsäure. Die gleichen Resultate beobachtet man, wenn Diazobenzol auf den Ester der Brenztraubensäure einwirkt; die verseifende Wirkung des Alkalis kann also nicht verhindert werden.

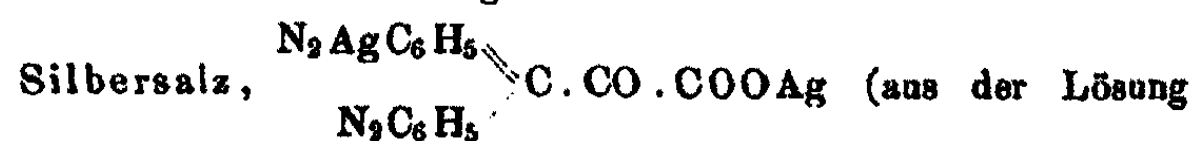
Die Constitution der Formazylglyoxalsäure ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit schon aus der Art ihrer Entstehung, für deren Deutung das gleichzeitige Auftreten von Oxalsäure besonders wichtig ist; letztere wurde aus diesem Grunde nicht nur qualitativ nachgewiesen, sondern auch in Form ihres Calciumsalzes zur Analyse gebracht.

Entscheidend aber ist die weitere Einwirkung von Diazobenzol, welches Formazylglyoxalsäure in Phenylazoformazyl und Oxalsäure zerlegt:



Formazylglyoxalsäure krystallisirt in ponceaurothen, diamantglänzenden Nadeln vom Schmp. 166°, welche sich in Alkohol, besonders heissem, Chloroform, Aether und Benzol leicht mit tiefrother Farbe, in Wasser und Ligroin wenig (hellgelb) auflösen. Auch kochender Eisessig nimmt sie unschwer auf, um sie beim Erkalten in stark glänzenden, hellrubinrothen Blättchen von goldig grünem Metanreflex wieder abzuschneiden; zum Umkrystallisiren ist aber siedender Alkohol empfehlenswerther, da warmer Eisessig schnell zersetzend wirkt (s. unten).

Alkalien nehmen die Säure spielend mit orangerother Farbe auf; concentrirte Mineralsäuren lösen sie zu tiefviolet gefärbten Salzen, die durch Wasser sofort zerlegt werden.



des Dinatriumsalzes mit Silbernitrat), schwarzer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen grünlichen, metallischen Reflex zeigt und beim Erhitzen verpufft.

Kupfersalz, $\left[\begin{array}{c} \text{N}_2\text{CuC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{COO}$ Cu, (dargestellt analog dem Silbersalz) vom Aussehen des letzteren; ebenfalls in der Hitze explosiv; entzündet schon bei der Berührung mit rauchender Salpetersäure.

Setzt man zur alkoholischen Lösung der Säure Silbernitrat resp. Kupferacetat hinzu, so fällt ein dunkel braunrothes resp. grünschwarzes Salz aus.

Methylester, $\begin{array}{c} \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOCH}_3$, aus dem Monosilbersalz und Jodmethyl bei Zimmertemperatur dargestellt, bildet feurig-rothe, ungemein stark glänzende Nadeln vom Schmp. 124 bis 125°, deren Löslichkeitsverhältnisse denen der Säure ähnlich sind. Nur Benzol nimmt den Aether leichter, kalter Alkohol dagegen etwas schwieriger auf.

Silbersalz des Methylesters, $\begin{array}{c} \text{N}_2\text{AgC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOCH}_3$. Rothbrauner, flockiger Niederschlag, in Aether nicht unlöslich. Weniger explosiv wie Formazylglyoxalsäures Silber.

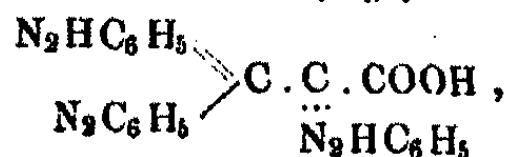
Aethylester, $\begin{array}{c} \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, rubinrothe, diamantglänzende Blättchen oder (aus langsam verdunstendem Benzol), rubinrothe, messbare Würfel, Schmp. 105—106°. In Alkohol, Benzol etc. leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol gut umzukrystallisiren.

Acetylirung der Formazylglyoxalsäure hat uns trotz zahlreicher Versuche nicht gelingen wollen, wie denn überhaupt die Einführung von Säureradicalen in Formazylkörper eine im Allgemeinen schwer, zuweilen garnicht ausführbare Operation ist. Als wir die Säure unter bestimmten Bedingungen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink zusammenbrachten, verwandelte sie sich in eine andere, auf Grund mehrerer Analysen als isomer anzusprechende Verbindung, welche in wolligen, goldgelben glänzenden Nadeln krystallisirt und, je nachdem man langsam oder schnell erhitzt, innerhalb der Grenzen 158° bis 163° schmilzt. Benzol und Chloroform lösen sie in der Kälte ziemlich, in der Wärme leicht; Alkohol löst besser, Aceton spielend, Ligroin sehr schwer. Die Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung ist nicht wie bei der Formazylglyoxalsäure rothviolet, sondern grün, wird aber beim Stehen bald violet; Wasser scheidet die Säure zum grössten Theil wieder ab.

Alkalien nehmen sie mit orangegelber Farbe auf; auf Säurezusatz schlägt die Farbe der verdünnten Lösung in hellgelb um, Abscheidung erfolgt erst nach einigem Stehen.

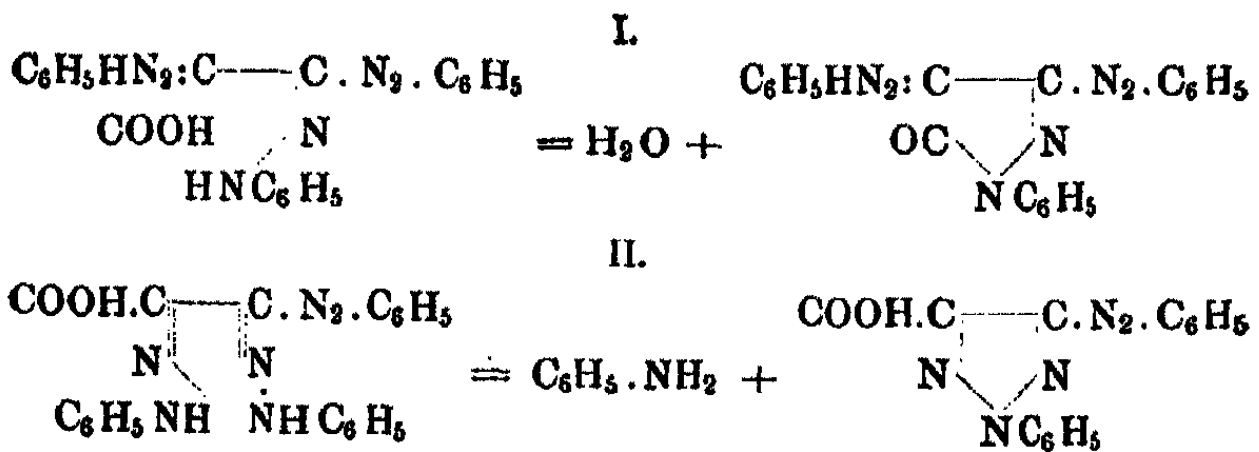
Unsere Versuche waren (wegen Substanzmangel) zu wenig zahlreich, um eine Deutung der Natur dieser Säure wagen zu können; wohl möglich, dass sie eine stereomere Form der Formazylglyoxalsäure darstellt.¹⁾

Hydrazon der Formazylglyoxalsäure,



dunkelbraunes Pulver von unscharfem Schmelzpunkt. In Alkohol und Chloroform bereits in der Kälte sehr leicht, spielend in Aceton, nicht ganz so leicht in Benzol und fast garnicht in Ligroin löslich.

Kocht man die schwarzbraune, eisessigsaure Lösung des Hydrazons, so schlägt die Farbe sehr bald in Ponceau um und die Lösung enthält nun zwei neue, prächtig krystallisierende und durch kaltes verdünntes Ammoniak leicht trennbare Substanzen, deren Entstehung in folgenden Gleichungen einen einfachen Ausdruck findet:



Der Ringabschluss vollzieht sich also gleichzeitig in zweierlei Sinn; einmal unter Elimination von Wasser und Bildung des Pyrazolsystems, zugleich aber auch unter Abspaltung von (leicht nachweisbarem) Anilin und Erzeugung eines Osotriazolderivats.

Das erste Product — die Phenylazoverbindung eines Phenylketopyrazolon-Phenylhydrazons — bildet diamantglänzende, ponceau-rote Nadeln vom Schmp. 216—217°, die sich in siedendem Eisessig und besonders Chloroform sehr leicht, erheblich weniger in Aether, Benzol und Alkohol mit rother Farbe, in Ligroin äusserst schwer (gelb) lösen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit braunvioletter Farbe auf und scheidet sie auf Wasserzusatz in rothgelben Flocken wieder ab. Man krystallisirt aus siedendem Alkohol, Benzol oder noch besser aus Eisessig um.

¹⁾ Die Säure scheint durch kalte concentrirte Schwefelsäure (beim mehrstündigen Stehen) in Formazylglyoxalsäure zurückverwandelt zu werden; wegen Substanzmangel konnten diese Verhältnisse jedoch bisher nicht gründlich genug untersucht werden.

Das zweite Product — Phenylazophenylosotriazolcarbonsäure — durch die Löslichkeit in Alkalien und Ammoniak als Säure charakterisirt — krystallisirt aus Alkohol oder wasserhaltigem Eisessig beim Erkalten in intensiv glänzenden, hell-orangegelben Blättchen vom Schmp. 195—196°, welche sich in den üblichen Solventien (ausser Ligroin und Wasser) leicht mit gelber Farbe lösen. Die Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung ist brandroth; auf Wasserzusatz fällt die Säure in hellschwefelgelben Flocken wieder aus.

Silbersalz, $C_{15}H_{10}AgN_5O_2$; gelber, gelatinöser Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird. Ganz unlöslich in Wasser. Verpufft beim Erwärmen.

Baryumsalz — aus verdünnter Lösung nicht sogleich ausfallend — krystallisirt in gelben, krystallinischen Wärschen.

Bleisalz, gelber flockiger Niederschlag, in kaltem Wasser kaum, in kochendem sehr schwer löslich.

Kupfersalz, grau-grüne Flocken, welche beim Kochen krystallinisch werden.

Mercurisalz erscheint in verdünnter Lösung zunächst nur als Trübung, in concentrirter als gelber, in kochendem Wasser klar löslicher Niederschlag.

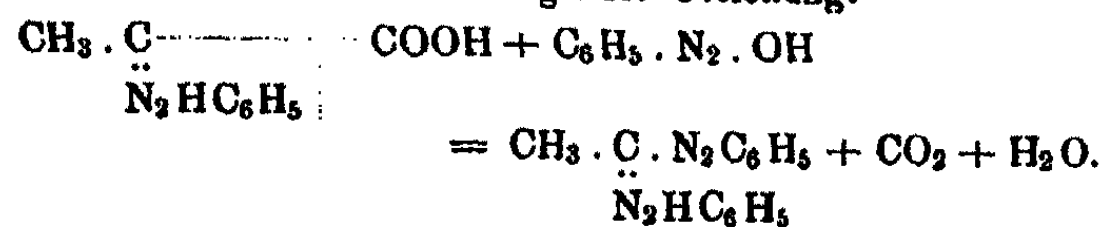
Zinksalz, gelbe flockige Fällung, auch beim Kochen nicht merkbar löslich.

Formazylglyoxalsäure wird äusserst leicht durch wasserentziehende Mittel verändert; es ist aber nicht gelungen, gut definirte Reactionproducte dabei zu gewinnen. Wir erhitzen sie für sich im Oelbad, mit Chlorzink, Phosphorpentachlorid, Acetylchlorid u. s. w., gelangten indess stets nur zu unerquicklichen, harzigen Materien. Ein einigermaßen ansehnliches Zersetzungsproduct ging allein aus der mehrstündigen Behandlung der Säure mit siedendem Eisessig hervor¹⁾.

Kochende Salzsäure verwandelt Formazylglyoxalsäure (neben anderen Producten¹⁾) in Phenazin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ < \\ N \end{smallmatrix} C_6H_4$, welches durch Schmelzpunkt, Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung, Verhalten gegen Zinnchlorür und gegen Silbernitrat und überdies durch eine Stickstoffbestimmung sicher identificirt wurde. Gleichzeitig war Anilin abgespalten.

Diazobenzol und Phenylhydrazonbrenztraubensäure

wirken auf einander im Sinne folgender Gleichung:



¹⁾ Näheres in der Dissertation von Jens Müller.

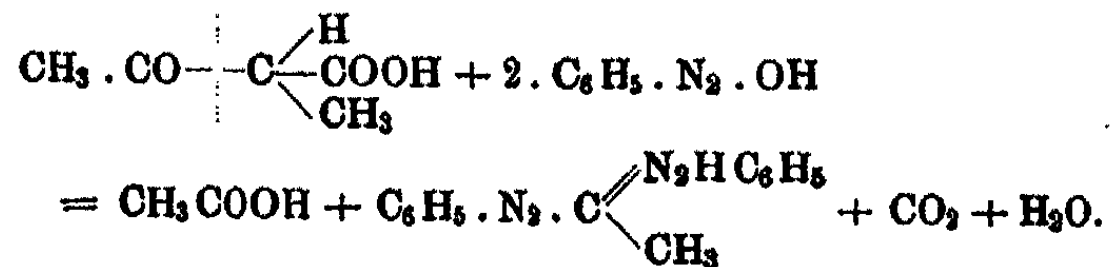
Man erhält auf diesem Wege das (noch nicht beschriebene) Methylformazyl schnell und mühelos (87 pCt. der Theorie). Es krystallisirt in prächtig glänzenden, langen, hell-orange gefärbten Nadeln mit bläulichem Schimmer vom Schmp. 120—121°. In warmem Alkohol sehr leicht, in kaltem erheblich weniger, in Benzol, Chloroform und Aceton auch in der Kälte spielend löslich. Ligroin nimmt es auch kochend nicht reichlich auf. Concentrirte Schwefelsäure löst mit sehr schöner, grünstichig blauer Farbe, welche auf Zusatz von wenig Wasser in Roth umschlägt. Es hat schwach basische und zugleich schwach saure Eigenschaften.

Wie sein niederes Homologes, der Formazylwasserstoff ¹⁾, erzeugt es in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat eine (braune) Fällung; dieselbe ist aber so schnell (unter Spiegelbildung) veränderlich, dass sie kaum in reinem Zustand isolirt werden kann. In verdünnter Lösung entsteht ein Niederschlag erst auf Zusatz von Ammoniak; aber auch dieser — jedenfalls das Silbersalz des Methylformazyls — zersetzt sich im Verlauf weniger Augenblicke unter Abscheidung von metallischem Silber.

Diese leichte Oxydirbarkeit des Methylformazyls, durch welche es sich wesentlich vom Formazylwasserstoff unterscheidet, verräth sich auch in der Unbeständigkeit der alkoholischen Lösung; wenn man dieselbe längere Zeit an der Luft stehen lässt, so verwandelt sich die tiefrothe Farbe allmählich in helles Braunroth, bereits ausgeschiedene Methylformazylkrystalle gehen von selbst wieder in Lösung und bei näherem Eindunsten hinterbleibt ein braunrothes Harz, welches intensiv nach Acetamid riecht. An den Wänden krystallisiren die für letztere Substanz charakteristischen eisblumenartigen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Selbst ganz trockenes, chemisch reines Methylformazyl zersetzt sich von selbst; ein tadelloses Präparat war nach mehrmonatlichem Aufbewahren im Präparatenglas dunkler und theilweise harzig und halbweich geworden.

Sehr wahrscheinlich entsteht Methylformazyl auch bei der Einwirkung alkalischen Diazobenzols auf Methylacetessigsäure:



Nur ist es derartig mit gleichzeitig entstehendem Harz verunreinigt, dass wir es nicht bis zu völliger Constanz des Schmelzpunktes

¹⁾ Diese Berichte 25, 3204.

umkrystallisiren konnten. Abgesehen davon, zeigte das schliesslich in wohlkrySTALLISIRTEM Zustand erhaltene Reactionsproduct die Eigenschaften des Methylformazyls.

Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse beim Hydrazon des Diacetyls, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$. Wir zweifeln nicht, dass auch hier unter der Einwirkung alkalischen Diazobenzols Methylformazyl gebildet wird; indess ist es nicht gelungen, dasselbe harzfrei zu isoliren¹⁾.

29. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan.

(Eingegangen am 6. Januar.)

[XII. Mittheilung über gemischte Azokörper.]

Als erste Repräsentanten »gemischter Azoverbindungen« lehrte bekanntlich V. Meyer²⁾ die Producte der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitroparaffine kennen. Die Bildungsgleichung dieser »Nitroalkylazophenyle«:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Na} \cdot (\text{NO}_2) = \text{NaCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n} \cdot (\text{NO}_2)$
dürfte — obwohl der Beweis gerade für diese Körperklasse noch aussteht — vom Standpunkt unserer jetzigen Erfahrungen aus wohl durch die folgende zu ersetzen sein:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Na}(\text{NO}_2) = \text{NaCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H} : \text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{NO}_2)$
d. h. die Reactionsproducte sind vermuthlich keine Azokörper, sondern Hydrazone.

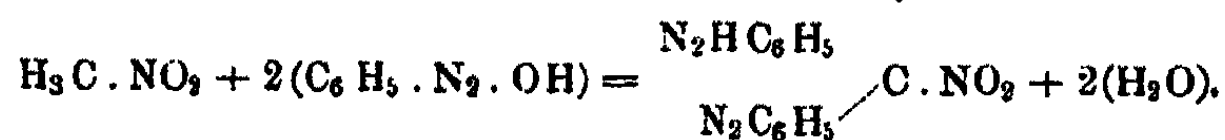
Bei der Lectüre der einschlägigen Arbeiten fiel mir auf, dass das als niederstes Glied dieser Reihe beschriebene »Azonitromethylphenyl«, dessen Bildung aus Nitromethan und Diazobenzol sein Entdecker Friesse³⁾ durch die folgende Gleichung illustriert:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{Na} \cdot \text{NO}_2 = \text{NaNO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$
in seinen Eigenschaften von sämmtlichen Homologen in auffälliger Weise abweicht und — im Gegensatz zu letzteren — eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den Formazylverbindungen besitzt; ich unternahm daher — einen Irrthum Friesse's für möglich haltend — eine Revision seiner Arbeit.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei auf einen Druckfehler (diese Berichte 26, 2785) hingewiesen; auf Zeile 7 von unten ist vor »flüchtig« das Wort »nichts« einzuschieben.

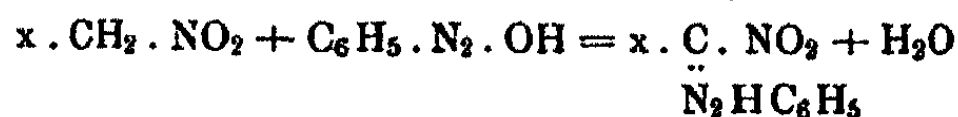
²⁾ Diese Berichte 8, 751. ³⁾ Diese Berichte 8, 1078.

Dieselbe zeigte, dass der Verfasser in Folge eines Fehlers in der Kohlenstoffbestimmung dem aus Nitromethan erhaltenen Product fälschlich die Formel $C_7H_7N_3O_2$ zugeschrieben hat; mehrfache, theils von Hrn. Born, theils von Hrn. Dr. Kuhlemann ausgeführte Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_{13}H_{11}N_5O_2$ und bewiesen — zusammen mit dem gesammten chemischen und physikalischen Verhalten der Substanz — dass dieselbe als Nitroformazyl anzusprechen ist, entstanden unter Betheiligung zweier Diazobenzolmoleküle:



In der That entspricht dieser Process so genau den für die Bildung von Formazylkörpern festgestellten Regeln ¹⁾, dass man ihn mit Bestimmtheit hätte voraussagen können.

Aus diesen Regeln ergibt sich aber auch ohne Weiteres, dass das Nitromethan dem Diazobenzol gegenüber eine Ausnahmestellung einnimmt und seine Homologen unter gleichen Bedingungen wohl in Hydrazone, nicht aber in Formazyl-derivate übergeführt werden können,

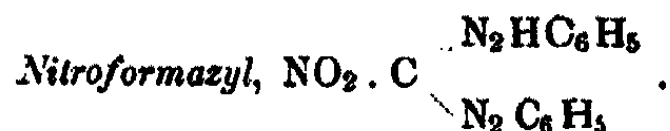


denn das durch Alkyle repräsentirte x wird nach zahlreichen Erfahrungen unter dem Einfluss des Diazosalzes nicht abgelöst und durch $(N_2 \cdot C_6H_5)$ ersetzt.

Gleichwohl überzeugte ich mich auch durch eine Revision der V. Meyer-Ambühl'schen Arbeit ²⁾ über die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitroäthan von der Richtigkeit jener Voraussetzung und hatte — wie nicht anders zu erwarten — Gelegenheit, alle ihre Angaben bestätigt zu finden. In genauer Uebereinstimmung mit der von

ihnen aufgestellten Formel $C_8H_9N_3O_2 (= CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NO_2 \\ \searrow N_2HC_6H_5 \end{array})$ fand

ich den Stickstoffgehalt des »Nitroäthylazophenols« zu 23.60 resp. 23.34 pCt., während sich 23.46 pCt. berechnen. Der von V. Meyer und Ambühl beobachtete Schmelzpunkt von 136—137° kann übrigens durch schnelles Erhitzen bis auf 140—141° erhöht werden.



Reines Natriumnitromethan wurde — ganz, wie es Friese vorschreibt — mit Diazobenzolnitrat zusammengebracht. Der resultirende Farbstoff, nach seinem Entdecker »einer der schönsten Körper der

¹⁾ Diese Berichte 25, 3207.

²⁾ Diese Berichte 8, 751 und 1073.

organischen Chemie«, zeigte alle von Friesse angegebenen Eigenschaften. Nur bezüglich des Schmelzpunktes (153°) ist zu bemerken, dass er in hohem Maasse von der Art des Erhitzens abhängt und bei schneller Ausführung bis 161° hinaufgetrieben werden kann.

Im Uebrigen gleicht das Nitroformazyl dem Formazylmethyl- oder phenylketon so sehr, dass man es von diesen Körpern kaum unterscheiden kann. Diese Aehnlichkeit bezieht sich auf Farbe, Glanz, Krystallgruppierung, Löslichkeitsverhältnisse, Verhalten gegen conc. Schwefelsäure etc. Ein wesentlicher Unterschied besteht nur darin, dass Nitroformazyl die Eigenschaften einer starken Säure besitzt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_5N_3O_3$.

Procente: C 57.99, H 4.09, N 26.02.

Gef. » » 57.85, 57.87, 57.91, » 4.92, 4.61, 4.13, » 26.02, 26.20.

Ber. für $C_7H_7N_3O_3$.

Procente: C 50.91, H 4.24, N 25.44.

Die Verbrennung (das gilt für die meisten Formazylverbindungen) erfordert grosse Sorgfalt; wenn man nicht mit viel gepulvertem Kupferoxyd mischt und vor allem eine sehr lange Reductionsspirale anwendet, wird der Kohlenstoffgehalt $1-1\frac{1}{2}$ pCt. zu hoch gefunden und in der Absorptionslauge ist salpetrige Säure nachweisbar. Da man gut thut, die Mischung möglichst sorgfältig im Mörser vorzunehmen, wird leicht auch zu viel Wasserstoff gefunden.

Zur Darstellung des Nitroformazyls ist es übrigens unnöthig, mit dem reinen Natriumsalz des Nitromethans (welches im vergangenen Sommer einmal eine ziemlich heftige Explosion verursachte) zu arbeiten; ich verfuhr folgendermaassen: eine alkalische¹⁾, aus 9.3 Anilin bereitete Diazobenzollösung wurde unter guter Kühlung und fleissigem Rühren zu einer aus 6.1 g Nitromethan und der erforderlichen Menge Kalilauge bereiteten Kaliumnitromethanolösung gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sehr bald tiefroth und scheidet schaumig aufgetriebene hellrothe Massen ab, welche man durch Herausfischen mit einem Hornspatel leicht beseitigen kann. Auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich das Nitroformazyl nun als rother Harzklumpen ab, welcher von selbst bald hart und krystallinisch wird und zum grössten Theil mit einem Löffel herausgenommen werden kann; der Rest wird auf einem Filter gesammelt. Nachdem die Substanz gründlich mit Eisstücken durchgearbeitet worden und durch wiederholtes Decantiren von anhaftender Lauge befreit ist, braucht sie blos ein- oder zweimal aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt zu werden, um chemisch

¹⁾ Ueber »alkalische Diazolösung« s. diese Berichte 25, 3549. Obwohl die Theorie 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Nitromethan verlangt, hat es sich als ebenso vorthellhaft erwiesen, äquimoleculare Mengen auf einander wirken zu lassen. Die Ausbeute ist übrigens besser, wenn man die Nitromethanolösung zum Diazobenzol giebt.

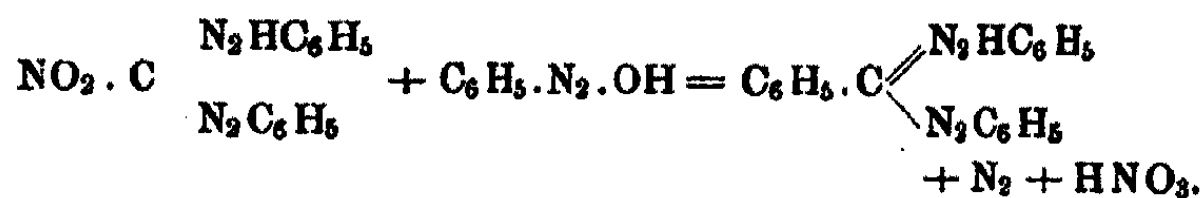
rein zu sein. Das Alkaliunlösliche ist — obwohl nicht übel aussehend — so reichlich mit Harz durchsetzt, dass noch so oft wiederholtes Umkrystallisiren bisher zu keinem wohldefinierten Körper geführt hat. Die Farbe, mit welcher es sich in conc. Schwefelsäure löst, nähert sich mit zunehmender Reinheit immer mehr der für das Phenylazoformazyl charakteristischen; es war aber nicht möglich, diese Substanz, deren Entstehen sehr wahrscheinlich ist, in reinem Zustand zu isoliren.

Auch wenn man Nitromethan und Diazobenzol in essigsaurer Lösung zur Einwirkung bringt, entsteht Nitroformazyl. Man liess eine schwach saure Diazolösung (aus 9.13 g Anilin) langsam und unter Kühlung zu Nitromethan (6.1 g), welches unter Zusatz von viel Natriumacetat in 50procentiger Essigsäure gelöst war, hinzufließen.

Die Flüssigkeit färbt sich nach einiger Zeit orangegelb, dann roth, und nach etwa zweistündigem Stehen (bei 0°) hat sich ein rothes, nach kurzer Behandlung mit Eis fest werdendes Harz abgeschieden, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol alle Eigenschaften des reinen Nitroformazyls zeigte.

Ueberführung von Nitroformazyl in Phenylformazyl.

Obschon Zusammensetzung und Entstehungsbedingungen kaum einen Zweifel lassen, dass der Friese'sche Körper als Nitroformazyl aufzufassen ist, war doch eine Bestätigung auf anderem Wege erwünscht. Dieselbe hat sich durch Ueberführung in eine bekannte Formazylverbindung erbringen lassen. Ueberlässt man nämlich das Nitroformazyl der Einwirkung einer alkalischen Diazolösung, so wird die Nitrogruppe eliminirt und durch Phenyl ersetzt; der resultirende Körper ist identisch mit dem von v. Pechmann¹⁾ flüchtig erwähnten Phenylformazyl.



2.7 g Nitroformazyl wurden in alkoholischem Kali (40 ccm abs. Alkohol und 4 g Aetzkali) gelöst und in etwa ein Liter Wasser von 0° gegossen. Diese Flüssigkeit wurde zu einer alkalischen Diazolösung (aus 1 g Anilin bereitet) hinzugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich eine schwarzrothe Masse ab, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol ein ähnliches Verhalten zeigte wie das oben erwähnte »Alkaliunlösliche« und wahrscheinlich ebenfalls Phenylazoformazyl enthielt. Das Filtrat dieser Abscheidung hatte nach weiterem (etwa

¹⁾ Diese Berichte 25, 3180. Einer Privatmittheilung zufolge hat Herr v. Pechmann diese Substanz inzwischen genauer untersucht.

48 stündigem) Stehen bei Winterkälte ein metallisch glänzendes, braunes Pulver abgesetzt, welches — völlig harzfrei — schon nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol in prachtvoll bronzeglänzenden, violettbraunen Blättchen erschien, die nach dem Trocknen intensiv grünen metallischen Reflex zeigten, sich in organischen Solventien mit bordeauxrother Farbe lösten, bei $174-175^{\circ}$ schmolzen, kurz alle Eigenschaften des Phenylformazyls zeigten. Insbesondere traf auch das sehr charakteristische Verhalten gegen conc. Schwefelsäure zu: die gelbbraune Lösung wird auf Zusatz reichlicherer Substanzmengen tiefgrün und bildet nach Hinzufügung richtig bemessener Quantitäten Wasser carmoisinrothe Schlieren; viel Wasser fällt schliesslich lichtgelbe, leicht in Aether lösliche Flocken.

Versetzt man die alkoholische Phenylformazyl-Lösung mit Silbernitrat und einigen Tropfen stark verdünnten Ammoniaks, so fällt das Silbersalz als schön violetter Niederschlag aus; beim Kochen entfärbt sich die Lösung unter Silberabscheidung.

Zum Vergleich aus alkoholisch-alkalischem Benzaldehydrazon und Diazobenzol dargestelltes Phenylformazyl verhielt sich in allen Stücken ebenso.

Die Umsetzung des Nitroformazyls ist übrigens nur eine äusserst unvollständige. Die geringe Menge gleichzeitig entstehender Salpetersäure konnte daher auch nur mittels der Diphenylaminreaction erkannt werden.

Nitroformaldehydrazon, $\text{NO}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{HC}_6\text{H}_5$ ¹⁾.

Auch das Product der Einwirkung gleicher Moleküle Nitromethan und Diazobenzol von der Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$, welches Friesse irrthümlicherweise in Händen zu haben glaubte, kann unter bestimmten Bedingungen — nämlich beim Arbeiten in salzsaurer Lösung — erhalten werden. Wie zu erwarten, hat dasselbe ganz andere Eigenschaften wie das Nitroformazyl.

Eine salzsaure Diazolösung (aus 9.3 g Anilin) wird zu Nitromethan (6.1 g), welches in der gerade nöthigen Menge Alkali gelöst ist, hinzugegeben; die resultirende Flüssigkeit ist sauer. Sofort tritt eine ölige, anfangs hellgelbe, später orangegelbe Abscheidung ein, welche nach kurzer Zeit zu einem schweren, zu Boden sinkenden Pulver erstarrt. Man filtrirt nach etwa 15 Minuten ab. Aether entzieht dem Filtrat eine weitere Menge des nämlichen Körpers. Durch wiederholte Krystallisation aus stark verdünntem Alkohol und zum Schluss aus Benzol-Ligroin kann die Substanz gereinigt werden. Sie

¹⁾ Bezüglich der Formel vergl. den Anfang dieser Mittheilung. Sehr geringe Mengen des Hydrazons scheinen auch neben Nitroformazyl zu entstehen, wenn man (s. oben) die Reaction in alkalischer Lösung durchführt. Hr. Blaskopf untersucht diese Frage augenblicklich.

krystallisirt in glänzenden, gelben Nadelchen vom Schmp. 84—85°, welche sich in Ligroin schwer, in den übrigen Solventien leicht und selbst in Wasser nicht ganz unbeträchtlich lösen. Alkalien nehmen sie mit rother Farbe auf und setzen sie auf Säurezusatz in gelben Flocken wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure bildet mit ihnen eine rothe Flüssigkeit. In ihrer Eigenschaft als Hydrazon giebt die Substanz ein Silbersalz, welches als gelber Niederschlag ausfällt, wenn man zu ihrer alkoholischen, mit Silbernitrat versetzten Lösung einige Tropfen ammoniakalischen Wassers hinzufügt.

Analyse des Hydrazons:

Ber. für $C_7H_7N_3O_2$.

Procente: C 50.91, H 4.24, N 25.44.

Gef. » » 50.80, » 4.24, » 25.37.

Uebrigens entsteht auch in salzsaurer Lösung aus Nitromethan und Diazobenzol neben dem Hydrazon etwas Nitroformazyl, wovon man sich überzeugt, wenn man die Reactionsfüssigkeit ohne vorherige Filtration (s. oben) ausäthert. Nimmt man den Aetherrückstand in möglichst wenig Alkohol auf, so scheiden sich bei starker Abkühlung rothe Nadeln ab, welche nach abermaligem Umlösen den Schmelzpunkt 161° und auch im Uebrigen alle Eigenschaften des Nitroformazyls zeigen. Aus dem Filtrat kann durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol sowohl Nitroformaldehydrazon wie Nitroformazyl erhalten werden.

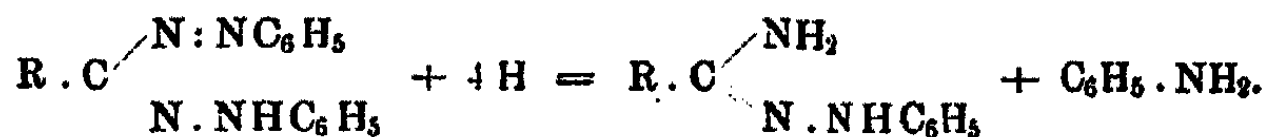
Beide Substanzen (die erstere wurde bisher nur in gerader zur Analyse reichender Menge dargestellt) sollen im hiesigen Laboratorium näher untersucht werden.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

30. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss des Benzenylamidoxims.

(Eingegangen am 6. Januar.)

An mehreren Beispielen ist gezeigt worden, dass sich Formazylverbindungen unter der Einwirkung schwach reducirender Agentien in Substanzen verwandeln, welche wegen ihrer Structuranalogie mit den Amidoximen als Amidrazone bezeichnet wurden:



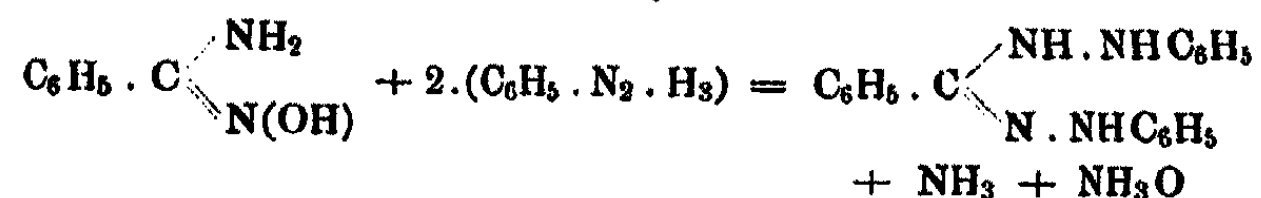
Gleichzeitig ist auch der Nachweis erbracht, dass Repräsentanten dieser Körperklasse bereits seit längerer Zeit in Form der beiden Cyanphenylhydrazine bekannt sind.¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 26, 2388, 2783, 2789.

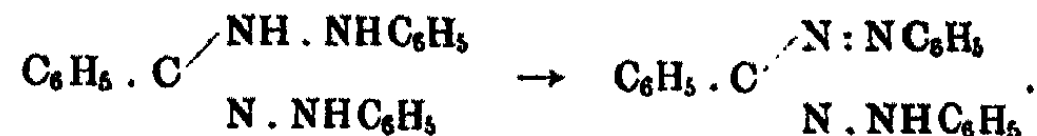
Nachdem nun verschiedene Versuche zur Synthese der Amidrazone aus Nitrilen und Phenylhydrazin bisher ohne Erfolg geblieben sind, bemühte ich mich, diese Substanzen aus den Amidoximen mittels Phenylhydrazin herzustellen.

Die Reaction verlief aber in unerwarteter Weise. Aus Benzenylamidoxim entstanden zwei Substanzen, von welchen keine das gesuchte Phenylamidrazone repräsentirt: prachtvoll violettbraune, metallglänzende Blättchen von der Formel $C_{13}H_{16}N_4$ neben farblosen, atlasglänzenden Prismen von der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_2O$. Erstere erwiesen sich identisch mit Phenylformazyl, letztere mit symmetrischem Benzoylphenylhydrazin.

Die Erklärung ist naheliegend. Das Phenylhydrazin erzeugt zunächst substituierend ein Hydrazonhydrazid:

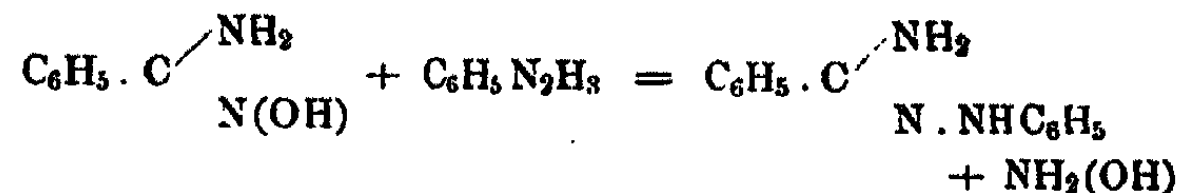


welches — darüber liegen ja bereits Erfahrungen¹⁾ vor — durch Oxydation (wohl mit Hilfe des deplacirten Hydroxylamins) in Phenylformazyl übergeht:

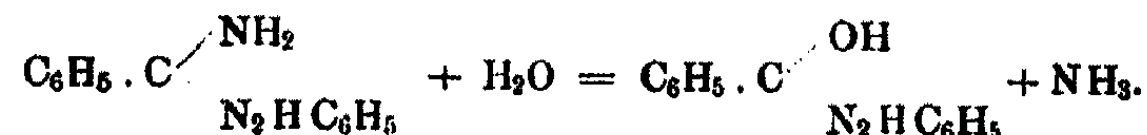


(In den Amidoximen liegt also ein neues und voraussichtlich allgemein anwendbares Material zur Darstellung von Formazylverbindungen vor.)

Neben der totalen findet aber auch eine partielle Substitution durch das Phenylhydrazin statt, deren Product das gesuchte Phenylamidrazone wäre:

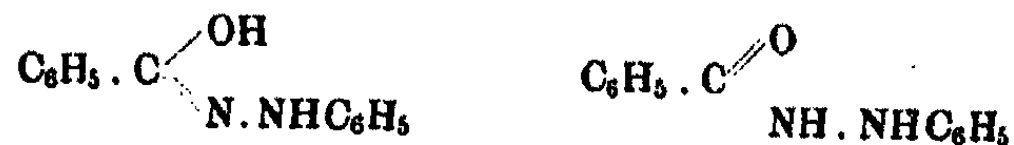


wenn nicht die Amingruppe gleichzeitig durch Hydroxyl ersetzt würde:



¹⁾ So beobachtete v. Pechmann die Bildung von Formazylwasserstoff aus Ameisenäther und Phenylhydrazin; auch hier entsteht nach v. Pechmann intermediär ein Hydrazonhydrazid, $H \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH \cdot NHC_6H_5 \\ \searrow N \cdot NHC_6H_5 \end{array}$. (Diese Ber. 25, 3179.)

Es entsteht daher ein der Benzhydroxamsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NOH} \end{smallmatrix}$, analoger Körper, welcher die tautomere Form des Benzoylphenylhydrazins repräsentirt:



und daher mit diesem identisch ist.

Phenylformazyl.

6 g Benzenylamidoxim, 40 g zehnpcentige Essigsäure und 6 g Phenylhydrazin wurden unter Rückfluss auf kochendem Wasserbad erhitzt. Die nach wenigen Augenblicken beginnende Abscheidung des Farbstoffs ist nach 30—40 Minuten nahezu beendet. Nachdem derselbe von der siedenden Lösung filtrirt und mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen ist, ist er nahezu — nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol vollkommen rein. Er wurde durch Schmelzpunkt (174—175°), Farbe, Löslichkeit, Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, Silbernitrat etc. identificirt. Die analytische Bestätigung ist folgende:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4$

Procente: C 76 H 5.33 N 18.66

Gef. " " 76.2 " 5.81 " 18.92.

Das Filtrat wird weiter gekocht; sollte es noch etwas Phenylformazyl abscheiden, was man sogleich an dem intensivgrünen Bronzeglantz erkennt, so muss nochmals heiss filtrirt werden. Nach weiterem, etwa einstündigem Erhitzen lässt man erkalten und findet dann das

Benzoylphenylhydrazin

als braunes, schweres Oel — durch Farbstoffbeimengung verunreinigt — am Boden abgesetzt. Nachdem es durch längere Abkühlung nahezu vollständig zum Erstarren gebracht ist, wird es auf porösen Platten abgesaugt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die beim Erkalten anschliessenden atlasglänzenden, flachen Nadeln zeigen sämtliche Eigenschaften des symmetrischen Benzoylphenylhydrazins,¹⁾ welches Vergleichs halber aus Benzoylchlorid und Phenylhydrazin dargestellt wurde.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$

Procente: C 73.58 H 5.66 N 13.21

Gef. " " 73.06 " 6.58 " 13.43.

Aus dem Filtrat des Benzoylphenylhydrazins können durch Erhitzen mit nachträglich hinzugesetztem Phenylhydrazin und Essigsäure

¹⁾ Zu denen auch die Reduction heisser Fehling'scher Lösung gehört.

weitere Mengen dieses Reaktionsproducts und eventuell auch noch Phenylformazyl gewonnen werden.

Bei der Ausführung dieser und der in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen Versuche hatte ich mich der geschickten Assistenz des Herrn Dr. Kuhlemann zu erfreuen.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. d. eidgen. Polytechnicums.

31. Alex Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

[Zehnte Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Januar.)

Zur elektrolytischen Bestimmung des Bleies.

Die Abscheidung des Bleies als Superoxyd erfordert bekanntlich die genaue Einhaltung verschiedener Bedingungen. Nach den Angaben, welche wir Luckow verdanken, ist zur vollständigen Oxydation zu Superoxyd zunächst eine gewisse Menge von Salpetersäure erforderlich. Die letztere richtet sich, wie zuerst im elektrochemischen Laboratorium der Münchener technischen Hochschule festgestellt wurde, nach der Temperatur der Flüssigkeit und der anzuwendenden Stromdichte. Bezüglich der letzteren wurde ermittelt, dass dieselbe abhängig ist von der Beschaffenheit der Anode; bei sehr glatter Oberfläche darf dieselbe nur 0.05 Ampère (pro 100 qcm Elektrodenoberfläche), sonst 0.5 Ampère betragen.¹⁾ Selbst bei Einhaltung der Bedingungen ist die Menge von Blei, welche man als Superoxyd festhaftend niederschlagen kann, eine relativ geringe.²⁾ Die rasche Abscheidung von grösseren Mengen von Bleisuperoxyd, vollständig festhaftend wie ein Metall, gelingt nun ohne weiteres, wenn man die als Anode dienende Platinschale auf der Innenseite mittels eines Sandstrahlgebläses mattirt.³⁾ Bei Anwendung dieser Schalen ist es möglich, innerhalb wenig Stunden, Mengen bis 4 g Bleisuperoxyd, auf 100 qcm Oberfläche, mit einem Strome von 1.5 Ampère niederzuschlagen. Zur Ausführung der Blei-

¹⁾ Die näheren Angaben sind in meinem Handbuch der Elektrolyse (S. 89) enthalten.

²⁾ Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen beträgt dieselbe im Maximum 0.15 g PbO₂ pro 100 qcm Oberfläche, während nach den Mittheilungen von Dr. Cohen (Chem.-Ztg. 1893, No. 98) bis 0.3 g abgeschieden werden können.

³⁾ Die Platinschmelze von G. Siebert in Hanau hat auf meine Veranlassung die Mattirung in gedachter Art tadellos ausgeführt. Derartig mattirte Schalen sind selbstverständlich zu jeder anderen elektrolytischen Bestimmung verwendbar.

bestimmung fügt man nach erfolgter Lösung des Bleisalzes 20 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.35—1.38) hinzu, verdünnt mit Wasser auf circa 100 ccm, erwärmt auf 50—60° und elektrolysiert mit einem Strom von $N. D_{100} = 1.5 - 1.7$ Ampère. Setzt man das Erwärmen während der Elektrolyse fort, so ist die Fällung, bei Mengen bis 1.5 g Bleisuperoxyd, schon nach etwa 3 Stunden, bei grösseren Mengen nach 4—5 Stunden beendet. Von der vollständigen Abscheidung überzeugt man sich durch Zusatz von circa 20 ccm Wasser und Beobachtung einer etwa auftretenden Schwärzung an der frisch benetzten Elektrodenoberfläche. Der Niederschlag wird, wenn eine Schwärzung nach 10—15 Minuten nicht sichtbar ist, nach erfolgter Stromunterbrechung mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 180—190° getrocknet.¹⁾ Der Rückstand ist wasserfreies Superoxyd. Die Spannung der Stromquelle beeinflusst die Beschaffenheit des Bleisuperoxyds nicht; bei den Versuchen variierte dieselbe zwischen 4—8 Volt.

Wenn es sich darum handelt, Blei und Kupfer nebeneinander zu bestimmen, so verdünnt man die 20 ccm Salpetersäure enthaltende Lösung auf nur 75 ccm, elektrolysiert die erwärmte Flüssigkeit mit einem Strom von 1.1—1.2 Ampère (entsprechend $N. D_{100} = 1.5$ bis 1.7 Ampère) und unterbricht die Elektrolyse bereits nach einer Stunde; die grösste Menge des vorhandenen Bleies (98—99 pCt., wenn bis 0.5 g Blei in Lösung ist) ist alsdann als Superoxyd ausgeschieden, während die Kathode noch kein Kupfer aufweist. Man unterbricht nun den Strom und überträgt die Flüssigkeit in eine andere tarirte Schale, wäscht das Bleisuperoxyd mit Wasser aus, welches der Kupferlösung zugefügt wird und bestimmt nach dem Trocknen dessen Gewicht. Zur elektrolytischen Fällung des Kupfers versetzt man die Lösung mit Ammoniak, bis die bekannte tiefblaue Kupferlösung entsteht und fügt alsdann etwa 5 ccm Salpetersäure hinzu. Die Platinschale verbindet man nunmehr mit dem negativen Pol der Stromquelle und wendet als Anode, zur Aufnahme des Restes von Bleisuperoxyd, die von mir früher beschriebene durchlöcherter Platinblech- oder Rimerielektrode²⁾ ebenfalls mattirt, an, deren Gewicht vorher ermittelt wurde. Nach völligem Erkalten der auf 120—150 ccm verdünnten Flüssigkeit elektrolysiert man mit einem Strom von $N. D_{100} = 1$ bis 1.2 Ampère.

Nach 3 bis 4 Stunden ist das Kupfer (bei circa 0.25 g Kupfer) und der Rest von Blei ausgeschieden.

Die Abänderung dieser, besonders für die Technik wichtigen Methode, gestattet nicht nur weit raschere Ausführung (4—5 Stunden

¹⁾ Die von anderer Seite zum Trocknen des PbO_2 empfohlene Temperatur von 110° bzw. 130° ist, wie vergleichende Versuche ergaben, zu niedrig.

²⁾ Handbuch der Elektrolyse S. 56.

gegen 14 Stunden und mehr), sondern auch sichere und quantitative Abscheidung beider Metalle, unabhängig von den Mengenverhältnissen derselben.

Bei Anwendung der Methode zur Analyse schwefelhaltiger Producte macht sich das durch Oxydation entstehende Bleisulfat in unliebsamer Weise bemerkbar, dessen Auflösung in Salpetersäure, je nach der dichten Beschaffenheit, oft mehr Zeit in Anspruch nimmt, als die Analyse selbst.

Ist nun infolge Oxydation von Schwefel, oder durch Doppelumsetzung zwischen Bleinitrat und Kupfersulfat, Bleisulfat entstanden, so versetzt man zunächst mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und erwärmt einige Minuten. Hierdurch wird das dichte Bleisulfat in lockeres Bleihydroxyd umgesetzt. Diese Flüssigkeit giesst man nach und nach in die Platinschale, welche circa 20 ccm erwärmte Salpetersäure enthält und rührt beständig mit der Elektrode um. Das sich zurückbildende Bleisulfat löst sich nun entweder sofort (es hängt dies von der Menge ab) oder zum grössten Theil, sodass der Rest nach kurzem Erwärmen verschwindet. Das Gefäss, in welchem die Umsetzung mit Ammoniak vollzogen wurde, wird zunächst mit wenig Salpetersäure und alsdann mit Wasser gereinigt.

Die oben beschriebene Abänderung ermöglicht nun weiter die Abscheidung grösserer Mengen von Mangansuperoxyd, sowie die Fällung einzelner Metalle, welche, wie beispielsweise das Antimon, bislang nur in geringer Quantität abgeschieden werden konnten. Die sichere und rasche Abscheidung von Superoxyden in grösserer Menge ist weiter werthvoll zur Trennung derselben von anderen Metallen. Ueber diesbezügliche Versuche, sowie über einige andere Neuerungen in der Elektrolyse, hoffe ich demnächst in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. O. Piloty (Berliner Universitäts-Laboratorium) berichten zu können.

Aachen. Anorganisches Laboratorium der techn. Hochschule, Januar 1894.

32. Emil Fischer: Ueber den Amidoscetaldehyd III.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. December.

Durch fortgesetzte Methylierung entsteht, wie ich früher gezeigt habe, aus dem Acetamin als Endproduct ein Salz des Acetaltrimethylammoniumhydroxyds und dieses verwandelt sich beim Abdampfen mit starker Salzsäure in den entsprechenden Aldehyd.¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 26, 468.

Die Acetalverbindung war schon von Berlinerblau aus Trimethylamin und Chloracetal dargestellt und durch Kochen mit Baryt in eine Base übergeführt worden, welche er ebenfalls als die Trimethylammoniumverbindung des Aldehyds glaubte auffassen zu müssen. Da meine Beobachtungen über die Krystallform und über die Zusammensetzung des Platinsalzes, welches für die Base charakteristisch ist, von denen Berlinerblau's abwichen, so musste ich die Identität beider Verbindungen zweifelhaft lassen. Inzwischen ist eine Arbeit des Hrn. Nothnagel über das Muscarin¹⁾ (mitgetheilt von Hrn. E. Schmidt) erschienen, welche den gleichen Gegenstand betrifft.

Hier werden die von mir hervorgehobenen Unterschiede der Platinsalze nicht berücksichtigt und beide Basen einfach für identisch erklärt, obschon das Platinsalz der mit Baryt dargestellten Base im Gegensatz zu der von mir beschriebenen Verbindung wiederum wasserfrei befunden wurde. Da hierdurch die Verschiedenheit beider Producte nur noch wahrscheinlicher geworden war, so habe ich durch Hrn. V. Hünisch das Präparat von Berlinerblau darstellen und ins Platinsalz verwandeln lassen. Dabei hat sich nun allerdings ergeben, dass die vermeintlichen Unterschiede nicht existiren. Das so gewonnene Platinsalz enthält, über Schwefelsäure getrocknet, ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 105° entweichen.

Analyse: Ber. Procente: Krystallwasser 5.55.

Gef. „ „ 5.46.

Ber. für das bei 105° getrocknete Salz Procente: Pt 31.86.

Gef. „ „ 31.98.

Ferner ist dasselbe nach den Messungen des Hrn. Dr. Rinne, für welchen ich demselben zu bestem Danke verpflichtet bin, auch krystallographisch mit dem früher beschriebenen Salze vollkommen gleich.

Aus dem Acetaltrimethylammoniumhydroxyd entsteht also sowohl durch Säuren, wie durch Basen dasselbe Derivat des Aldehyds. Dass die Verbindung mit dem Muscarin nahe verwandt oder vielleicht identisch sei, wie man nach den Angaben Berlinerblau's noch immer erwarten konnte, ist durch die physiologischen Versuche, welche Nothnagel mittheilt, nicht bestätigt worden. Ich hatte schon vor dem Erscheinen seiner Abhandlung Hrn. Schmiedeberg in Strassburg gebeten, mein Präparat physiologisch zu prüfen, und von ihm sehr bald die Mittheilung erhalten, dass die Wirkung desselben von derjenigen des Muscarins ganz verschieden sei und mehr an diejenige des Cholins erinnere.

Die Constitution des Muscarins ist mithin wieder eine offene Frage. Obschon ich nicht die Absicht habe, dieselbe weiter zu bearbeiten, so glaubte ich doch gerade mit Rücksicht darauf die Structur

¹⁾ Diese Berichte 26, 801.

der aus Acetalamin gewonnenen Base möglichst sicher feststellen zu sollen. Wenn diese, wie man nach der Bildungsweise vermuthen kann, als Aldehyd zwischen Cholin und Betaïn steht, so muss sie durch weitere Oxydation in letzteres verwandelt werden können. Das beweist der folgende Versuch, welchen Hr. Walter L. Jennings auf meine Veranlassung ausführte. Auf Grund dieser Beobachtung nenne ich die Verbindung Betaïnaldehyd. Die Oxydation zu Betaïn gelingt leicht mit Hilfe von Silberoxyd. Trägt man in eine 10procentige, kalt gehaltene Lösung des Chlorids frisch gefälltes Silberoxyd unter Umschütteln ein, so wird zunächst Chlorsilber gebildet, und sobald alles Salz zersetzt ist, beginnt die Oxydation. Wird überschüssiges Silberoxyd angewandt, so ist dieselbe bald beendet. Man erkennt diesen Punkt, indem man eine filtrirte Probe der Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberlösung erhitzt, wobei sie klar bleiben muss. Wird dann die filtrirte farblose Lösung mit Salzsäure angesäuert und auf ein geringes Volumen eingedampft, so scheiden sich beim Erkalten ziemlich grosse farblose Prismen von salzsaurem Betaïn ab. Die Menge des reinen Salzes betrug bei einem quantitativen Versuch 75 pCt. vom angewandten salzsauren Aldehyd. Zur Identificirung wurde dasselbe in das Aurochlorat verwandelt, welches die Zusammensetzung $C_5H_{12}NO_2AuCl_4$ hatte,

Analyse: Ber. Procente: Au 48.07,
Gef. » » 48.01,

und mit dem Goldsalz des Betaïns völlige Uebereinstimmung zeigt. Insbesondere schmolzen beide Präparate beim raschen Erhitzen zu gleicher Zeit zwischen $230-235^\circ$ unter starker Gasentwicklung. Für das Betaïnsalz ist früher der Schmp. 209° angegeben worden¹⁾. Die Abweichung erklärt sich durch die Zersetzung der Substanz. Von einem constanten Schmelzpunkt kann unter diesen Umständen keine Rede sein und übereinstimmende Resultate erhält man auch nur beim raschen Erwärmen.

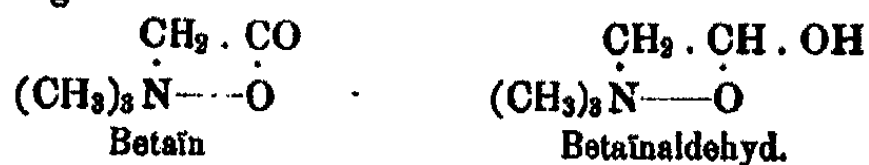
Bei dieser Gelegenheit mag erwähnt werden, dass man beim Umkrystallisiren des Goldsalzes aus warmem Wasser etwas Salzsäure zufügen muss.

Nach dem Ergebniss der Oxydation gleicht der Betaïnaldehyd vollkommen den gewöhnlichen Aldehyden. Um so auffallender ist die Verschiedenheit im Verhalten gegen Basen. Er kann damit einige Zeit ohne Veränderung gekocht werden, während die einfachen Aldehyde der Fettreihe und ganz besonders auch der nichtmethyilirte Amidoaldehyd durch dieselbe Operation rasch zerstört werden. Noch auffälliger ist die Bildung des Betaïnaldehyds aus dem Acetaltrimethylammoniumhydroxyd durch Kochen mit Barytwasser; denn unter den

¹⁾ Beilstein, Handbuch (3. Aufl.) I, 1197.

gleichen Bedingungen werden die gewöhnlichen Acetale und auch das Amidoacetal nicht in den Aldehyd verwandelt.

Diese grössere Beständigkeit des Betainaldehyds lässt vermuthen, dass er ähnlich dem Betaïn construirt ist, wie die folgenden Formeln andeuten mögen.



Ich bemerke aber ausdrücklich, dass letztere noch experimentell begründet werden muss.

Zersetzung des Benzoylacetalamins und der Hippursäure durch Schwefelsäure. Während der Benzylamidoaldehyd durch rauchende Schwefelsäure allerdings nur zum kleineren Theil in Isochinolin verwandelt wird, liefert das Benzoylacetalamine unter denselben Bedingungen ein festes Product, welches aber nicht das erwartete Isocarbostryl ist. Die nähere Untersuchung dieser schon früher erwähnten Beobachtung¹⁾ hat ein unerwartetes Resultat gegeben. Das Product ist nichts anderes als Benzamid.

5 g Benzoylacetalamine wurden in 25 g gut gekühlter rauchender Schwefelsäure eingetragen. Als nach 6stündigem Stehen der Mischung eine Probe Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte, wurde sie in die 6fache Menge eiskalten Wassers eingegossen. Dabei schieden sich 0.8 g Benzoesäure ab. Das Filtrat mit Natronlauge übersättigt und wiederholt mit Aether extrahirt gab 1.5 g Benzamid.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

Procente: C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. " 69.36, " 5.9, " 11.81.

Die Spaltung des Benzoylacetalamins erfolgt im Sinne des Schemas $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} | \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Was dabei aus dem Acetalrest wird, habe ich nicht ermittelt.

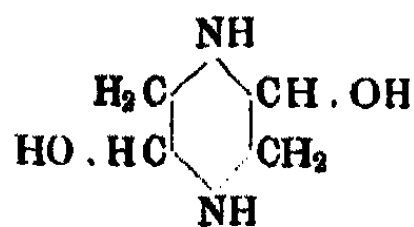
Dieselbe Zerlegung findet auch bei der Hippursäure statt, wenn man sie in der 6fachen Menge rauchender Schwefelsäure löst und dann $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° erhitzt. Aber die Menge des Benzamids ist hier viel geringer, vielleicht weil dasselbe bei der hohen Temperatur theilweise weiter gespalten wird. Erhalten wurden aus 3 g Hippursäure nur 0.4 g Benzamid.

Polymerisation des Amidoacetaldehyds.

Unter dem Einfluss von Bromwasserstoff verwandelt sich der Amidoaldehyd langsam in das Bromhydrat einer krystallisirenden Base, welche die gleiche empirische Zusammensetzung wie der Amidoaldehyd hat, aber sich von demselben durch die Beständigkeit gegen

¹⁾ Diese Berichte 26, 765.

Alkalien und Fehling'sche Lösung unterscheidet. Die Structur der neuen Base wurde noch nicht sicher festgestellt, aber ihre Eigenschaften deuten darauf hin, dass sie dem Piperazin verwandt und vielleicht als Dioxyderivat desselben



zu betrachten ist.

Als Ausgangsmaterial für ihre Gewinnung dient das Acetalamin. 1 Th. desselben wird allmählich in 6 Th. kalt gehaltene Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.49 eingetragen und nach 4stündigem Stehen im Vacuum bei 50—60° bis zum Syrup eingedampft. Derselbe ist schwach braun gefärbt und enthält der Hauptmenge nach bromwasserstoffsäuren Amidoaldehyd. Lässt man dieses Product in Schalen eingegossen über Schwefelsäure stehen, so findet langsam die erwähnte Polymerisation statt. Das Reduktionsvermögen des Syrups wird geringer und schliesslich erstarrt derselbe durch Krystallisation des neuen bromwasserstoffsäuren Salzes. Die Dauer des Processes ist sehr verschieden je nach der Temperatur. Im Sommer bei 25—30° war derselbe in 6—8 Tagen beendet, im Winter brauchte er ebensovielen Wochen und die Ausbeute war erheblich schlechter. Ob das Tageslicht bei dem Vorgang mitwirkt, muss noch durch besondere Versuche ermittelt werden. Wenn der Syrup in einen steifen Krystallbrei verwandelt ist und die Mutterlauge nur noch schwach reducirt, wird die Masse mit Alkohol verrieben und das ungelöste Salz abfiltrirt. Die Ausbeute ist ungefähr gleich der Menge des angewandten Acetalamins.

Zur Reinigung wird das mehr oder weniger braun gefärbte Salz in Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht und das schwach gelbliche Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich dann der grössere Theil des Bromhydrats als wenig gefärbte Krystallmasse ab. Durch Wiederholung dieser Reinigung wird das Salz in farblosen, glänzenden Prismen erhalten. Dasselbe ist in Wasser besonders in der Hitze sehr leicht, in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich und hat über Schwefelsäure getrocknet die empirische Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO} \cdot \text{HBr}$, welche aber wahrscheinlich verdoppelt werden muss.

Analyse: Ber. Procente: C 17.14, H 4.28, N 10.0, Br 57.14.
 Gef. » » 17.86, » 4.41, » 9.86, » 57.03.

Das salzsaure Salz, welches aus dem Bromhydrat durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Chlorsilber hergestellt wurde, besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. Aus der stark concentrirten wässrigen Lösung

scheidet es sich beim Erkalten in farblosen, manchmal hübsch ausgebildeten kleinen aber compacten Krystallen ab, welche für die Analyse filtrirt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_7H_5NO \cdot HCl$ oder $C_4H_{10}N_2O_2 \cdot H_2Cl_2$.

Procente: Cl 37.17, N 14.7.

Gef. » » 36.93, » 14.36.

Das Chloroplatinat ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem dagegen ziemlich schwer und in Alkohol fast gar nicht löslich. Aus warmem Wasser krystallisirt es in schönen, gelbrothen, schräg abgeschnittenen Prismen oder flachen Tafeln, beim Füllen mit Alkohol dagegen in feinen, vielfach büschelförmig verwachsenen Nadeln. Ueber Schwefelsäure getrocknet hat dasselbe die Zusammensetzung



Analyse: Ber. Procente: Pt 35.7.

Gef. » » 35.85, 35.9, 35.89.

Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 140°.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 3.30.

Gef. » » 3.14.

Beim raschen Erhitzen zersetzt es sich gegen 200° unter Dunkelfärbung.

Das Aurochlorat ist ebenfalls in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus Wasser in langen gelben, meist büschelförmig verwachsenen Nadeln.

Zur Bereitung der freien Base wird am besten das Bromhydrat in etwa 10procentiger, kalter, wässriger Lösung mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt. Das Filtrat enthält nicht unbeträchtliche Mengen von Silber, offenbar gelöst durch die Base. Zur Entfernung desselben fügt man vorsichtig so lange ganz verdünnte Salzsäure zu, als noch ein Niederschlag entsteht.

Beim Eindampfen des Filtrats fällt dann noch etwas Chlorsilber aus, und schliesslich bleibt ein Syrup, welcher mit absolutem Alkohol ausgelaugt wird. Verdampft man die von etwas anorganischer Substanz filtrirte alkoholische Lösung, so bleibt abermals ein Syrup, welcher aber über Schwefelsäure sehr bald krystallisirt. 5 g bromwasserstoffsäures Salz lieferten 2.3 g dieses Productes, so dass die Ausbeute nahezu der theoretischen Menge entspricht. Zur Reinigung wird die Rohbase mit der 50fachen Menge Essigäther längere Zeit am Rückflusskühler ausgekocht, wobei ein geringer syrupöser Rückstand bleibt. Wird das Filtrat etwa auf $\frac{1}{4}$ Volumen eingeeengt, so scheidet sich beim Erkalten die Base in schönen, langen, weissen Nadeln oder Prismen ab. Dieselben sind sehr hygroskopisch und wurden deshalb für die Analyse im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_4H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 40.68, H 8.47.

Gef. » » 40.95, » 8.55.

Infolge der hygroskopischen Eigenschaften war die Bestimmung des Schmelzpunktes im Capillarrohr ziemlich schwierig. Derselbe wurde nicht ganz scharf gegen 83° gefunden. Die Base ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos. An der Luft zerfließt sie sehr rasch durch Anziehung von Wasser. Auch in Alkohol ist sie sehr leicht, dagegen in Aether und auch in höchst concentrirter Kalilauge fast gar nicht löslich. Sie reagirt stark alkalisch. Von dem Amidoaldehyd unterscheidet sie sich durch die Beständigkeit gegen Alkalien und Fehling'sche Lösung, wovon sie auch in der Siedehitze garnicht verändert wird. Ebenso widerstandsfähig ist sie gegen Salzsäure oder Bromwasserstoff, mit welchen sie Stunden lang sowohl in verdünnter wie in concentrirter Lösung gekocht werden kann. Leicht wird sie dagegen von salpetriger Säure zerstört; denn versetzt man die Lösung ihrer neutralen Salze mit Natriumnitrit und erwärmt gelinde, so findet eine lebhaft entwickelte Entwicklung von Stickstoff statt. Sehr merkwürdig ist ferner das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Trägt man die Base in die 5fache Menge der letzteren ein, so entsteht zuerst das Sulfat als farblose krystallinische Masse. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich dasselbe und nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen ist die Base zum grossen Theil zerstört. Die schwefelsaure Lösung zeigt dann die Reactionen des Amidoaldehyds¹⁾; denn sie reducirt sehr stark die Fehling'sche Lösung und bräunt sich beim Erhitzen mit Alkalien, während gleichzeitig Ammoniak frei wird.

Schüttelt man die Lösung der Base in verdünnter Natronlauge mit überschüssigem Benzoylchlorid, so scheidet sich sofort ein Niederschlag ab, welcher nach dem Waschen mit Wasser aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Bei Annahme der Formel $C_4H_{10}N_2O_2$ für die Base ist diese Verbindung das Dibenzoyl-derivat.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_4$.

Procente: C 66.25, H 5.52.

Gef. » » 65.92, » 5.74.

Sie hat keinen constanten Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen färbt sie sich gegen 200° und schmilzt zwischen $230-250^\circ$ unter totaler Zersetzung. Aus Alkohol krystallisirt sie in sehr kleinen

¹⁾ Auffallenderweise ist der Amidoaldehyd gegen starke Säuren sehr beständig. Er kann mit rauchender Salzsäure oder mit concentrirter Schwefelsäure stundenlang auf 100° erhitzt werden, ohne eine wesentliche Aenderung zu erfahren, während seine Lösung in verdünnten Säuren sich beim Erwärmen bald gelb, später braun färbt und schliesslich gar keinen Amidoaldehyd mehr enthält.

Nadeln. Sie ist in Wasser, Benzol und Aether ausserordentlich schwer löslich und selbst von heissem Alkohol verlangt sie ungefähr die 500fache Menge. Leichter löst sie sich in heissem Amylalkohol und noch viel besser in heissem Eisessig, woraus sie beim Erkalten rasch in feinen Nadeln ausfällt.

Wegen der leichten Isolirbarkeit ist diese Benzoylverbindung für die Erkennung der Base recht geeignet.

Die Aehnlichkeit der neuen Base mit dem Piperazin, welche aus den vorstehenden Beobachtungen deutlich hervorgeht, erstreckt sich auch auf die physiologische Wirkung.

Sie ist nicht giftig, denn nach einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. Prof. von Mering verursacht 1 g des Hydrochlorats beim Kaninchen keine sichtbare Störung des Allgemeinbefindens.

Da endlich die freie Base genau so wie Piperazin bei gewöhnlicher Temperatur Harnsäure löst (in 1 proc. Lösung etwas mehr als die gleiche Menge in kurzer Zeit), so liegt der Gedanke an ihre therapeutische Verwendung nahe.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Lorenz Ach für die Hülfe, welche er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, herzlichen Dank.

83. J. Baruch: Ueber die Constitution der Stearolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Auf demselben Wege, auf dem es mir vor Kurzem ¹⁾ gelang, die Constitution der Behenolsäure aufzuklären, habe ich dies jetzt auch für die Stearolsäure erreicht ²⁾.

Für diese blieb, auch nachdem in ihrer Additionsfähigkeit zu Jod ³⁾ eine neue Stütze für das Vorhandensein einer dreifachen Bindung gefunden war, immer noch die Frage nach dem Ort der dreifachen Bindung unerledigt, da aus ihren verschiedenen Spaltungsstücken in der Kalischmelze ⁴⁾, bei der Oxydation ⁵⁾ u. A. sich verschiedene Auffassungsmöglichkeiten ergaben.

Allerdings kann die Kalischmelze, wegen der vielfach nachgewiesenen Verschiebbarkeit mehrfacher Bindungen bei derselben, einen ausschlaggebenden Werth nicht mehr beanspruchen, und so kommen

¹⁾ Diese Berichte 26, 838, 1867.

²⁾ Die Ricinstearolsäure wird soeben in derselben Richtung in meinem Laboratorium von Hrn. A. Goldsobel untersucht. Derselbe hat bereits die Ketoricinstearinsäure und deren Oxim dargestellt. Liebermann.

³⁾ Liebermann und Sachse, diese Berichte 24, 4116.

⁴⁾ Manasse, diese Berichte 2, 359.

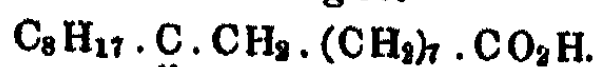
⁵⁾ Overbeck, Ann. d. Chem. 140, 49; Limpach, Ann. d. Chem. 190, 294.

denn V. Meyer und Jacobson in ihrem vortrefflichen Lehrbuch unter Berücksichtigung der Oxydationsproducte: Stearoxylsäure, Pelargonsäure und Azelaänsäure auch schon zu dem Schluss, dass die dreifache Bindung der Stearolsäure in der Mitte des Moleküls $C_8H_{17} \cdot C : C \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$ läge. Doch sind auch sie der Ansicht, dass diese Schlussfolgerung neuer Beweise bedürfe, welche im Folgenden gegeben sind.

Die Resultate meiner Versuche erklären sich ganz glatt unter Annahme der obigen Formel der Stearolsäure und unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Erfahrungen, welche von V. Meyer, Hantzsch u. A. bezüglich der Stereochemie und hauptsächlich von Beckmann bezüglich der Umlagerung derartiger Ketoxime gemacht worden sind.

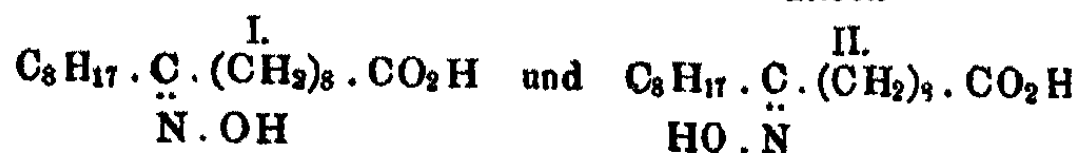
Der Gang meiner Versuche war folgender:

Stearolsäure nimmt bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure ein Molekül Wasser auf und giebt:



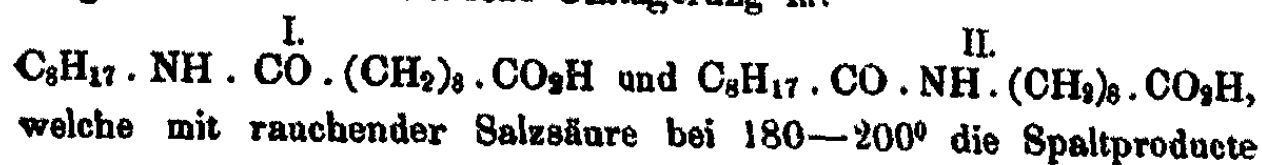
Ketostearinsäure

Ketostearinsäure geht mit Hydroxylamin in Ketoximstearinsäure, wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Stereoisomeren

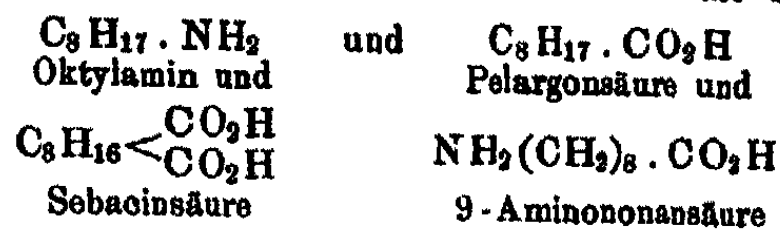


über.

Durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° erleiden die Verbindungen die Beckmann'sche Umlagerung in:



welche mit rauchender Salzsäure bei $180-200^\circ$ die Spaltproducte

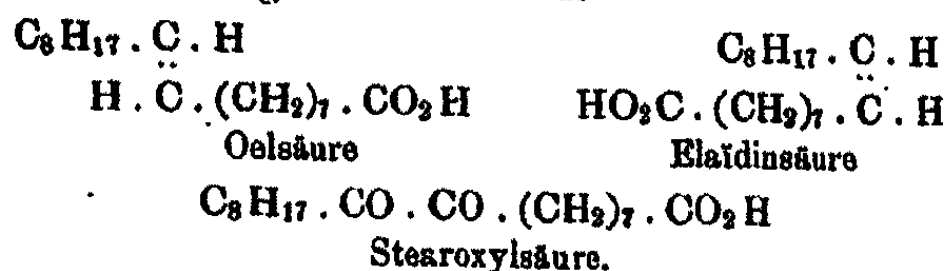


geben.

Die Isomeren sub I und II sind bisher nicht getrennt worden.

Die Ausbeute ist in allen Reactionen eine zufriedenstellende.

Aus der Formel $C_8H_{17} \cdot C : C \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$ für die Stearolsäure ergeben sich folgende Formeln für



Ketostearinsäure, $C_8H_{17} \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$.

1 Theil Stearolsäure wird in 5 Th. concentrirter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gelöst, wobei Selbaterwärmung und Entwicklung von viel schwefliger Säure stattfindet. Nach 3—4stündigem Stehen wird die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen und das ausgeschiedene Product mit Wasser vollständig ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet weisse, glänzende Blättchen, schmilzt bei 76° und ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem dagegen leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}O_3$.

Procente: C 72.49, H 11.40,

Gef. » » 73.07, 72.15, » 11.49, 11.43.

Ketostearinsäureäthylester, $C_8H_{17} \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2C_2H_5$,

entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt er in schönen, glänzenden, weissen Blättchen. Schmp. 41° .

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{38}O_3$.

Procente: C 73.62, H 11.64.

Gef. » » 73.72, » 11.96.

Ketoximstearinsäure.

Ein Molekül Ketostearinsäure wurde mit einem Molekül salzsaurem Hydroxylamin und drei Molekülen Aetznatron in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach Abdestilliren des Alkohols wird die alkalische Masse in Wasser gelöst, kalt mit verdünnter Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene ölige, stickstoffhaltige Product mit Aether aufgenommen. Das Oel erstarrt erst bei niedriger Temperatur zu einer weissen krystallinischen Masse. Die Reaction vollzieht sich fast quantitativ. Gegen Alkalien ist die Ketoximstearinsäure beständig, mit verdünnten Säuren spaltet sie sich beim Kochen in Hydroxylamin und Ketostearinsäure (Schmp. 76°).

Beckmann'sche Umlagerung.

Beim Zusammenbringen der Ketoximstearinsäure mit der 3- bis 5fachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur geht dieselbe unter Wärmeentwicklung in Lösung. Letztere wird eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann in viel Wasser gegossen. Das zuerst ölig ausgeschiedene Product erstarrt bei längerer Berührung mit Wasser zu einer weissen Masse, die man durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreit und aus Eisessig umkrystallisirt. Sie bildet dann weisse undeutliche Kryställchen und ist in Alkohol sehr leicht, im kalten Eisessig schwer, dagegen im heissen sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei $70-80^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{35}O_3N$.

Procente: C 69.00, H 11.18, N 4.47.

Gef. » » 68.93, » 11.35, » 4.83, 4.39.

Der unscharfe Schmelzpunkt dieser Substanz trotz völliger Analysenreinheit spricht dafür, dass sich aus dem die Stereoisomeren enthaltenden Ausgangsmaterial die beiden Verbindungen:



gebildet haben und gemischt vorliegen. Es gelang bisher nicht sie zu trennen.

Die Spaltung dieses Umlagerungsproductes erfolgt durch 3- bis 4stündiges Erhitzen desselben mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—200°. Zur Trennung der dabei entstehenden 4 Spaltproducte verfährt man folgendermaassen:

Der Rohrinhalt wird in Wasser gegossen und darauf im Dampfstrom destillirt. Hierbei geht ein öliges Destillat über, welches sich als

Pelargonsäure

erwies. Dasselbe erstarrt beim Abkühlen zu einer sauer reagirenden, blättrig-krystallinischen Masse, die bei 12.5° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}O_2$.

Procente: C 68.36, H 11.39.

Gef. » » 68.22, » 11.52.

Der Inhalt des Destillirkolbens wird hierauf mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt und im Dampfstrom weiter destillirt. In das Destillat geht jetzt ein in Wasser unlösliches, charakteristisch riechendes und stark alkalisch reagirendes Oel über, welches mit Aether ausgezogen wird. Durch Verdampfen desselben gewonnen, destillirt die Base bei 183—187°.

An der Luft zieht sie begierig Kohlensäure an, ein festes Carbonat bildend. In verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, giebt sie ein gelbes, krystallinisches Platindoppelsalz, dessen Analyse den Platingehalt des salzsauren Oktylaminplatinchlorids ergab.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{17}NH_2 \cdot HCl)_2 + PtCl_4$.

Procente: Pt 29.13.

Gef. » » 28.88.

Der Rückstand im Kolben wird jetzt mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt, wodurch eine krystallinische Säure ausfällt. Aus Wasser umkrystallisirt zeigt dieselbe den Schmp. 134°, sie ist im kalten Wasser sehr schwer, im heissen leicht löslich und erweist sich hierin wie durch die

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_4$.

Procente: C 59.28, H 8.86.

Gef. » » 59.00, » 8.99.

als Sebacinsäure.

Das Filtrat von der ausgeschiedenen Sebacinsäure wurde zur Trockne eingedampft und mit Aceton digerirt. Kochsalz bleibt hierbei ungelöst. Aus dem Aceton erhält man nach nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben Mittel einen weissen Körper der bei 115 bis 118° schmilzt.

Derselbe ist ein salzsaures Salz, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich und giebt mit Platinchlorid ein gelbes krystallinisches Platindoppelsalz. Aus der Analyse ergibt sich für denselben die Formel $C_9H_{20}O_2N.HCl$; er ist somit das salzsaure Salz der 9-Aminononylsäure.

Analyse: Ber. $C_9H_{20}O_2N.HCl$.

Procente: C 51.07, H 9.54, N 6.68.

Gef. » » 50.77, » 9.73, » 7.36.

Die Ausbeute bei der Spaltung des Umlagerungsproductes ist eine recht gute. Aus 20 g der Ketoximstearinsäure wurden erhalten:

- ca. 4 g Pelargonsäure,
- » 3 g *n*-Oktylamin,
- » 5 g Sebacinsäure,
- » 4 g 9-Aminononylsäure.

Org. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

34. J. Baruch: Nachtrag zur Spaltung der Behenolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In der diesbezüglichen früheren Abhandlung¹⁾ war es noch zweifelhaft gelassen worden, ob dem Product, welches bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Behenolsäure entsteht, die Formel $C_{22}H_{40}O_3$ oder $C_{22}H_{42}O_3$ zukäme. Der letzteren, welche ein Additionsproduct von Wasser an Behenolsäure wäre, stand die Analyse ihres Aethylesters entgegen.

Nachdem Fileti²⁾ darauf aufmerksam gemacht hat, dass manche dieser Substanzen sich nicht mit Kupferoxyd, sondern nur mit Bleichromat vollständig verbrennen lassen, habe ich die Analyse wiederholt und bin jetzt zu der Formel des Aethylesters als $C_8H_{17}.CO.(CH_2)_{12}.CO_2C_2H_5$ gelangt.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{48}O_3$.

Procente: C 75.39, H 12.04.

Gef. » » 75.40, » 12.34.

Die früher als Oxybrassidinsäure bezeichnete Säure erhält daher jetzt den rationellen Namen

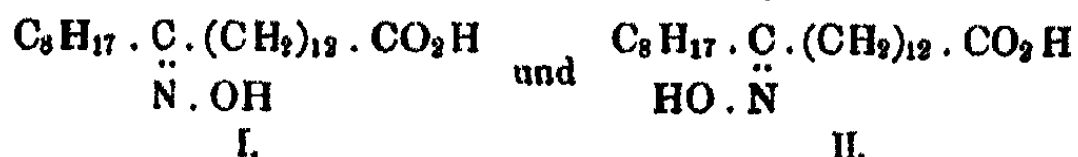
¹⁾ Diese Berichte 26, 1868.

²⁾ Fileti, Journ. f. prakt. Chem. 48, 338 (1893).

Ketobehensäure, $C_8H_{17} \cdot CO \cdot (CH_2)_{12} \cdot CO_2H$.

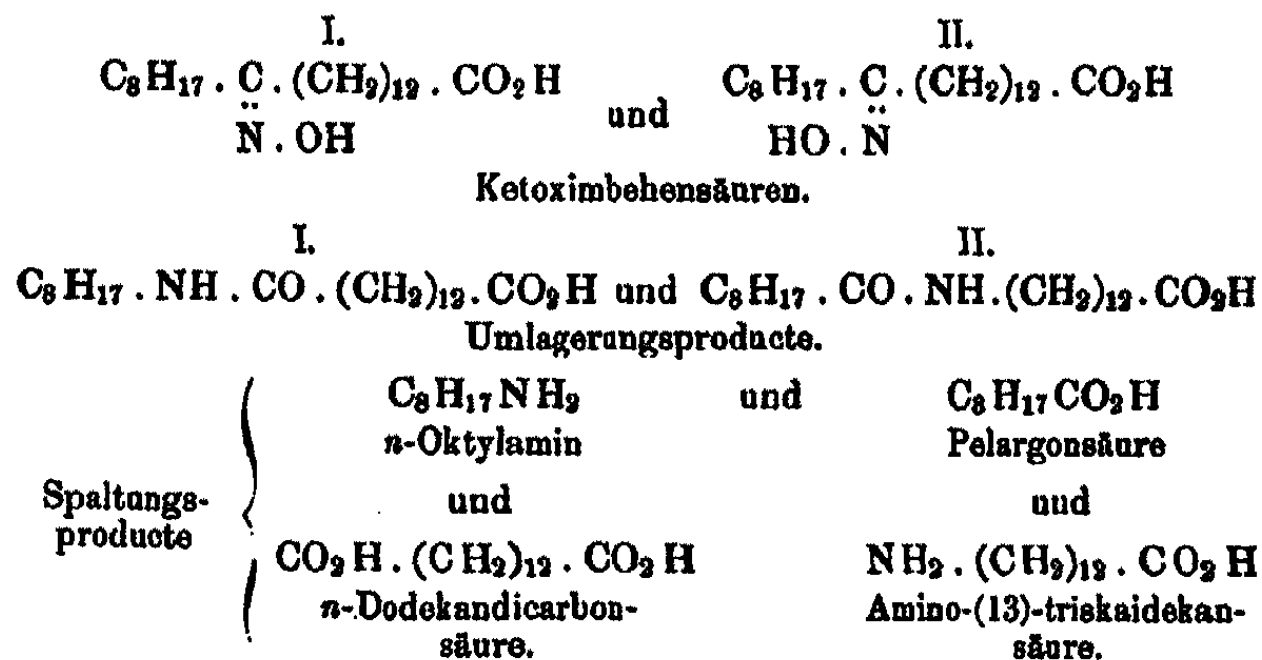
Nach den bei der Stearolsäure (siehe vorstehend) gemachten Erfahrungen schien es wahrscheinlich, dass auch bei der Oximierung der Ketobehensäure beide stereoisomere

Ketoximbehensäuren,



zugleich entstanden sein möchten. Diese Vermuthung findet nun in der That durch die Spaltungsproducte ihre Bestätigung. Bei der Weiterführung der Untersuchung der letzteren nach der oben in der Stearolsäurereihe angegebenen Richtung hat sich nämlich jetzt ergeben, dass ausser den früher gefundenen Producten, Pelargonsäure und Amino-(13)-triskaidekansäure, gleichzeitig Oktylamin und eine krystallinische zweibasische Säure entstehen. Die letztere hat noch nicht ganz sicher als die zu erwartende, von Brown und Walker¹⁾ auf anderem Wege dargestellte

n-Dodekandicarbonsäure, $CO_2H \cdot (CH_2)_{12} \cdot CO_2H$, bestimmt werden können. Der Zerfall würde hier analog wie in der vorstehenden Abhandlung erfolgen:



Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Ann. d. Chem. 261, 123.

35. Emil Fischer und Paul Hunsatz: Ueber den Hydrazidoacetaldehyd (Hydrazinoäthanal).

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(In der Sitzung vorgetragen von Hrn. E. Fischer.)

Nachdem der Amidoacetaldehyd aufgefunden und als ein relativ beständiges Product erkannt war, durfte man hoffen, auch die noch empfindlichere Hydrazingruppe mit der Aldehydgruppe combiniren zu können. Das ist uns nun auf demselben Wege gelungen, welcher zur Entdeckung des Amidoaldehyds geführt hat. Durch Einwirkung von freiem Hydrazin auf Chloracetal entsteht zunächst das Hydrazidoacetal. Dasselbe wird durch starke Salzsäure leicht in Alkohol und Hydrazidoaldehyd gespalten und das in Salzsäure schwer lösliche Hydrochlorat des letzteren scheidet sich unter den Versuchsbedingungen sofort krystallinisch ab. Das Salz ist in reinem und trockenem Zustande beständig, aber schon in wässriger Lösung wird es bald verändert.

Noch empfindlicher ist der freie Aldehyd. Versucht man ihn aus dem Hydrochlorat durch Natriumcarbonat oder Acetat in Freiheit zu setzen, so verwandelt er sich sofort in ein complicirtes Condensationsproduct. Er gleicht hierin vollkommen dem Amidoaldehyd. Gerade so wie dieser wird er ferner durch Phenylhydrazin leicht in das Phenylsazon des Glyoxals übergeführt.

Im Gegensatz zum Aldehyd ist das Hydrazidoacetal eine beständige und leicht zu behandelnde Base, welche mit Säurechloriden, Estern, Aldehyden, Senfölen, Isocyanaten eine Reihe meist schöner Derivate liefert. Da alle diese Producte bei der Behandlung mit Salzsäure an der Acetalgruppe gespalten werden und dabei Derivate des Hydrazidoaldehyds, bezw. deren Umwandlungsproducte liefern, so ist hier ein Ausgangsmaterial für eine grössere Anzahl von Synthesen gegeben, zu welchen die nachfolgenden Versuche den ersten Beitrag bilden sollen.

Hydrazidoacetal, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Ebenso wie bei der Bereitung des Amidoacetals ist auch hier ein Ueberschuss der Base erforderlich. Bei der nachfolgenden Vorschrift sind auf 1 Mol. Chloracetal 4 Mol. Hydrazin berechnet.

200 g käufliches Hydrazinsulfat werden zur Gewinnung der freien Base mit der gleichen Menge gepulverten Aetzkalis sorgfältig gemengt und nach Zusatz von wenig Wasser (zur Einleitung der Reaction) aus dem Oelbad bei $140-150^\circ$ abdestillirt. Das Destillat wird dann mit absolutem Alkohol auf 700 ccm verdünnt, mit 50 g reinem Chloracetal versetzt und im Autoclaven 6 Stunden auf $115-120^\circ$ im Oelbad erhitzt. Gasentwicklung findet bei dem Process nicht statt, die Lösung bleibt farblos und scheidet nur wenig Salmiak ab. War die Temperatur

über 130° gesteigert, so ist die Menge des letztern erheblich grösser und die Flüssigkeit braun gefärbt.

Zur Entfernung des Alkohols wird die Lösung zunächst aus dem Wasserbade abdestillirt. Dabei bleibt ein wässriger Rückstand, von einer dünnen Oelschicht überdeckt, welcher ausser dem Hydrazinacetal noch viel unverändertes Hydrazin und dessen Hydrochlorat enthält.

Versetzt man denselben mit sehr starker Natroudlauge, so scheidet sich das Hydrazidoacetal mit dem Rest des noch vorhandenen Alkohols als Oelschicht ab, welche leicht mit Aether aufzunehmen ist. Der ätherische Auszug wird auf dem Wasserbade eingedampft, dann der Rückstand mit Kaliumcarbonat sorgfältig getrocknet, von diesem abgegossen und im Vacuum bei einem Druck von etwa 15 mm fractionirt. Zunächst destillirt Alkohol und das noch beigemengte Hydrazin. Die von 80—100° übergehende Fraction besteht zum grössten Theil aus Hydrazidoacetal. Ihre Menge beträgt im Durchschnitt 17 g, das wäre 34 pCt. der Theorie berechnet nach der Menge des angewandten Chloracetals.

Da das Hydrazin ein werthvolles Material ist, so lohnt es sich, den unverbrauchten Theil wiederzugewinnen. Dasselbe befindet sich zum grössten Theil in der alkalischen Lösung, aus welcher das Hydrazinacetal ölig sich abschied, zum kleineren Theil in den verschiedenen Destillaten. Für seine Isolirung eignet sich am besten das Sulfat.

Das von 80—100° im Vacuum siedende Hydrazidoacetal ist für alle später beschriebenen Operationen direct brauchbar. Für die Analyse wurde es nochmals über Kaliumcarbonat getrocknet und von Neuem destillirt.

Die erhaltenen Zahlen stimmen leidlich auf die Formel:

Ber. für $C_6H_{16}N_4O_2$.

Procente: C 48.64, H 10.8, N 18.92.

Gef. » » 48.3, 48.6, » 10.6, 10.8, » 18.1.

Aber es gelingt auf diese Weise nicht, ein ganz reines Präparat zu gewinnen, weil sowohl beim Trocknen mit Kaliumcarbonat oder Baryumoxyd, wie auch bei der Destillation eine geringe, mit schwacher Gasentwicklung verbundene Zersetzung eintritt. Die Verbindung siedet unter dem Drucke von 13 mm zwischen 90—100° und besitzt einen eigenthümlichen ätherischen Geruch. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss, ist dagegen in concentrirten Alkalien schwer löslich. Sie reagirt stark alkalisch, bildet mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel und greift in reinem Zustande Gummi sehr stark an. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung in gelinder Wärme und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte ausserordentlich stark, verhält sich also in dieser Beziehung ganz wie die gewöhnlichen primären Hydrazine.

Ihre Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und gegen überschüssige Säure höchst empfindlich. Schöner Eigenschaften besitzen das Pikrat und Oxalat. Das erstere scheidet sich beim Zusammenbringen der Componenten in ätherischer Lösung bald in blassgelben Kryställchen ab, welche bei 137—138° (uncorr.) schmelzen.

Das saure Oxalat scheidet sich sofort krystallinisch ab, wenn man Hydrazidoacetal in der fünffachen Menge Alkohol löst, und etwas mehr als die berechnete Menge Oxalsäure (ebenfalls in Alkohol gelöst) hinzufügt. Das Salz lässt sich leicht aus 60 procentigem Alkohol umkrystallisiren und bildet dann feine, zum Theil sternförmig verwachsene Nadeln, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_8H_{18}O_6N_2$.

Procente: C 40.34, H 7.62, N 11.76,

Gef. » » 40.44, » 7.61, » 11.85, 12.08.

Das Salz ist in heissem Alkohol und in Wasser leicht löslich, in kaltem Alkohol dagegen recht schwer und in Aether fast unlöslich. Beim raschen Erhitzen schmilzt es bei 136° unter völliger Zersetzung.

Das Hydrazidoacetal verbindet sich sofort mit Benzaldehyd oder Nitrobenzaldehyd unter Wasserabspaltung zu öligen Hydrazonen. Ebenso energisch reagirt es mit Brenztraubensäure und Acetessigester. Ferner wird es durch salpetrige Säure sofort angegriffen und in ein schwach gelbes Oel verwandelt; auch mit Jodmethyl verbindet es sich. Diese Vorgänge sollen später genauer untersucht werden.

Hydrazidoacetaldehyd (Hydrazinoäthanal).

Die Spaltung des Hydrazidoacetals durch rauchende Salzsäure erfolgt noch rascher als beim Acetalamin, und der gebildete Aldehyd scheidet sich sofort als schwerlösliches Hydrochlorat ab. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es nötig, jede Temperaturerhöhung zu vermeiden. Dementsprechend trägt man 1 Theil Hydrazidoacetal allmählich unter Umrühren in 3 Theile Salzsäure, welche bei 0° gesättigt und in einer Kältemischung gut gekühlt ist. Schon während der Operation beginnt die Krystallisation des Hydrochlorats, während die Flüssigkeit sich erst rothgelb, später rothbraun färbt. Etwa 15 Minuten nach beendeter Mischung wird über Glaswolle abgesaugt und mit wenig starker gekühlter Salzsäure gewaschen. Auf einer Thonplatte im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ist das Product ein schwach gelbes krystallinisches Pulver, und die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt. des angewandten Acetals, das entspricht 52 pCt der Theorie. Für die Analyse wurde das frisch bereitete Salz ohne vorheriges Trocknen in 5 Theilen kalten Wassers gelöst und aus der stark gekühlten Lösung durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure wieder gefällt. Dieses Präparat war nahezu farblos und konnte über

Schwefelsäure und Natronkalk leicht bis zu constantem Gewicht getrocknet werden. Es besass dann die Zusammensetzung $\text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{HCl}$.

Analyse: Ber. Procento: C 21.7, H 6.36, N 25.33, Cl 32.2,
 » Gef. » » 22.1, » 6.63, » 24.97, » 32.7.

Das Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, aber fast gar nicht in absolutem Alkohol. Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt es sich gegen 98° unter heftiger Gasentwicklung.

Die kalte wässrige Lösung erfährt schon nach kurzer Zeit eine eigenartige Veränderung, sie trübt sich durch Abscheidung eines amorphen Products, von welchem unten noch die Rede sein wird, und färbt sich allmählich rothbraun.

Das Chloroplatinat fällt aus der alkoholischen Lösung durch Aether in gelben, leicht löslichen Flocken aus. Ueberschüssiges Alkali erzeugt in der kalten Lösung des Hydrochlorats keine sichtbare Veränderung, beim Kochen entweicht viel Ammoniak, jedoch ohne die Braunfärbung, welche beim Amidoaldehyd unter denselben Bedingungen eintritt. Ferner reducirt die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung ausserordentlich stark.

Alle Versuche, den freien Hydrazidoaldehyd zu gewinnen, scheiterten an seiner Unbeständigkeit. Wie oben schon erwähnt, findet bereits beim Stehen der kalten wässrigen Lösung des Hydrochlorats die Abscheidung eines amorphen Products statt. Dasselbe entsteht in viel reichlicherer Menge, wenn man die Salzsäure des Hydrochlorats bindet. Am schönsten wird die Erscheinung bei Anwendung von Natriumacetat. Fügt man dieses Salz im Ueberschuss zu einer kalten, wässrigen Lösung des salzsauren Hydrazidoaldehyds, so findet bald die Abscheidung des Products statt, welches anfangs farblos, später schwach gelb ist. Nach einer Stunde ist in der Regel die Reaction beendet. Die amorphe Masse wurde auf der Pumpe filtrirt, erst mit Wasser, später mit Alkohol und Aether sorgfältig gewaschen und im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid mehrere Tage bis zum constanten Gewicht getrocknet. Sie bildet dann ein schwach röthlich-gelbes Pulver, bräunt sich schon etwas beim Erhitzen auf 100° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist in Wasser, Alkohol und Natronlauge so gut wie unlöslich, reducirt aber beim Kochen die Fehling'sche Lösung. In warmer Salz- oder Schwefelsäure löst sie sich, aber mit dunkelrother Farbe und unter Zersetzung. Diese Lösung bleibt bei Zusatz von Natronlauge klar, entwickelt aber beim Kochen damit viel Ammoniak und färbt sich dunkel. Ebenso reducirt sie die Fehling'sche Lösung.

Die Analyse des festen Products ergab folgende Zahlen:

Gef. Procento: C 37.24, H 6.88, N 45.33.

Da der Hydrazidoaldehyd 32.4 pCt. Kohlenstoff, 8.1 pCt. Wasserstoff und 37.8 pCt. Stickstoff enthält, so deutet die Analyse an, dass das Umwandlungsproduct durch Austritt von Wasser entsteht. Eine Formel für dasselbe abzuleiten, scheint uns zwecklos, da seine Eigenschaften keinerlei Garantie für die Reinheit bieten.

Auch kohlensaure Alkalien erzeugen aus dem salzsauren Hydrazidoaldehyd diese amorphe Substanz, dagegen entsteht sie nicht in der alkalischen Lösung des Aldehyds.

Verwandlung des Hydrazidoaldehyds in Glyoxalphenylosazon.

Versetzt man die etwa 20procentige Lösung des salzsauren Hydrazidoaldehyds mit der für 4 Moleküle berechneten Menge reinen Phenylhydrazins und einigen Tropfen Essigsäure, so fällt erst salzsaures Phenylhydrazin aus. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich dasselbe wieder, und bald erscheinen an seiner Stelle die blassgelben Blättchen des Glyoxalphenylosazons. Die Reaction ist im Laufe einer halben Stunde grösstentheils vollendet, und die Ausbeute beträgt mehr als 50 pCt. der Theorie. Das Glyoxalphenylosazon wurde aus Alkohol umkrystallisirt und durch Analyse und Schmelzpunkt identificirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}N_4H_{14}$.

Procente: N 23.53.

Gef. « » 23.21.

Die Reaction verläuft also ganz in der gleichen Weise wie beim Amidoacetaldehyd¹⁾ oder dem Isoglucosamin²⁾ und ist der Osazonbildung bei den Zuckern an die Seite zu stellen.

Derivate des Hydrazidoacetals.

Wie leicht begreiflich, ist die Base ausserordentlich reactionsfähig; von ihren zahlreichen Derivaten haben wir nur einige näher untersucht.

Dibenzoylhydrazidoacetal, $(C_6H_5CO)_2N_2H \cdot CH_2CH(OC_2H_5)_2$. Die Verbindung entsteht in fast quantitativer Menge auf folgende Weise: Zu einer stark gekühlten, etwa 20procentigen wässrigen Lösung von 1 Theil Hydrazidoacetal fügt man etwas mehr als die für 3 Moleküle berechnete Menge Natronlauge und lässt dann unter kräftigem Umschütteln rasch 2 Theile Benzoylchlorid eintropfen. Wenn die Operation nur einige Minuten dauert, so entsteht eine fast farblose, nur durch eine geringe Menge Oel getrübe Flüssigkeit. Dieselbe wird sogleich filtrirt und mit Schwefelsäure übersättigt. Dabei scheidet sich ein farbloses zähes Oel aus, welches bei guter Kühlung bald

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 26, 95.

²⁾ Ebend. 19, 1923.

krystallinisch erstarrt. Für die Analyse wurde das Product aus Aether umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{20}N_2O_4H_{24}$.

Procente: C 67.41, H 6.74, N 7.86.

Gef. » » 67.14, » 7.12, » 8.12.

Das Dibenzoylhydrazidoacetal schmilzt bei 125° . In Wasser ist es sehr schwer löslich und schmilzt beim Kochen damit. In Alkohol ist es ausserordentlich leicht, in Ligroin schwer löslich. Von Aether wird es zwar langsam, aber in reichlicher Menge gelöst und krystallisirt daraus ebenfalls ziemlich schwer beim Verdunsten. In Alkalien löst sich die reine Substanz schon in der Kälte leicht, während das Rohproduct dabei einen geringen Rückstand lässt. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber die ammoniakalische Silberlösung beim Kochen. Von starker Salzsäure wird die Verbindung schon in der Kälte unter Abscheidung von Benzoesäure zersetzt.

Benzolsulfohydrazidoacetal, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N_2H_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. 1 Theil Hydrazidoacetal wird in 5 Theilen Wasser gelöst, dann die für 1 Molekül berechnete Menge Natronlauge und schliesslich 1 Theil Benzolsulfochlorid zugefügt. Beim kräftigen Umschütteln verschwindet das Chlorid sehr bald, und an seine Stelle tritt ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllt. Derselbe wird filtrirt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Ligroin umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}SO_4$.

Procente: N 9.72, C 50.00, H 6.98,

Gef. » » 9.68, » 50.28, » 7.31.

Die Substanz schmilzt bei 68° . Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwieriger in heissem Ligroin, sehr schwer in Wasser. In Folge dessen reducirt sie auch die Fehling'sche Lösung sehr langsam. In starker Salzsäure löst sie sich schon in der Kälte rasch auf, aber schon nach kurzer Zeit scheidet die Flüssigkeit ein neues Product als schwach gelben, krystallinischen Niederschlag ab.

Oxalyldihydrazidoacetal, $\begin{matrix} CO \cdot N_2H_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ CO \cdot N_2H_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix}$

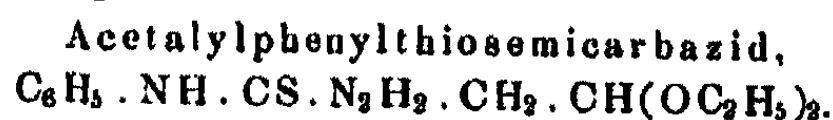
Trägt man 1 Theil Oxaläther in die kalte 50procentige wässrige Lösung von 2 Theilen Hydrazidoacetal ein, so erwärmt sich das Gemisch gelinde, scheidet Oeltropfen ab, und nach einigen Stunden erfolgt die Krystallisation der Oxalylverbindung. Dieselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{14}N_4H_{30}O_6$.

Procente: N 16.00, C 48.00, H 8.57.

Gef. » » 15.85, » 47.61, » 8.61.

Sie schmilzt bei 134° , löst sich in heissem Alkohol sehr leicht, ebenfalls in heissem Wasser und reducirt in der Wärme die Fehling'sche Lösung.



Dieser Thioharnstoff entsteht sehr leicht und in quantitativer Ausbeute aus gleichen Molekülen Phenylsenföl und Hydrazidoacetal. Wegen der starken Erwärmung giesst man das Senföl allmählich und unter Abkühlen zu der Base. Von letzterer wird zweckmässig zum Schluss ein kleiner Ueberschuss zugesetzt, bis der Geruch des Senföls ganz verschwunden ist. Das Product ist zunächst ein zähes Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Wird die feste Masse in der doppelten Menge siedenden Alkohols gelöst, so scheiden sich beim Erkalten grosse schön ausgebildete Tafeln ab, welche bei $97 - 98^{\circ}$ schmelzen und die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{N}_3\text{H}_{21}\text{SO}_2$ haben.

Analyse: Ber. Procente: N 14.85, C 55.12, H 7.42, S 11.31.

Gef. » » 15.21, » 54.99, » 7.68, » 11.50.

Der Schwefelharnstoff ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. In heissem Wasser schmilzt er und löst sich in geringer Menge. Diese Lösung trübt sich beim Abkühlen durch Ausscheidung von feinen Oeltröpfchen, welche sich bald in Kryställchen verwandeln. In verdünnten Alkalien ist die Substanz nicht löslicher als in Wasser. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung in der Wärme, aber wegen der geringen Löslichkeit nur langsam.

Interessant ist ihr Verhalten gegen Salzsäure. Sie wird von verdünnter Säure wegen des Mangels basischer Eigenschaften in der Kälte nicht gelöst, aber beim Erwärmen unter Abspaltung von Alkohol in eine neue, stark basische Verbindung verwandelt. Zur Bereitung der letzteren wird der gepulverte Thioharnstoff mit der 20 fachen Menge 5 procentiger Salzsäure zuerst auf dem Wasserbade und später einige Minuten zum Kochen erhitzt. Dabei geht er bis auf einen geringen harzigen Rückstand in Lösung, und es tritt ein schwacher Geruch nach Senföl auf. Man lässt nun erkalten, filtrirt den hierbei entstehenden amorphen Niederschlag ab, übersättigt die Flüssigkeit mit Natronlauge und extrahirt das abgeschiedene Oel mit Aether.

Die beim Verdampfen als röthlich gefärbtes zähes Oel zurückbleibende Base wird dann mit viel Ligroin ausgekocht, von dem amorphen braunen Rückstände abgegossen und nach dem Erkalten der Lösung durch Einleiten von Salzsäure als Hydrochlorat gefällt. Dasselbe bildet einen farblosen Niederschlag, welcher aus siedendem Alkohol leicht krystallisirt werden kann.

Für die Analyse wurde ein zweimal umkrystallisirtes und bei 100° getrocknetes Präparat benutzt.

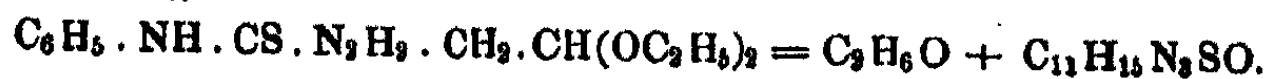
Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}N_3SO \cdot HCl$.

Procente: C 48.26, H 5.85, N 15.36, Cl 12.97, S 11.70.

Gef. » » 48.08, » 6.18, » 15.19, » 12.87, » 11.42.

Das Hydrochlorat schmilzt nicht scharf gegen 175° unter Zersetzung. Es löst sich leicht in kaltem Wasser und ziemlich leicht in heissem Alkohol.

Diese neue Base entsteht aus dem Thioharnstoff nach der Gleichung:



Aus dem Acetal wird also ebenso wie bei der Behandlung des Acetalylphenylthioharnstoffs durch concentrirte Schwefelsäure¹⁾ nur eine Aethoxylgruppe abgespalten und dann wahrscheinlich ein Kohlenstoffstickstoffring gebildet, dessen Structur durch weitere Versuche festzustellen ist.

36. Emil Fischer und Franz Müller:

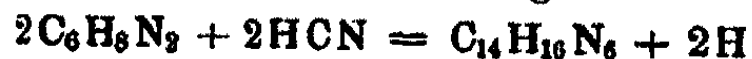
Ueber die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Phenylhydrazin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. Januar.)

Beim Erhitzen des Phenylhydrazins mit starker Blausäure auf 100° entsteht, wie der Eine von uns früher angegeben hat²⁾, neben einem dunkelgefärbten Oel in geringer Menge eine krystallisirte Base, welche als directes Additionsproduct der angewandten Agentien aufgefasst und mit den Amidinen in Parallele gestellt wurde.

Die genauere Untersuchung derselben hat aber ergeben, dass die Verbindung nicht die Formel $C_7H_9N_3$, sondern $(C_7H_8N_3)_2$ besitzt und mit dem von Senf dargestellten Cyanphenylhydrazin³⁾ identisch ist. Der frühere Irrthum erklärt sich aus dem geringen Unterschied in den procentischen Werthen, welche die beiden Formeln verlangen. Diese Bildung des Cyanphenylhydrazins aus Cyanwasserstoff unter den von uns angewandten Bedingungen ist ein sehr merkwürdiger Vorgang, welcher der empirischen Gleichung:



entspricht. Da der Wasserstoff nicht in Gasform auftritt, so wird er wahrscheinlich vom Phenylhydrazin aufgenommen, welches dann hier in ähnlicher Weise oxydirend wirken würde, wie bei der Bildung der

¹⁾ Wohl und Marckwald, diese Berichte 22, 577.

²⁾ E. Fischer, Diese Berichte 22, 1933.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem., neue Folge 35, 531.

Osazone aus den Zuckerarten. Ob nun aber diese Oxydation die Blausäure selbst trifft, oder ob sie erst stattfindet, nachdem dieselbe sich mit dem Phenylhydrazin vereinigt hat, liess sich nicht entscheiden.

Die Ausbeute betrug unter den früheren Versuchsbedingungen höchstens 5 pCt. und das Product war ziemlich schwierig zu reinigen; etwas bessere Resultate erhält man bei folgender Abänderung:

Ein Gemisch von 100 g Phenylhydrazin, 50 g Wasser und 20 ccm wasserfreier Blausäure wurde im verschlossenen Gefäss 48 Stunden auf 60° erhitzt, dann die nach 12stündigem Stehen in der Kälte ausgeschiedene Krystallmasse abfiltrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug 8—8.5 pCt. des angewandten Phenylhydrazins, und das Product war nur wenig gefärbt. Die Analyse des 2 Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirten, aus glänzenden Blättchen bestehenden Körpers führte zu der Formel: $C_7H_5N_3$, bezw. $C_{14}H_{10}N_6$:

Analyse: Ber. Procente: H 5.97, C 62.69.

Gef. » » 6.01, » 62.89.

Die früheren Angaben über Schmelzpunkt und andere Eigenschaften können wir vollauf bestätigen; dieselben stimmen aber auch genau mit der Beschreibung überein, welche Senf von dem Cyanphenylhydrazin macht.

In neuester Zeit hat Bladin¹⁾ durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und seinen Homologen Ditrizolverbindungen dargestellt, welche schön krystallisirende Körper sind. Wir hatten dieselben Verbindungen aus unserem Präparat hergestellt, bevor seine Identität mit dem Cyanphenylhydrazin erkannt war, und da ihre Eigenschaften den Angaben Bladin's entsprechen, so ist dieses ein neuer Beweis für die Gleichheit der Ausgangsmaterialien.

Bis-phenyl-methyltriazol

entsteht nach Bladin aus Cyanphenylhydrazin und Essigsäureanhydrid nach der Gleichung:



Das von uns dargestellte Präparat besass ebenfalls die Zusammensetzung $(C_9H_8N_3)_2$:

Ber. für $C_{18}H_{14}N_6$.

Procente: H 5.06, C 68.35.

Gef. » » 5.32, 5.39, » 68.28, 68.49.

Bis-phenyl-äthyltriazol und Bis-phenyl-propyltriazol, aus Propionsäure- bzw. Buttersäureanhydrid dargestellt, besaßen den von Bladin angegebenen Schmelzpunkt.

¹⁾ Ueber Triazol- und Tetrazolverbindungen: Abhandlung der Königl. Ges. d. Wissenschaften zu Upsala 1893.

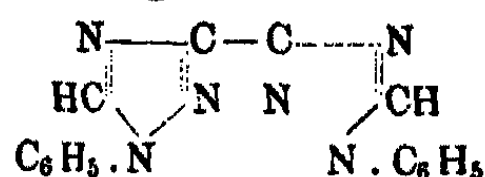
Endlich haben wir noch mit der aus Blausäure bereiteten Base und Ameisensäure eine Ditrizolverbindung dargestellt, welche von Bladin noch nicht beschrieben ist. Zu dem Zweck wurde das Cyanphenylhydrazin mit der 4fachen Menge reiner Ameisensäure 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die rothbraune Lösung schied bei längerem Stehen den grössten Theil der neuen Verbindung krystallisirt ab. Den Rest gewinnt man aus der Mutterlauge durch Verdünnen mit Wasser. Zur Analyse wurde der Körper ein Mal aus Alkohol und dann aus Eisessig umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Analysen: Ber. für $C_{16}H_{12}N_6$.

Procente: H 4.17, C 66.67.

Gef. „ „ 4.29, „ 66.43.

Die Substanz wäre nach der von Bladin angewandten Nomenclatur: Bis-phenyltriazol zu nennen und nach den neueren Versuchen von Andreocci, Widman, Bamberger und de Gruyter über die Triazole wohl in folgender Weise zu formuliren:



Sie schmilzt bei 277—278° (corr.), ist in heissem Eisessig ziemlich leicht, in heissem Alkohol dagegen recht schwer und in Wasser garnicht löslich. In verdünnten und concentrirten Mineralsäuren löst sie sich in der Hitze und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

37. S. Tanatar: Ueber die Reaction zwischen salzsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit.

[Berichtigung.]

(Eingegangen am 4. Januar.)

Zu meiner vorläufigen Mittheilung über diesen Gegenstand im Journ. d. russ. chem. Ges. (die in diesen Berichten referirt ist¹⁾) habe ich zu berichtigen, dass der Zusatz von Kalk die Ausbeute an untersalpetriger Säure vermindert. Ueberhaupt geht die Reaction in alkalischen Lösungen und in Gegenwart von Magnesia, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd und kohlensaurem Kalk viel schlechter. Wird die sauer reagirende Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zuerst neutralisirt, so reagirt sie nicht mit Natriumnitritlösung. Die heftige Reaction zwischen festem salzsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit bleibt aus, wenn einer von diesen Körpern mit Kalk, Magnesia oder Zinkoxyd gemischt ist. Es scheint, dass nur freie salpetrige Säure auf Hydroxylaminsalze einwirkt.

Odessa, Universität, 12/24. December 1893.

¹⁾ Diese Berichte 26, Ref. 764.

•
•
•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

Inhaltsangabe zu No. 2.

	Seite		Seite
Sitzung vom 22. Januar 1894 . . .	189	45. Friedländer, P. und Reinhardt, O., Ueber Naphtochinonchlorimide	238
Mittheilungen:		46. Michaelis, A., Untersuchungen über aromatische Borverbindungen	244
38. Friedländer, P. und Zeitlin, M., Ueber die Zersetzung einiger substituierter Diazobenzolimide . . .	192	47. —, u. Loesner, H., Ueber nitrierte Phenylarsenverbindungen . . .	263
39. Bamberger, Eug. und Frew, William, Synthese des Isocumarins und einiger Abkömmlinge des Isochinolins	198	48. —, u. Gimborn, H. v., Ueber das Betaïn und Cholin des Triphenylphosphins	272
40. Feist, Franz, Notizen über Reduktionsversuche mit Benzildioxim	218	49. Traube, Wilhelm, Ueber Harnstoffderivate des Diacetonamins . . .	277
41. Perkin, W. H. jun., Ueber Hexamethylenbromid	216	50. Piloty, Oscar, Quantitative Analysen durch Elektrolyse . . .	280
42. Kehrman, F., Ueber die Isomerie der beiden Benzoyl-äther und Methyläther des Chlorchinon-meta-oxims	217	51. Liebermann, C., Zur Bildung von Allosäuren und über Allofurfuracrylsäure	283
43. Pechmann, H. v. und Vanino, L., Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure . . .	219	52. —, Ueber die β -Oxalkylbenzylmalonsäuren	289
44. Schmidt, F. W., Ueber die Anwendung von ammoniakalischem Quecksilbercyanid in der quantitativen Analyse	225	53. Lintner, C. J., Erwiderung	298
		Berichtigung	296
		Referate: Siehe nachstehend.	
		Bericht über Patente von Ulrich Sachse: Siehe nachstehend.	

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bamberger, E. 198.	Liebermann, C. 288. 289.	Piloty, O. 280.
Feist, F. 218.	Lintner, C. J. 298.	Reinhardt, O. 238.
Frew, W. 198.	Loesner, H. 263.	Schmidt, F. W. 225.
Friedländer, P. 192. 238.	Michaelis, A. 244. 263. 272.	Traube, W. 277.
Gimborn, H. v. 272.	Pechmann, H. v. 219.	Vanino, L. 219.
Kehrman, F. 217.	Perkin, W. H. jun. 216.	Zeitlin, M. 192.

Referate.

	Seite		Seite
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.		Physiologische Chemie.	
Dunér, Enthält die Sonnenatmosphäre Sauerstoff?	48	Berthelot, Ueber die Selbsterhitzung und Selbstentzündung des Heus	49
Tanret, Ueber die Haltbarkeit der Sublimatlösung (1:1000) an der Luft	43	Dehérain, P. P., Ueber die Zusammensetzung der im Winter von bebauten und unbebauten Aeckern abfließenden Drainagewässer	49
Kurnakow, N., Ueber complexe Metallbasen	48	Béchamp, A., Ueber Casein und dessen Phosphorgehalt	49
Organische Chemie.		Coninck, Oechsner de, Beitrag zur Kenntnis der Ptomaine . .	50
Grimaux, E., Ueber Estragonöl und seine Umwandlung in Anethol	46	Analytische Chemie.	
Monnet, P. u. Barbier, Ph., Eine neue Quelle für Rhodinol	47	Denigès, G., Verfahren, um Silber in jeglicher Form zu titrieren .	50
Bouchardat, G., Camphen im Lavendelöl	47		
Oliviero, Flüchtige Kohlenwasserstoffe des Baldrianöls	47		
Markownikow, W., Untersuchung des Suberons	47		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Barbier, Ph. 47.	Denigès, G. 50.	Monnet, P. 47.
Béchamp, A. 49.	Dunér 48.	Oechsner de Coninck 50.
Berthelot 49.	Grimaux, E. 46.	Oliviero 47.
Bouchardat, G. 47.	Kurnakow, N. 48.	Tanret 48.
Dehérain, P. P. 49.	Markownikow, W. 47.	

Bericht über Patente.

	Seite		Seite
Heckmann, C., in Berlin. Auslaugungsverfahren. (D. P. 71872 1892)	51	zur Verwendung als Füllmasse für Sammlerelektroden. (D. P. 71431 1892)	51
Riekmann, A., in London. Diaphragma für elektrolytische Zellen. (D. P. 71878/1898)	51	Berliner Accumulatorenwerke vorm. E. Correns & Cie., Actien-Gesellschaft, in Charlottenburg. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von fein vertheiltem Blei in Verbindung mit anderen, in Schwefelsäure löslichen Metallen. (D. P. 71679/1892)	52
Berliner Accumulatorenwerke vorm. E. Correns & Cie., Actien-Gesellschaft, in Charlottenburg. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von fein vertheiltem Blei			

Seite	Seite
Claus, K. Fr. und Elsner, J. A., in London. Apparat zur Her- stellung von Sauerstoff nach dem durch Patent 55604 geschützten Verfahren. (D. P. 71807/1891)	52
Chemische Fabrik Betten- hausen (Marquart & Schulz), in Bettenhausen-Kassel. Verfahren zur Darstellung von Borsäure und Borax aus borsäurehaltigen Mine- ralien. (D. P. 71810/1892)	52
Nahnsen, G., in Köln a. Rh., Elektrometallurgische Gewinnung von Zink. (D. P. 71155/1891)	53
Braconier, C., in Lüttich (Belgien). Verfahren zur Reinigung von phos- phathaltigem kohlensaurem Kalk. (D. P. 71824/1898)	53
Bertina, W., in Schlierstein. Ver- fahren zur Herstellung von Kunst- sandstein. (D. P. 71298/1892)	53
Spöttl, M., in München. Verfahren zur Herstellung von wetterfesten weißen Steinen. (D. P. 71299 1892)	53
Schenk, A. H., in Hamburg. Ver- fahren zum Entfärben und Klären von gerbstoffhaltigen Flüssig- keiten. (D. P. 71809/1892)	54
Halenke und Möslinger, in Speyer. Verfahren zur Abscheidung von Thonerde und Eisen aus den damit verunreinigten weinsauren Laugen. (D. P. 71869/1892)	54
Heyden, F. v., Nachfolger, in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Halogen- und Amidoacetophenonderivaten. (D. P. 71812/1892)	54
Kossel, A. und Schlömann, W., in Berlin. Trennung primärer von secundären und tertiären Aminbasen. (D. P. 71828/1898)	54
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung der Jodosobenzoessäure. (D. P. 71846/1898)	55
Baum, H., in Frankfurt a/M. Ver- fahren zur Darstellung chlor- bezw. bromhaltiger <i>i</i> -Dithiosalicyl- säuren. (D. P. 71425/1892)	55
Heyden, F. v., Nachfolger, in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung hochmolecularer Säureester des Kreosots, Guajacols und Kreosols. (D. P. 71446/1892)	56
Farbwerke vorm. Meister, Lu- cius & Brüning, in Höchst a. M. Verfahren zum Färben von Wolle mit Sulfosäuren von Alizarinfarb- stoffen. (D. P. 70861/1892)	56
Rotten, M. M., in Berlin. Ver- fahren zum Färben von Textil- stoffen jeder Art in der Indigo- küpe. D. P. 71201/1892)	56
Cassella, L. & Co., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Triazofarbstoffen aus Amido- naphtholdisulfosäure. (D. P. 71801 1891)	56
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farb- stoffe aus Anthradichinonen und Phenolen. (D. P. 71806/1891)	57
—, Verfahren zur Darstellung von β -Naphthohydrochinonthio- sulfosäure. (D. P. 71814/1892)	57
Badische Anilin- und Soda- Fabrik, in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Auramin. (D. P. 71820/1898)	57
Cassella, L. & Co., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe. (D. P. 71829/1891)	58
Leonhardt, A. & Co., in Mühl- heim a. M. Verfahren zur Dar- stellung von Orangefarbstoffen der Acridinreihe. (D. P. 71862/1892)	58
Geigy, J. R. & Co., in Basel. Ver- fahren zur Darstellung von <i>p</i> -Amido- phenolsulfosäuren aus <i>p</i> -Nitroso- phenol. (D. P. 71868/1892)	58
Gesellschaft für chemische Industrie, in Basel. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe der Triphenylmethan- reihe aus Dichlorbenzaldehyd. (D. P. 71870/1892)	58
Darand, L., Huguenin & Co., in Hünningen i. E. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Dioxydiphenylmethan und den Condensationsproducten von Formaldehyd mit Benzidin. (D. P. 71877/1898)	59
Suelzer, A., in Monfouat par les Eglisottes (Gironde). Einrichtung zur Herstellung von Sulfitzellstoff. (D. P. 71048/1898)	59
Dessauer, A., in Aschaffenburg. Verfahren zur Herstellung wasch- barer weißer und farbiger Glacé-	

	Seite		Seite
farben für photographische und lithographische Cartonpapiere. (D. P. 71805/1898)	59	Greiner, W., in Braunschweig. Verdampfapparat mit beschleunigter Circulation. (D. P. 71271/1892)	60
Lippe, J. Ph., in Dresden. Gersten-Weich- und Waschapparat. (D. P. 71244/1893)	59	Koenig, L., in Berlin. Vorrichtung zum Füllen von Sprengstoffpatronen. (D. P. 71415/1898) .	60

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik 57.	Durand, L., Huguenin & Co. 59.	Heyden, F. v. Nachf. 54. 56.
Baum, H. 55.	Elsner, J. A. 52.	Koenig, L. 60.
Berliner Accumulatorenwerke vorm. E. Correns & Cie. 51. 52.	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 57.	Kossel, A. 54.
Bertina, W. 53.	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning 55. 56.	Leonhardt, A. & Co. 58.
Braconier, C. 58.	Geigy, J. R. & Co. 58.	Lipps, J. Ph. 59.
Cassella, L. & Co. 56. 58.	Gesellschaft für chemische Industrie 58.	Möslinger 54.
Chemische Fabrik Bettenhausen (Marquart & Schulz) 52.	Greiner, W. 60.	Nahsen, G. 53.
Claus, K. Fr. 52.	Halenke 54.	Riekmann, A. 51.
Dessauer, A. 59.	Heckmann, C. 51.	Rotten, M. M. 56.
		Schenk, A. H. 54.
		Schlömann, W. 54.
		Spöttl, M. 53.
		Suelzer, A. 59.

Sitzung vom 22. Januar 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Eduard Freyhoff, Verlagsbuchhändler in Oranienburg, macht darauf aufmerksam, dass am 8. Februar 100 Jahre seit der Geburt Runge's, des berühmten Entdeckers der basischen und sauren Bestandtheile im Steinkohlentheer, verflossen seien. Runge, ein Bürger Oranienburgs, habe seine Tage daselbst in ärmlichen Verhältnissen beschlossen. Mehrere Einwohner seiner Heimathstadt gedenken am Abend des 8. Februar sich zur Feier von Runge's hundertjährigem Geburtstag zu versammeln und laden die Deutsche chemische Gesellschaft ein, an dieser Feier theilzunehmen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Schnell, Dr. Hans, Hannover;	
Meyer, Hans, Wien;	
Loebener, Dr. Paul,	
Unger, Karl,	
Neumann, Franz,	
Schwalm, Julius,	
Lipezynski, Erich,	
Edwards, Charles H.,	
Herbig, Adolf,	Göttingen;
Mach, Heinrich,	
Umbgrove, Herm.,	
Wegener, Wilh.,	
Whittelsey, Theod.,	
Guericke, Rich.,	
Conroy, James T.,	
Ipatjew, Wlad., St. Petersburg;	
Kraus, J. N., Berlin;	
Kitzing, J., Dessau;	
Dahl, G. A., Barmen;	
Spivey, W. T. N.,	} Cambridge;
Young, F. S.,	

Schey, L. T. C.,	}	Leiden;
Hoyer, D. P.,		
Reklinghausen, Max v., Heidelberg;		
Knorr, Ed.,	}	Jena;
Scharff, Max,		
Löffler, Peter,		
Hülss, Karl,		
Schwabe, Karl,		
Meimberg, Franz, Zürich;		
Lachmann, Arthur,	}	München;
Stange, Otto,		
Manchot, Wilhelm,		
Meyer, Karl,		
Westphal, F.,	}	Berlin;
Marckwald, E.,		
Braun, Jos.,		
Lehmkuhl, J. N.,		
Asch, D.,		
Ginsberg, Max,	}	Genf.
Markusfeld, Jos.,		
Funcke, Friedr.,		

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Herzfeld, Dr. Rob., Corneliusstr. 8, Crefeld (durch E. Diekhoff und C. Engler);	
Bach, Dr. Carl, Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen (durch A. Bernthsen und A. Holt);	
Fortner, Paul, Albrechtgasse 1,	} Graz (durch Zd. H. Skraup und Fr. Konek v. Norwall);
Poda, Enrico, Halbärthgasse 5,	
Müller, Erich, Novalisstr. 15, I, Berlin N (durch H. Landolt und Joh. Pinnow);	
Heilbrun, Richard, Magazinstrasse 15, I,	} Berlin (durch M. Freund und G. Pulvermacher);
Hempel, Hans, Zehdenickerstr. 16,	
Kopp, Dr. Karl, Ringstr.,	} Zürich (durch A. Werner und A. Bischler);
Kym, Dr. Otto, Gartenstr. 36,	
Napieralsky, Dr. Bernh., Englischviertelstr. 9,	
Wölf, Dr. Mor., Falkengasse 2,	
Sonnenfeld, Ernst, Schönbühlstr. 10,	
Gemusens, Aug., Plattenstr. 9,	

- Iovan, Panaotović, Dreysestr. 13 III, Berlin NW. (durch O. N. Witt und A. Bistrzycki);
- Schmidt, H., { Heidelberg, Univers.-Laboratorium (durch
Ortmann, A., { E. Knoevenagel und L. Gattermann);
- Eberhard, O., Coralstr. 12, Ludwigslust i. M. (durch A. Michaelis und A. Töhl);
- Luber, Prof. H., Industrie-Schule, Augsburg (durch W. v. Miller und G. Rohde);
- Anbry, Prof. Louis, Adelgundenstr. 5, München (durch W. v. Miller und A. Plöchl);
- Orton, K. J. P., St. Johns College, Cambridge (durch S. Ruhemann und S. Gabriel);
- Ratz, Dr. Florian, Harrach-
gasse 32, { Graz (durch Z. Skraup und
Franz Carl, Harrachgasse 30, { Fr. Koneck v. Norwall);
- Francis, Francis E., Kasernenstr. 38, Erlangen (durch M. Busch und O. Fischer);
- Velde, Dr. Albert van de, Chem. Labor., Gent (durch Th. Swarts und M. Delacre);
- Liebrecht, Dr. A., Dessauerstr. 39/40, Berlin SW. (durch M. Schöpff und O. Scherler).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

726. Bolton, Henry Carrington. A select bibliography of Chemistry 1492—1892. Washington 1893.
727. Thoms, Hermann. Die Arzneimittel der organischen Chemie. Berlin 1894.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
i. V.:
H. Jahn.

Mittheilungen.

38. P. Friedländer und M. Zeitlin: Ueber die Zersetzung einiger substituierter Diazobenzolimide.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einigen Jahren theilte P. Griess¹⁾ die interessante Beobachtung mit, dass sich Diazobenzolimid beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in *p*-Amidophenol verwandelt. Versucht man sich eine präcisere Vorstellung von dem Verlauf dieser merkwürdigen Reaction zu machen, welche Griess einfach durch die Gleichung:



ausgedrückt hat, so scheint es nicht unwahrscheinlich, dass sich aus Diazobenzolimid unter Wasseraufnahme und Abgabe von N_2 zunächst das noch unbekannte Phenylhydroxylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ bildet, welches sich aber unter den Versuchsbedingungen sofort in das isomere *p*-Amidophenol umlagert.

Zu dieser Ansicht gelangten wir auch in Folge der Beobachtungen, die der eine von uns bei der Zersetzung des Phenolphthaläinoxims²⁾ gemacht hatte. Auch hier trat beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure an Stelle des zu erwartenden Phenylhydroxylamins *p*-Amidophenol auf.

Eine wesentliche Stütze für die leichte Umlagerungsfähigkeit des Phenylhydroxylamins sehen wir endlich mit L. Gattermann in der glatten Bildung von Amidophenolen bei der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitroverbindungen in starker Schwefelsäure.³⁾

Auch hier entstehen *p*-Amidophenole oder bei besetzter Parastellung *o*-Amidophenole aus vermuthlich intermediär gebildeten Hydroxylamin-derivaten und das *p* Nitrotoluol macht nur in sofern eine Ausnahme von dem allgemeinen Verhalten, als die Hydroxylgruppe des Hydroxylamins nicht in den Benzolkern sondern in die Methylgruppe wandert.

Sehen wir von dem von O. Fischer und E. Hepp beschriebenen Diphenyldihydroxylamin⁴⁾ ab, so sind aromatische Hydroxylaminverbindungen noch nicht bekannt, denn es scheint zweifelhaft, ob die von A. Michael und G. M. Browne dargestellten Einwirkungsproducte von Pikrylchlorid und Pikrinsäureäther⁵⁾ auf Hydroxylamin als solche zu betrachten sind. Wir haben deshalb im Folgenden untersucht, ob sich die Griess'sche Reaction des Diazobenzolimids bei passend gewählten Substitutionsproducten nicht vielleicht bei der an-

¹⁾ Diese Berichte 19, 313. ²⁾ Diese Berichte 26, 172.³⁾ Diese Berichte 26, 1884. ⁴⁾ Diese Berichte 20, 2477.⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 358.

genommenen ersten Phase der Zersetzung festhalten liesse und etwa bei *p*- oder *o*-substituirten Diazobenzolimid zu entsprechenden Derivaten des Hydroxylamins führe.

Wir fanden hierbei, dass die Zersetzung derartiger Körper durch Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen durchaus nicht immer glatt verläuft. So konnten z. B. charakterisierbare Producte aus *p*-Bromdiazobenzolimid (Schmp. 23–24°) und Tetrazodiphenylimid¹⁾ nicht erhalten werden. Auch bei der Zersetzung des *o*-Diazotoluolimids resultiren in überwiegender Menge Substanzen, deren Bildung wohl auf die Fähigkeit des Phenylhydroxylamins zu Farbstoffcondensationen zurückzuführen ist. Je nach der Concentration der Schwefelsäure tritt (auch bei der Zersetzung des Diazobenzolimids selbst) eine intensiv blaue Färbung ein oder die Flüssigkeit färbt sich braun und enthält dann Leukobasen indophenolartiger Farbstoffe.

In der That darf man sich wohl auch die glatte Bildung von Indophenolen, Safranin, Anilinschwarz, Chinon etc. bei der Oxydation von Anilin für sich oder in Gegenwart von Phenolen und Diaminen so erklären, dass eine NH_2 -Gruppe zu $\text{NH} \cdot \text{OH}$ oxydirt wird, welche dann als solche oder nach erfolgter Umlagerung (Anilinschwarz) zu Condensationen Veranlassung giebt.

Glatt verläuft die Zersetzung von Diazobenzolimid, welche eine Nitrogruppe enthalten, wobei sich Nitro-*o*- resp. Nitro-*p*-Amidophenole bilden. Auch konnten wir nachweisen, dass hierbei die Umlagerung des hypothetischen Phenylhydroxylamins (was sich übrigens auch aus den inzwischen veröffentlichten Versuchen von Gattermann l. c. ergibt) in der Weise verläuft, dass das Stickstoffatom der Diazoimidgruppe seinen Platz im Benzolkern behält und die Hydroxylgruppe in die *p*- resp. *o*-Stellung wandert.

Abweichend von den bis jetzt untersuchten Verbindungen verhielt sich nur das Diazoimid des *o*-Nitro-*p*-Toluidins ($\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$). Dasselbe verliert beim Erwärmen mit Schwefelsäure quantitativ 2 Atome Stickstoff. Die resultirende Lösung enthält jedoch kein Nitroamidokresol, vielmehr eine in verdünnter Schwefelsäure leicht lösliche Verbindung, die durch Reduction in *m*-Toluylen-diamin übergeht, sich aber bei allen Versuchen, sie zu isoliren, in ein hochmoleculares amorphes Condensationsproduct verwandelt. Vermuthlich befindet sich in der schwefelsauren Lösung leicht zersetzliches Nitrotolylhydroxylamin.

Aus verschiedenen Gründen scheint es uns wahrscheinlich, dass die basischen Derivate des Phenylhydroxylamins eine grössere Beständigkeit besitzen werden. Ueber Versuche, die nach dieser Richtung unternommen sind, werden wir demnächst berichten.

¹⁾ Ibid. 101, 91.

o-Tolyldiazimid.

Eine glatte Zersetzung dieser Verbindung, die in üblicher Weise aus *o*-Tolyldiazoperbromid dargestellt und durch Schütteln mit Alkalien und Säuren und Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde, gelang nicht, was wohl auf den schon mehrfach beobachteten Einfluss der Ortho-CH₃-Gruppe auf die Reaktionsfähigkeit der Diazoimidgruppe zu schieben ist.¹⁾ Entweder findet bei verdünnterer Schwefelsäure keine Einwirkung statt oder die Reaction verläuft unter massenhafter Bildung blauer und brauner harziger Substanzen in anderer Richtung. Nur bei Verarbeitung sehr kleiner Portionen gelang es neben diesen Condensationsproducten auch etwas Amidokresol zu gewinnen, das am besten so erhalten wird, dass man die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung nahezu neutralisirte, vom Harz abfiltrirt und nach Zusatz von Bicarbonat mit Aether extrahirt. Auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure scheidet sich ein salzsaures Salz in fester Form ab, das durch Umkrystallisiren aus Salzsäure in weissen dicken Prismen erhalten wird. Durch Natriumbicarbonat lässt sich hieraus das freie Amidokresol abscheiden, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol in schwach bräunlichen Prismen vom Schmp. 174—175° resultirt. Eisenchlorid verursacht in der Lösung des ganz reinen salzsauren Salzes keine Färbung.

Um die Verbindung mit einem der beiden bereits beschriebenen *p*-Amidokresole²⁾ zu identificiren, stellten wir beide Körper durch Reduction der hübsch krystallisirenden Azocombinationen aus Sulfanilsäure und *m*- resp. *o*-Kresol dar. Trägt man dieselben in fester Form in eine sehr concentrirte, stark saure, warme Zinnchlorürlösung ein, so scheiden sich aus der entfärbten Lösung beim Erkalten Zinn-doppelsalze ab, aus denen sich das Zinn unter Vermeidung von Schwefelwasserstoff durch Lösen in wenig Wasser und Einleiten von Salzsäuregas eliminiren lässt. Das salzsaure Salz des *p*-Amido-*o*-Kresols ist bedeutend schwerer in Salzsäure löslich, als das des *p*-Amido-*m*-Kresols. Beide werden von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Die beiden freien Basen durch Bicarbonat abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, schmolzen fast bei derselben Temperatur (*p*-Amido-*m*-Kresol Schmp. 173—174° — Noelting l. c. 151°, Staedel 175°, *p*-Amido-*o*-Kresol Schmp. 174°, Noelting 174 bis 175°). Zur näheren Charakterisirung stellten wir die beiden Dibenzoylverbindungen durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid dar. Die des *o*-Kresolderivats krystallisirt in langen Nadeln vom Schmp. 194°.

¹⁾ Vergl. A. Weinberg, diese Berichte 25, 1610; 26, 307.

²⁾ E. Noelting und Cohn, diese Berichte 17, 367, 371; W. Staedel und A. Kolb, Ann. der Chem. 259, 217.

Analyse: Ber. Procents: C 76.1, H 5.1.
 Gef. » » 75.4, » 5.1.

Die Dibenzoylverbindung des *p*-Amido-*m*-Kresols krystallisirt aus Eisessig in dicken Prismen vom Schmp. 161°. Bei derselben Temperatur schmolz nun auch die auf gleiche Weise aus unserem Amidokresol aus *o*-Toluidin erhaltene Substanz, so dass also bei der Umlagerung des *o*-Tolyldiazimide die Hydroxylgruppe in die Parastellung zum Stickstoff tritt.

o-Nitrodiazobenzolimid.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfahren wir nach den Angaben von E. Noelting, E. Grandmougin und O. Michel¹⁾ und reinigten sie durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin, aus dem sie sich in langen gelben Spiessen vom Schmp. 52° abscheidet. Zur Zersetzung verwandten wir ein Gemisch von 2 Vol. H₂SO₄ + 1 Vol. H₂O und erwärmten damit die Verbindung gelinde unter häufigem Umschütteln, bis Alles in Lösung gegangen und die Stickstoffentwicklung beendet ist. Beim Erkalten scheiden sich aus der rothen schwefelsauren Lösung gelbbraune Prismen ab, die abgesaugt aus dem reinen schwefelsauren Salz des Nitroamidophenols bestehen. Der Rest der Verbindung wird der verdünnten Mutterlauge nach Neutralisiren mit Natriumbicarbonat durch Aether entzogen. Die Reaction verläuft glatt, Zwischenstadien konnten nicht beobachtet werden.

m-Nitro-*o*-amidophenol, NH₂:NO₂:OH = 1:2:6, bildet aus Wasser umkrystallisirt feine rothe Nadeln, die bei 135—136° unter Zersetzung schmelzen und sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether und heissem Wasser, schwer in Ligroin und in kaltem Wasser lösen. Sein schwefelsaures Salz wird durch Wasser dissociirt, Alkalien lösen es mit sehr charakteristischer dunkelroth-violetter Farbe zu leicht löslichen Salzen.

Analyse: Ber. Procents: N 18.18.
 Gef. » » 18.35, 18.46.

Eine in Alkalien lösliche Monoacetylverbindung, C₆H₃NO₂OHNHCOCH₃, entsteht bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Wasser in feinen gelbrothen Nadelchen.

Analyse: Ber. Procents: C 48.99, H 4.08.
 Gef. » » 49.6, » 4.2.

Zur Feststellung der Constitution dieses noch nicht beschriebenen Nitroamidophenols wurde die mit Schwefelsäure angesäuerte alkoholische Lösung mit der berechneten Menge Nitrit versetzt und nach Zusatz von etwas Harnstoff einige Zeit gekocht. Nach dem Ver-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3328.

dampfen des Alkohols wurde der Rückstand in heissem Wasser aufgenommen, mit Thierkohle gekocht und der erkalteten Lösung das Reactionsproduct durch Aether entzogen. Nach passender Reinigung mit Aether und Ligroin resultiren gelbliche, gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 95—96°, welche alle Eigenschaften des *m*-Nitrophenols besaßen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.07.

Gef. » » 10.37.

Dieses Resultat lässt es zunächst noch zweifelhaft, ob das beschriebene Nitroamidophenol als Derivat des *o*- oder des *p*-Amidophenol aufzufassen ist. Wir halten die obige Formel ($\text{OH}:\text{NH}_2:\text{NO}_2 = 1:2:3$) für wahrscheinlicher, weil die Verbindung verschieden ist sowohl von dem durch Nitriren von Benzoyl-*p*-amidophenol¹⁾, als durch Zersetzung *m*-Nitrodiazobenzolimids dargestellten Nitroamidophenol, welches letzteres sehr wahrscheinlich als Derivat des *p*-Amidophenols aufzufassen ist. Auffallend bleibt es allerdings, dass bei der Umlagerung des *o*-Nitrodiazobenzolimids die Hydroxylgruppe in die Ortho- und nicht in die Parastellung wandert.

p-Nitrodiazobenzolimid.

Die Umsetzung dieser Verbindung (vergl. Noelting l. c.) verläuft etwas weniger glatt als die der beiden anderen Isomeren, weshalb zur Erzielung einer guten Ausbeute in kleinen Portionen gearbeitet werden muss. Auch hier ist das einzige Reactionsproduct ein nitriertes Amidophenol und zwar

p-Nitro-*o*-amidophenol, ($\text{NH}_2:\text{NO}_2:\text{OH} = 1:4:2$). Dasselbe krystallisirt aus Wasser, Alkohol oder Essigsäure in hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 201—202°. Sein Sulfat bildet in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche, hellgelbe, glänzende Blättchen. Alkalien lösen orangeroth.

Analyse: Ber. Procente: C 46.75, H 3.9, N 18.18.

Gef. » » 46.76, » 3.66, » 18.0, 18.64.

Durch Diazotiren der sauren alkoholischen Lösung (Diazoverbindung leicht löslich) und Aufkochen entsteht *m*-Nitrophenol.

m-Nitrodiazobenzolimid.

Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von E. Noelting (l. c.), die Zersetzung mittels Schwefelsäure von derselben Concentration, sowie die Isolirung des gebildeten Nitroamidophenols wie bei der *o*-Nitroverbindung. Auch hier scheidet sich aus der schwefelsauren Lösung ein Theil der Verbindung als Sulfat in gelben glänzenden Blättchen ab.

o-Nitro-*p*-Amidophenol, ($\text{NH}_2:\text{NO}_2:\text{OH} = 1:3:4$), krystallisirt aus Wasser in rothen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt

¹⁾ Hübner, Ann. d. Chem. 210, 381.

126—128°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der *m*-Nitroverbindung. Säuren lösen hellgelb, Alkalien roth.

Analyse: Ber. Procente: C 46.75, H 3.90, N 18.18.

Gef. » » 47.37, » 3.57, » 18.35.

Monoacetylderivat: glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157—158°, in Alkalien mit rother Farbe löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 14.28.

Gef. » » 14.40.

Auf Zusatz von Nitrit zu einer sauren wässrigen Lösung des Amidophenols scheidet sich eine in Wasser und Alkohol fast unlösliche Diazoverbindung in schimmernden goldgelben Blättchen ab, die durch Kochen mit verdünnten Säuren, Wasser und Alkohol kaum angegriffen wird. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie ohne besondere Heftigkeit, explodirt aber im Capillarrohr schon in minimaler Quantität äusserst energisch.

Die Elimination der Diazogruppe erfolgt glatt beim Kochen mit Alkohol unter Zusatz von wenig Alkali. Die hierbei entstehende Verbindung erwies sich durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf etc. als *o*-Nitrophenol. Schmelzpunkt 45°. Da es a priori nicht ausgeschlossen war, dass bei der Zersetzung des *m*-Nitrodiazobenzolimids die Hydroxylgruppe in die Orthostellung zur Amido- und Nitrogruppe träte, versuchten wir durch Erhitzen dieses Nitroamidophenols mit Eisessig und essigsaurem Natron zu einer Anhydroverbindung zu gelangen; es resultirte jedoch nur die oben beschriebene Monoacetylverbindung vom Schmelzpunkt 157°.

Für die Auffassung der Verbindung als Paraamidophenolderivat spricht ferner die Beobachtung, dass durch Behandeln mit Oxydationsmitteln in saurer Lösung ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{CrO}_3$) ein Körper von der Zusammensetzung eines Nitrochinons entsteht, dessen Eigenschaften allerdings mit den von Etard¹⁾ angegebenen nicht ganz übereinstimmen. Wir werden diese Verbindung demnächst genauer beschreiben.

o-Nitro-*p*-tolyldiazimid.

Nitro-*p*-toluidin (Schmp. 77.5°) wurde nach den Angaben von Noetling in sein Diazoimid übergeführt (Schmp. 69—70°) und letzteres in beschriebener Weise mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die nach Beendigung der Stickstoffentwicklung bräunlich gelbe schwefelsaure Lösung scheidet auch bei starker Abkühlung nichts aus und verhält sich auch in anderer Beziehung von den oben beschriebenen abweichend. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich allmählich, schneller beim Neutralisiren oder Versetzen mit essigsaurem Natron, ein flockiger amorpher Niederschlag eines braunen Condensations-

¹⁾ Ann. d. Chem. 22, 273.

productes ab, das sich nicht mehr in Säuren, aber auch nicht in Alkalien löst und auch von Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wird.

Wir halten es für wahrscheinlich, dass in der klaren schwefelsauren Lösung leicht condensirbares *o*-Nitro-*p*-tolylhydroxylamin enthalten ist und zwar aus folgenden Gründen:

Bei der Zersetzung mit Schwefelsäure verliert das Nitrotolyldiazimid glatt zwei Atome Stickstoff, welche in derselben Weise volumetrisch bestimmt wurden, wie es Curtius bei der Analyse fester Diazoverbindungen angegeben hat.

Analyse: Ber. Procente: N, 15.7.

Gef. » » 15.31, 16.3.

Die nicht condensirte schwefelsaure Lösung lässt sich nicht diazotiren, wird dagegen durch Zinkstaub beim Erwärmen entfärbt und enthält dann *m*-Toluyldiamin, das durch seine charakteristischen Reactionen (Schmelzpunkt etc.) als solches identificirt wurde.

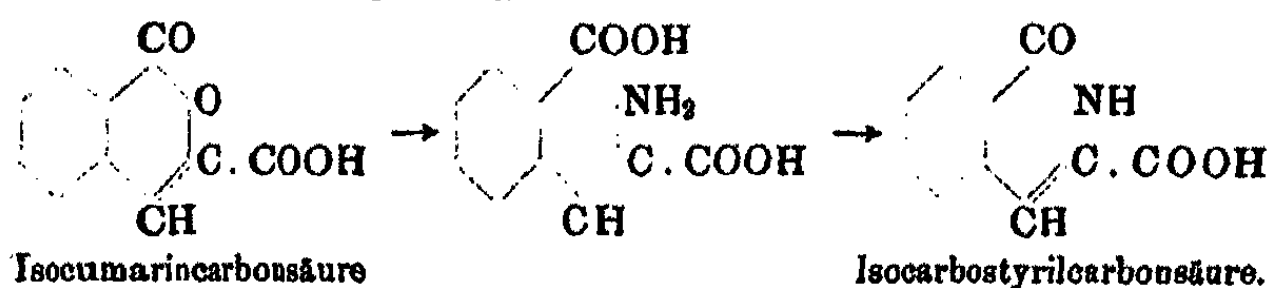
39. Eug. Bamberger und William Frew¹⁾: Synthese des Isocumarins und einiger Abkömmlinge des Isochinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

[IV. Mittheilung über β -Naphtochinon.]

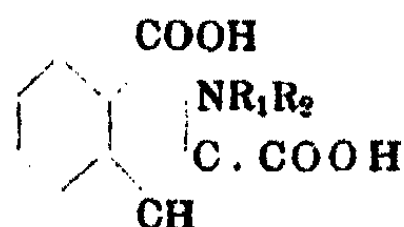
Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit M. Kitschelt²⁾ gezeigt, dass Isocumarincarbonsäure ausserordentlich leicht — schon bei momentaner Berührung mit kalter, verdünnter Ammoniaklösung — in Isocarbostyrilcarbonsäure übergeht. Dieser Austausch des Sauerstoffatoms gegen die Imidgruppe innerhalb des Ringsystems dürfte — ähnlich wie in der Cumalgruppe — auf eine vorübergehende Ringöffnung zurückzuführen sein:



¹⁾ Vergl. »Ueber Beziehungen des Naphtalins zur Isochinolin- und Isocumaringruppe«. Inaug.-Dissert. von William Frew (1851 Exhibition Scholar 1891—1893, St. Andrew's University), München 1893.

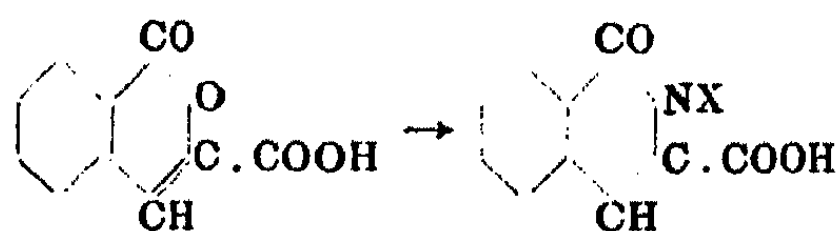
²⁾ Diese Berichte 25, 888 und 1138. Auf S. 895 ist übrigens aus Versehen der Schmelzpunkt des Acetyl-*o*-carbonphenylglycerinsäurelactons ausgelassen; er liegt bei 189—190°.

Um diese Erklärung experimentell zu begründen, wendeten wir an Stelle von Ammoniak secundäre Basen an, in der Erwartung, dass dann das Zwischenproduct



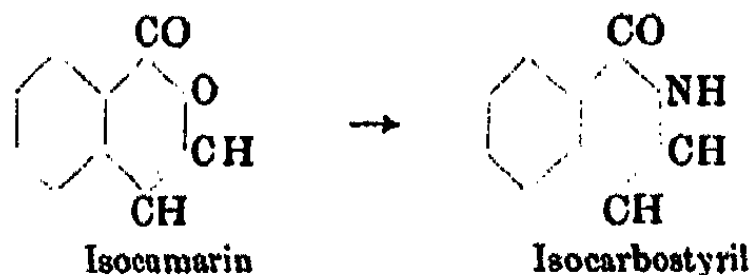
— unfähig, durch Verlust der Elemente des Wassers sich zum Isochinolinsystem zu condensiren — als solches fixirbar sein müsste.

Allein dieser Weg hat sich nicht als brauchbar erwiesen. Secundäre Basen wirken auf Isocumarincarbonsäure überhaupt nicht ein; wir behandelten die Säure mit Dimethylamin, Diäthylamin und Piperidin sowohl bei gewöhnlicher als bei erhöhter Temperatur, ohne in irgend einem Fall eine Reaction wahrnehmen zu können. Das ist insofern merkwürdig, als primäre Basen — Anilin, Methylamin, Aethylamin — die Isocumarincarbonsäure ohne Schwierigkeit in Phenyl-, Methyl- und Aethylisocarbostyrlcarbonsäure verwandeln



aus welchen durch Decarboxylierung die entsprechenden Isocarbostyrile hergestellt werden können.

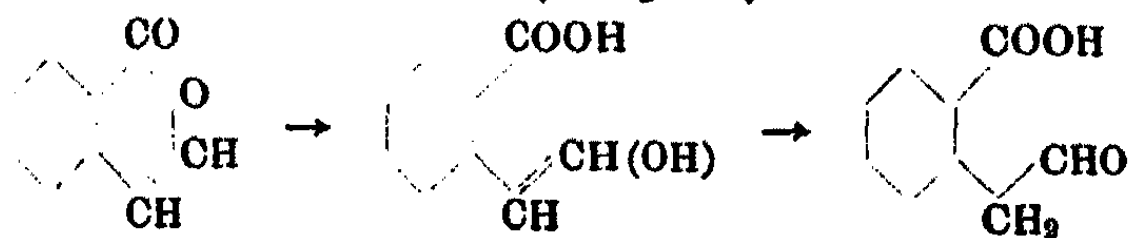
Wir haben die Isocumarincarbonsäure noch in anderer Richtung untersucht. Es gelang leicht, ihr die Elemente der Kohlensäure zu entziehen und sie in das bisher hypothetische Isocumarin zu verwandeln. Dasselbe unterscheidet sich vom Cumarin (abgesehen von der Geruchlosigkeit und anderen physikalischen Eigenschaften) vor allem durch die geringere Ringfestigkeit. Während bekanntlich Cumarin bisher auf keine Weise durch Ammoniak in Carbostyrl umgewandelt werden konnte, vollzieht sich die entsprechende Metamorphose beim Isocumarin



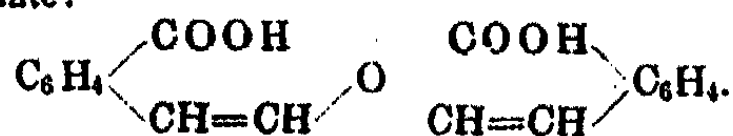
mit bemerkenswerther Präcision.

Schon bei der Behandlung mit ganz verdünnter Sodalösung öffnet sich das cyclische System des Isocumarins und es entsteht eine Säure, welche — obwohl sich mit Alkalien äusserst leicht gelb färbend und

obwohl Silbernitrat und Fehling'sche Lösung reducierend — gleichwohl nicht die erwartete Phenyllessigaldehydorthocarbonsäure

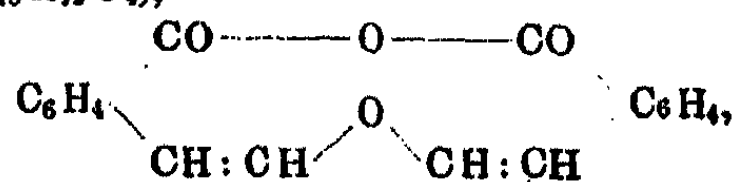


auch nicht die durch die mittlere Formel dargestellte Orthooxyvinylbenzoësäure, sondern ein durch Betheiligung zweier Moleküle gebildetes Anhydrid, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ ist, das man vielleicht in folgender Weise formuliren könnte:



Mit kalter ammoniakalischer Silberlösung oder mit alkalischem Permanganat oxydirt, liefert es lediglich Phtalsäure. Es färbt weder fuchsin-schweifige Säure noch reagirt es mit alkalischer Diazobenzolsulfosäure.

Wir versuchten, durch Einwirkung von Mineralsäuren bei hoher Temperatur (170°) die Anhydridbrücke zu sprengen, um auf diese Weise nachträglich zu der als primäres Reactionsproduct vorausgesetzten Oxyvinylbenzoësäure zu gelangen — allein wir erreichten das Gegentheil: es bildete sich das Product einer abermaligen Anhydrisirung ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$),



dessen Formel — schon durch die Resultate der Analyse und der Moleculargewichtsbestimmung nahegelegt — mit folgenden Eigenschaften übereinstimmt: es löst sich im Gegensatz zur Anhydrooxyvinylbenzoësäure in der Kälte nicht in Alkalien auf, geht aber beim Kochen allmählich mit gelber Farbe in Lösung; beim Ansäuern scheidet sich dann die um die Elemente des Wassers reichere Anhydrooxyvinylbenzoësäure aus. Natürlich hängt die Formulirung beider Säuren aufs Engste zusammen.

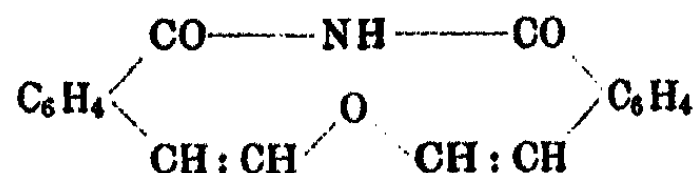
Dieselbe Wirkung wie Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur übt kochendes Essigsäureanhydrid¹⁾ aus.

¹⁾ Dies bestimmt uns auch, der Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ die im Text benutzte Formel und nicht eine der folgenden: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{---} \text{C}(\text{OH}) \text{---} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ zu geben. Wir sind uns aber wohl be-



wusst, dass unsere Versuche zur sicheren Begründung einer so complicirten Formel nicht ausreichen und geben dieselbe mit allem Vorbehalt.

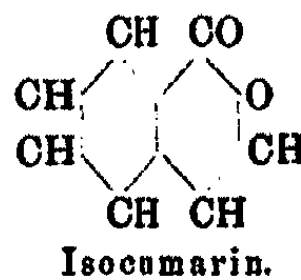
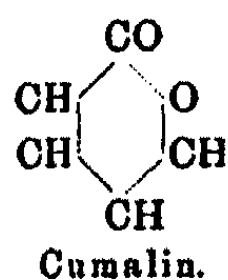
In der Hoffnung, die Anhydridbindung durch stark erhitztes, alkoholisches Ammoniak lösen zu können, behandelten wir das Anhydroproduct $C_{18}H_{12}O_4$ mit diesem Reagens, erreichten aber nichts anderes als den Ersatz des einen Brückensauerstoffatoms durch die Imidgruppe. Dass dem erhaltenen Product die Formel



zu ertheilen ist, schliessen wir aus Folgendem: es zeigt schwach saure Eigenschaften wie alle Säureimide und giebt wie diese ein Silbersalz ($C_{18}H_{11}O_3 = NAg$). Behandelt man Anhydrooxyvinylbenzoësäure in gleicher Weise mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man sie im Wesentlichen unverändert zurück; das ätherartig gebundene Sauerstoffatom erweist sich also als resistenter.

Schliesslich haben wir noch die Hydrolyse der Anhydrooxyvinylbenzoësäure durch schmelzendes Kali zu bewirken versucht; aber auch hier mit anderem als dem erwarteten Erfolg. Es bildete sich neben geringen Mengen Ameisensäure eine zweibasische Säure, welche zufolge den auch auf das Silbersalz und den Aethyläther ausgedehnten Analysen als $C_{14}H_{10} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ zu formuliren ist. Die Natur derselben zu ergründen, reichte unser Material nicht mehr aus. Unsere anfängliche Vermuthung, ein Stereoisomeres der bekannten Stilbendiorthocarbonsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} & \text{COOH} \\ \text{CH} & \text{CH} \end{smallmatrix}$, in Händen zu haben, musste aufgegeben werden, nachdem die Destillation des Silbersalzes kein Stilben ergeben hatte.

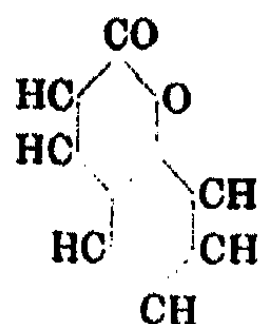
Die im Vorhergehenden skizzirten Eigenschaften des Isocumarins erinnern in mancher Beziehung an diejenigen des Cumalins, welches v. Pechmann¹⁾ mit so schönem Erfolg untersucht hat — ein bei den nahen verwandtschaftlichen Beziehungen beider Körper vorauszusehendes Resultat:



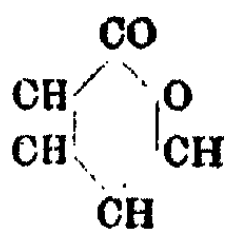
Diese Auffassung schliesst natürlich nicht aus, das Cumalin — wie es v. Pechmann²⁾ thut — zugleich auch als Muttersubstanz des Cumarins zu betrachten:

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 303.

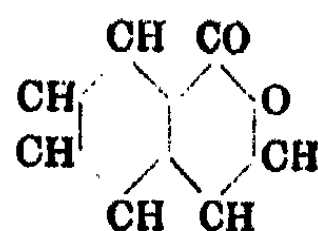
²⁾ Ann. d. Chem. 264, 266.



Cumarin.



Cumalin.



Isocumarin.

Ähnlich wie man Naphtalin in Isocumarin und Isochinolin überführen kann, würde vermuthlich auch die Umwandlung des Benzols in Cumalin und Pyridin zu bewerkstelligen sein, wenn das Ortho-chinon des Benzols zur Verfügung stände.

Alkylierte Isocarbostyrylcarbonsäuren und Isocarbostyryle.

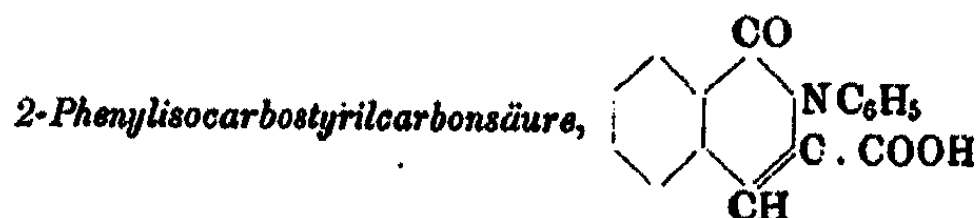
Isocumarincarbonsäure wurde unter verschiedenen Bedingungen (s. die Dissert. von Hrn. Frew) mit Dimethylamin, Diäthylamin und Piperidin zur Reaction gebracht, ohne dass wir eine Einwirkung hätten beobachten können; die Säure wurde in jedem Falle durch Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und negativen Stickstoffbefund als unverändert erkannt; einmal — nachdem sie mit wässriger Diäthylaminlösung einige Stunden auf 100° erhitzt worden war — ist sie auch durch die Analyse identificirt worden:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_4$.

Procente: C 63.15, H 3.16.

Gef. » » 63.54, » 3.24.

Sehr leicht dagegen bewirken primäre Basen die Bildung des Isochinolinsystems.



Nachdem Isocumarincarbonsäure mit einem Ueberschuss von reinem Anilin etwa fünf Minuten gekocht war, wurde die braune Flüssigkeit durch Dampfdestillation von der Base befreit und angesäuert; die in der Ueberschrift bezeichnete Säure schied sich alsdann als gelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher durch Umkrystallisiren aus verdünntem heissen Alkohol (40 procentigen) in glänzende kurze Prismen von gelblicher Farbe verwandelt wird.

Die bei 265° schmelzende Säure löst sich in Alkohol leicht, in Benzol und Aether schwer auf; auch kochendes Wasser nimmt sie nur wenig, kaltes fast garnicht auf.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}O_3N$.

Procente: C 72.46, H 4.15, N 5.28.

Gef. » » 72.57, » 4.33, » 5.50.

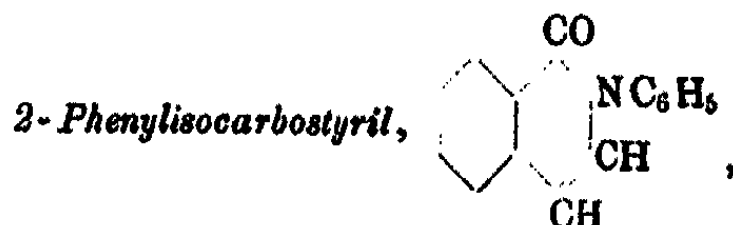
Silbersalz, $C_{16}H_{10}O_3NaAg^1$), fällt als durchscheinender, gelatinöser Niederschlag aus, welcher sich in kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten in gleicher Form herauskommt. Nachdem er eine Nacht gestanden hatte, war er von selbst in glänzende, durchsichtige, auf dem Boden lagernde Nadeln verwandelt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}O_3NaAg$.

Procente: Ag 28.95.

Gef. » » 28.69.

Bei der Zinkstaubdestillation liefert die Säure Isochinolin.



entsteht aus der Säure schon unterhalb des Schmelzpunkts; wir erhitzen dieselbe gleichwohl etwas über 265° , bis alle Substanz in den oberen Theil des Reagenzrohrs hinaufsublimirt war. Das Sublimat — theils lange, gelblich-weiße glänzende Nadeln, theils ein gelbes Krystallpulver — wurde zur Entfernung etwa unveränderter Säure mit verdünnter Sodalösung extrahirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

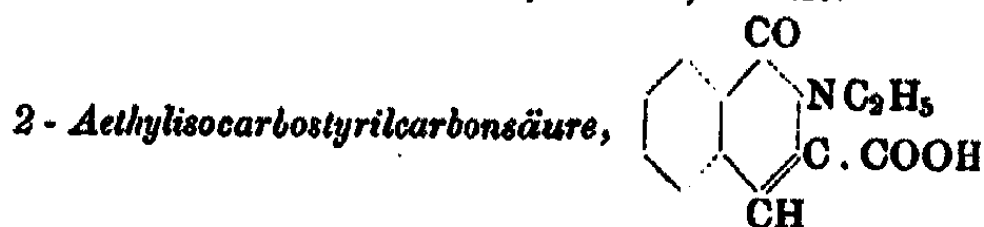
Feine, seidenglänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 117.5° , sehr leicht in Alkohol, wenig in Benzol, Aether und Wasser löslich. Concentrirte Salzsäure löst unter Salzbildung, Wasser fällt die Substanz wieder aus. Die wässrige Lösung giebt trotz ihres geringen Inhalts mit Phosphorwolframsäure und mit Mercurinitrat weiße, mit Jod-Jodkalium einen grünlich-schwarzen Niederschlag; alle sind in kochendem Wasser löslich.

Phenylisocarbostyryl kann auch durch Erhitzen des Silbersalzes der zugehörigen Carbonsäure auf etwa 150° erhalten werden — zweckmässig in einem im Luftbad befindlichen Tiegel; es sublimirt dann in langen, glänzenden, ganz reinen Nadeln an den Deckel.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}NO$.

Procente: C 81.45, H 4.98, N 6.33.

Gef. » » 81.47, » 5.17, » 6.49.



wurde durch zweistündiges Erhitzen der Isocumarincarbonensäure mit wässriger Aethylaminlösung (33proc.) auf 110° erhalten. Die Ausbeute ist die von der Theorie geforderte.

¹⁾ Andere Salze findet man in der Dissertation von Hrn. Frew beschrieben. Das gilt auch für die später folgenden Säuren.

Kleine, schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmp. 202°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei der phenylirten Säure.

Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung einen chocoladebraunen Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO_3$.

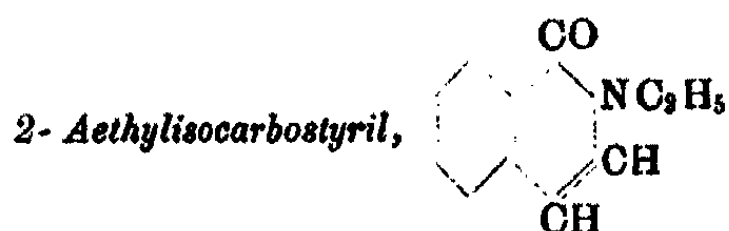
Procente: C 66.38, H 5.07, N 6.45.

Gef. » » 66.21, » 5.14, » 6.66.

Silbersalz, $C_{12}H_{10}O_3NAg$, krystallinischer, weisser Niederschlag, in viel kochendem Wasser löslich und beim Erkalten in langen, farblosen, glänzenden Nadeln auskrystallisierend.

Analyse: Ber. Procente: Ag 33.33.

Gef. » » 33.46.



bleibt beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt als dunkelbraune Flüssigkeit zurück und wird durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt.

Dickes Oel von strohgelber Farbe. Siedepunkt bei 721 mm Druck = 310—311°¹⁾, bei 120 mm = 240°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser; die wässrige, bitter schmeckende Lösung giebt gleichwohl mit den Alkaloidreagentien die beim Phenylkörper erwähnten Fällungen. Concentrirte Salzsäure löst es auf und scheidet es auf Wasserzusatz wieder ab.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO$.

Procente: C 76.31, H 6.36, N 8.09.

Gef. » » 76.35, » 6.59, » 7.88.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein krystallinisches, bei 136° schmelzendes Salz.



Die Darstellung entspricht derjenigen der äthylirten Säure. Reactionstemperatur 100°.

Weisse, glänzende, kleine Prismen vom Schmp. 238°, welche sich gegen Lösungsmittel und Eisenchlorid ähnlich wie die homologe Säure verhalten.

¹⁾ Alle Siedepunkte beziehen sich auf »Quecksilber im Dampfe«.

Analyse: Ber. für $C_{11}O_3H_9N$.

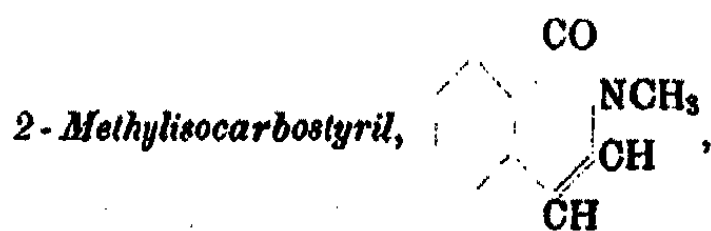
Procente: N 6.9.

Gef. » » 7.11.

Silbersalz, $C_{11}H_9O_3NAg$, weisses, krystallinisches Pulver, in viel kochendem Wasser löslich und beim Erkalten in langen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln krystallisierend.

Analyse: Ber. Procente: Ag 34.84.

Gef. » » 34.61.



wurde dargestellt analog dem Äthylirten und durch Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigt.

Es siedet bei $314-315^{\circ}$ (720 mm); das schwach gelbe, ölige Destillat, welches lange Zeit nicht erstarren wollte, verwandelte sich ohne erkennbare Ursache, nachdem es einige Zeit gestanden hatte, plötzlich über Nacht in eine Krystallmasse. Andere Portionen konnten dann durch Einsaat eines Krystalsplitters momentan zum Erstarren gebracht werden. Aus niedrig siedendem Ligroin erscheint das methylierte Isocarbostyryl in weissen Täfelchen vom constanten Schmp. 40° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO$.

Procente: C 75.47, H 5.66, N 8.80.

Gef. » » 75.24, » 5.77, » 8.91.

Eine Substanz von der in der Ueberschrift bezeichneten Formel ist kürzlich auch von Fernau aus Isochinolin erhalten und als »strahlige krystallisierende Masse vom Schmp. 54° « beschrieben worden. Wir überzeugten uns an einer von Hrn. Prof. Weidel gütigst überlassenen Probe der Fernau'schen Substanz, dass dieselbe mit unserer (aus β -Naphtochinon dargestellten) identisch ist; die Schmelzpunktsdifferenz beruht nur auf der Art des Erhitzens; wenn man letzteres langsam ausführt, verflüssigt sich der aus Isochinolin bereitete Aether ebenfalls bei 40° . Auch die Quecksilbersalze erwiesen sich identisch.

Den Angaben Fernau's¹⁾ fügen wir hinzu, dass 2-Methylisocarbostyryl in heissem Ligroin und Benzol schwerlöslich ist, in alkoholischer Lösung Permanganat sofort entfärbt, bitter schmeckt und die typischen Alkaloidreactionen mit Phosphorwolframsäure, Mercurinitrat und Jodkalium giebt.

¹⁾ Die Angabe Fernau's, dass die Substanz sich in »Säuren« löst, bezieht sich jedenfalls nur auf concentrirte.

Ohne Zweifel identisch mit unserem Körper ist auch eine von Decker¹⁾ aus Isochinolinjodmethylat mittels Ferridecyanallium erhaltene Substanz, für welche der Sdp. 318—320° und der Schmp. 38—40° angegeben wird.

Monobrommethylisocarbostyryl.

Wenn man eine Bromchloroformlösung zu einer Chloroformlösung des Methylisocarbostyryls bis zu bleibender Gelbfärbung in der Kälte hinzufügt, so ist ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver vom Schmp. 120° abgeschieden, welches seiner Zersetzlichkeit wegen nicht umkrystallisirt wurde und ohne Zweifel das Dibromid, $C_{10}H_9NOBr_2$, darstellt. Mit Kalilauge oder zweckmässiger mit reinem Wasser gekocht, verwandelt es sich unter Verlust von Bromwasserstoff in einen weissen Körper, welcher aus verdünntem Alkohol in hübschen Nadeln krystallisirt und getrocknet einen papierähnlichen Filz bildet. Sein Schmp. liegt bei 132°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9BrNO$.

Procente: Br 33.61.
Gef. „ „ 33.59.

Isocumarin und seine Spaltungsproducte.

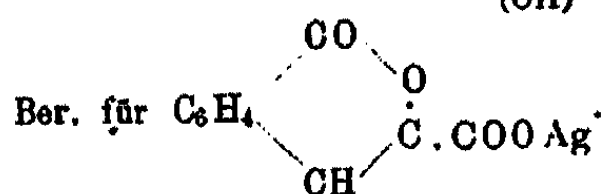
Beim Erhitzen der Isocumarincarbonensäure tritt ein an rohes Isocumarin erinnernder Geruch auf; es mögen sich also Spuren dieses Körpers dabei bilden — eine Darstellungsmethode ist aber nicht darauf zu gründen.

Auch beim Erhitzen der Oxydihydroisocumarincarbonensäure mit Salzsäure entstehen neben Isocumarincarbonensäure²⁾ sehr geringe Mengen von Isocumarin, welche der sauren Flüssigkeit durch Aether entzogen werden können.

In reichlicher Menge entsteht Isocumarin durch trockne Destillation von isocumarincarbonsaurem Silber.

Zur Darstellung dieses Salzes neutralisirt man die Lösung der Säure unter Kühlung mit reiner Natronlauge und fügt die berechnete Menge (1 Mol.) Silbernitrat hinzu. Wenn man einen Ueberschuss von letzterem vermeidet, wird das als weisser, flockiger Niederschlag ausfallende Salz während des Filtrirens nicht rothbraun. Nachdem es mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet war, wurde es analysirt:

Analyse: Ber. für $C_8H_4 \begin{matrix} \text{COOAg} \\ \text{CH:C} \cdot \text{COOAg} \end{matrix}$ (OH): Procente: Ag 51.18.

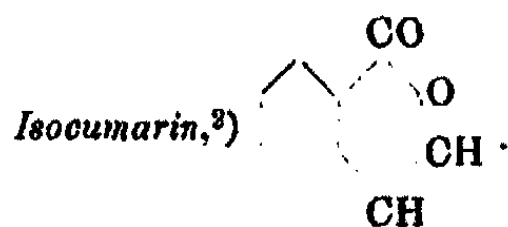


Procente: Ag 36.36.
Gef. „ „ 38.20.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 47, 37.

²⁾ Diese Berichte 25, 896.

Die Oeffnung des Lactonringes lässt sich also nahezu — wenn auch nicht ganz — vermeiden. Aehnliche Erfahrungen machten auch Bamberger und Kitschelt¹⁾ bei der Analyse des Bleisalzes.



Das scharf getrocknete Silbersalz wurde mit dem doppelten Gewicht Thonkaspulver gemischt und in Portionen von je 2.5 g des Salzes aus kleinen Glasretörtchen bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur destillirt. Die Operation im Vacuum vorzunehmen (wie es anfangs geschah), bringt keine wesentlichen Vortheile.

Das übergehende Oel — stark nach Benzaldehyd riechend und von saurer Reaction — erstarrt sehr bald krystallinisch. Man nimmt es mit Aether auf und schüttelt es erst mit Sodalösung, dann mit Natriumbisulfit durch. Der ätherische Rückstand ist reines Isocumarin; er destillirt vom ersten bis zum letzten Tropfen innerhalb eines Grades und erstarrt zu einer glänzend weissen Krystallmasse. Die Ausbeute beträgt 45 pCt. der angewendeten Säure.

Analyse: Ber. für $C_9H_6O_2$.

Procente: C 73.98, H 4.11.

Gef. „ „ 74.09, „ 4.12.

Die Reinigung mit Bisulfit ist unerlässlich, um kleine Mengen von Benzaldehyd zu entfernen; ohne dieselben ergab sich stets ein Plus im Kohlenstoffgehalt von 1—1.3 pCt.

Isocumarin schmilzt bei 47° und siedet bei 285—286° (Druck = 719 mm; Thermometer im Dampf) — indess nicht ganz unzersetzt, denn die reine Substanz zeigt nach der Destillation deutlichen Geruch nach Benzaldehyd.

Es löst sich spielend leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol; beim Verdunsten des letzteren krystallisirt es in glänzenden, durchsichtigen Tafeln. Man krystallisirt es zweckmässig aus wässrigem Methylalkohol um. Wasser nimmt es in der Kälte äusserst wenig und auch kochend nur spärlich auf. Mit Dampf ist es leicht flüchtig. Seine alkoholische Lösung entfärbt sodahaltiges Permanganat nach wenigen Minuten.

Es ist ohne Geruch, aber von bitterem Geschmack.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1142.

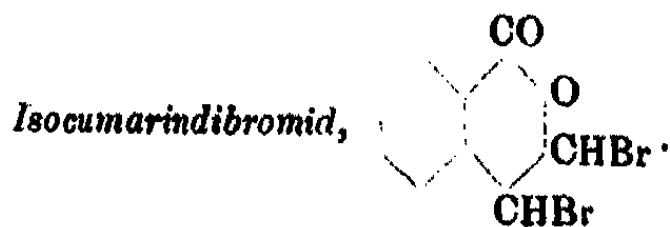
²⁾ Ich habe das Isocumarin schon im Sommer 1892 mit Herrn Dr. Kitschelt dargestellt. Nach dem Fortgang des letzteren wurde die Untersuchung mit Herrn Frew fortgesetzt.

Die neben Isocumarin gebildete und durch Sodalösung entfernte Säure erwies sich als Phtalsäure ¹⁾. Sie wurde als solche, als Anhydrid und durch Analyse identificirt:

Analyse: Ber. für $C_8H_4O_4$.

Procente: C 57.83, H 58.14.

Gef. » » 3.61, » 3.77.



14 Th. Isocumarin werden in 16 Th. Brom — beide Substanzen in Schwefelkohlenstoff gelöst — eingetragen; nach einer Stunde beginnt die Ausscheidung von Krystallen; nach einem Tage ist sie vollendet.

Das Dibromid bildet mikroskopische, stark glänzende, anscheinend rhombische Pyramiden vom Schmp. 135°.

Analyse: Ber. für $C_9H_6Br_2O_2$.

Procente: Br 52.28.

Gef. » » 51.73.

Die Umwandlung von Isocumarin in Isocarbostyryl

vollzieht sich in fast quantitativer Weise, wenn man ersteres (0.2 g) mit alkoholischem Ammoniak (5 ccm) einige Stunden auf 120—130° erhitzt. Der Rohrinhalt war mit kleinen Nadeln erfüllt, welche mit wenig Alkohol gewaschen bei 209° schmolzen und auch im Uebrigen alle von Bamberger und Kirschelt angegebenen Eigenschaften des Isocarbostyryls zeigten ²⁾. Durch Eindampfen des alkoholischen Filtrats liess sich eine weitere Menge gewinnen.

Analyse: Ber. für C_9H_7NO .

Procente: N 9.65.

Gef. » » 9.76.

Dieselbe Wirkung erreicht man mit wässrigem Ammoniak bei einer Temperatur von 150—160°. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen einer (ungereinigt) bei 165° schmelzenden, wegen Substanzmangel nicht untersuchten Säure. Bei 100° wird Isocumarin durch wässriges Ammoniak nicht in Isocarbostyryl umgewandelt.

Die Einwirkung von Alkalien auf Isocumarin

vollzieht sich äusserst schnell; mit Kalilauge oder auch schon mit Sodalösung übergossen, geht es bereits bei gelindem Erwärmen mit

¹⁾ Sie scheint während der Destillation des Silbersalzes in ziemlich constantem Verhältniss zum Isocumarin gebildet zu werden. So wurden einmal auf 10 g des letzteren 0.86 g der Säure erhalten; in einem anderen Fall auf 18.2 g Isocumarin 1.7 g Phtalsäure.

²⁾ Diese Berichte 25, 1145.

intensiv gelber Farbe in Lösung und zeigt nun die Fähigkeit, ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und Fehling'sche Lösung in der Wärme zu reduciren.

Wegen der Empfindlichkeit gegen alkalische Medien (Gelbfärbung) empfiehlt sich folgende Darstellungsmethode der dabei entstehenden Säure: Kleine Mengen von Isocumarin (etwa 0.25 g jedesmal) werden in circa 50° warmem Wasser in Reagenzgläsern suspendirt und nach Zugabe verdünnter Sodalösung unter beständigem Schütteln so lange schwach erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Die Flüssigkeit wird nun schnell abgekühlt, zur Entfernung von etwas unangegriffenem Isocumarin ausgeäthert und angesäuert; die Anhydro-o-oxyvinylbenzoesäure scheidet sich in voluminösen, gelblichen Krystallflocken aus, deren Menge nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen 110 pCt. beträgt, während sich 116 berechnen.

Zur Reinigung wird sie aus verdünntem Alkohol (30—40 pCt.) oder aus Alkohol-Benzol umkrystallisirt; aus ersterem erscheint sie in mikroskopischen weissen Nadelchen, aus letzterem in kleinen Tafeln. Sie schmilzt constant bei 188—184°. Alkohol nimmt sie spielend leicht, Benzol schwer und Wasser äusserst wenig auf.

Alkalien und Alkalicarbonate lösen die farblose Säure zu einer citronengelben Flüssigkeit, welche die bereits erwähnten reducirenden Eigenschaften besitzt. Die alkalische Lösung färbt sich nicht mit Diazosulfanilsäure und die alkoholische nicht mit fuchsin-schwefliger Säure. Phenylhydrazin erzeugt bei Gegenwart von Natriumacetat einen amorphen Niederschlag, welcher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_5$.

Procente: C 69.68, H 4.51.

Gef. » » 70.01, 69.89, » 4.52, 4.61.

Silbersalz, $C_{18}H_{12}O_5Ag_2$, fällt aus der mit reiner Natronlauge neutralisirten Säurelösung als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich beim Kochen mit Wasser schwärzt. Er wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: C 41.22, H 2.29, Ag 41.22.

Gef. » » 40.62, 41.51, » 2.53, 2.59, » 40.83.

Kupfersalz, $C_{18}H_{12}O_5Cu$, krystallinischer erbsengrüner Niederschlag; löst sich in heissem Wasser mit grüngelber Farbe auf. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

Ber. Procente: Cu 16.98.

Gef. » » 16.91.

Bleisalz, $C_{18}H_{12}O_5Pb$, weisse krystallinische Flocken¹⁾.

Analyse: Ber. Procente: Pb 40.08.

Gef. » » 40.71.

¹⁾ Andere Salze sind in der Dissertation von Hrn. Frew beschrieben.

Anhydro-o-oxyvinylbenzoesäureanhydrid, C₁₈H₁₂O₄,

wird als schön krystallinischer Körper durch mehrstündiges Erhitzen der eben beschriebenen Säure (1 Th.) mit verdünnter Salzsäure (8 Th. conc. Säure und 8 Th. Wasser) auf 150—160° erhalten. Der Rohrinhalt enthält das Einwirkungsproduct in fast analysenreinem Zustand. Es schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 234—235°. Aus 1 g Säure entstehen etwa 0.8 g des Anhydrids.

Analyse: Ber. für C₁₈H₁₂O₄.

Procente: C 73.97, H 4.11.

Gef. » » 73.68, » 4.14.

Raoult'sche Moleculargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Phenol. Constante = 74.

Moleculargewicht: Ber. 292, Gef. 287—258—275.

Das Anhydrid krystallisirt aus langsam erkaltendem Alkohol in Büscheln weisser Nadelchen. In Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig ist es auch in der Hitze schwer löslich. Wasser nimmt es selbst kochend nur spärlich auf.

Alkalien lösen es in der Kälte gar nicht, bei Siedetemperatur nur allmählich; kochende, verdünnt alkoholische Kalilauge aber löst es rasch mit gelber Farbe, die Anhydro-o-oxyvinylbenzoesäure zurückbildend, welche beim Ansäuern ausfällt und, nachdem sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt ist, alle oben angegebenen Eigenschaften zeigt.

Die Anhydrisirung der letzteren kann ausser durch hoch erhitze Mineralsäuren auch durch (halbstündiges) Kochen mit Essigsäureanhydrid bewirkt werden; nachdem der Ueberschuss des letzteren weggekocht ist, bleibt der Körper C₁₈H₁₂O₄ als Oel zurück, das beim Reiben mit dem Glasstab erstarrt und — wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt — bei 234—235° schmilzt.

Das Imid der Anhydro-o-oxyvinylbenzoesäure, C₁₈H₁₂O₃:NH

entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des Anhydrids, C₁₈H₁₂O₄, mit alkoholischem Ammoniak auf 170° und findet sich im erkalteten Rohr in glänzenden, gelben Krystallen abgeschieden, welche durch Krystallisation aus kochendem Alkohol auf den constanten Schmelzpunkt von 285° gebracht werden.

Analyse: Ber. für C₁₈H₁₃O₃N.

Procente: C 74.22, H 4.47, N 4.81.

Gef. » » 73.98, » 4.69, » 4.91.

Das Imid ist in kochendem Benzol, Aether und Chloroform sehr schwer, in kochendem Alkohol ziemlich schwer und in kochendem Wasser oder in conc. Salzsäure kaum löslich; leicht aber wird es von Eisessig aufgenommen. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen, gelblich-weissen Nadeln, welche auf Thon zu einer seideglänzenden Masse eintrocknen.

Verdünnte Natronlauge löst es leicht; die mit Salpetersäure neutralisirte Flüssigkeit giebt mit den verschiedensten Metallsalzlösungen Fällungen, welche von Hrn. Frew näher beschrieben sind. Das Silbersalz des Imids, ein citronengelber, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_3NAg$.

Procente: Ag 27.13.

Gef. » » 27.68.

Erhitzt man Anhydro-*o*-oxyvinylbenzoësäure einige Stunden mit alkoholischem Ammoniak auf 170° , so erhält man dieselbe grösstentheils unverändert zurück; ein gleichzeitig in sehr geringer Menge entstehendes Einwirkungsproduct scheint mit obigem Imid identisch zu sein.

*Die Oxydation der Anhydro-*o*-oxyvinylbenzoësäure*

lieferte — gleichviel ob mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit alkalischem Permanganat ausgeführt — in beiden Fällen lediglich Phtalsäure.

*Die Einwirkung schmelzenden Kalis auf Anhydro-*o*-oxyvinylbenzoësäure* führt zu einer Säure, deren Constitution uns unbekannt ist.

Die feingepulverte Substanz wurde in kleinen Portionen in das zehnfache Gewicht Kaliumhydroxyd eingetragen, welches in möglichst wenig Wasser gelöst war. Die Schmelze wurde so lange auf der Temperatur $180-200^\circ$ erhalten, bis das anfangs auf der Oberfläche schwimmende, braune Oel unter Gasentwicklung verschwunden war und sich in der Schmelze wieder gelbe Flocken ausgeschieden hatten. Beim Ansäuern der gelbgefärbten Lösung des Tiegelinhalts fiel ein voluminöser, gelblicher Niederschlag aus, welcher in Baryumhydrat gelöst und nach Entfernung überschüssiger Base mittels Kohlensäure durch Ansäuern wieder abgeschieden wurde. Die so gewonnene Säure schmolz nach mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol constant bei 189° . Eine direct aus Alkohol umkrystallisirte Säure übrigens ebenso.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$.

Procente: C 71.64, H 4.48.

Gef. » » 71.98, 71.84, » 4.86, 4.98.

Ein Titrationsversuch zeigte, dass keine Lactonsäure vorlag:

0.1230 g wurden in alkoholischer Lösung mit $\frac{1}{10}$ Normalkali titirt. Verbraucht 9.15 ccm, berechnet für eine Säure $C_{14}H_{10}(COOH)_2$: 9.17 ccm. Dann wurde ein Ueberschuss des Alkalis zugesetzt, einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und in der Wärme mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure zurücktitirt. Es zeigte sich, dass keine neuen Mengen Alkali ver-

braucht waren. Die Säure $C_{16}H_{12}O_4$ ist auf Grund dieses Versuchs als zweibasisch zu betrachten.

Sie ist leicht in Alkohol löslich und krystallisirt auf Wasserzusatz in mikroskopischen weissen Nadeln aus.

Sie reducirt ammoniakalische Silber-, nicht aber Fehling'sche Lösung.

In Soda gelöst entfärbt sie Permanganat augenblicklich.

Silbersalz, $C_{16}H_{10}(COOAg)_2$, fällt als weisser krystallinischer Niederschlag aus.

Analyse: Ber. Procente: C 39.83, H 2.08, Ag 44.81.

Gef. » » 39.94, » 2.16, » 44.47, 44.48.

Das Silbersalz wurde der trocknen Destillation unterworfen, in der Hoffnung, dass dieselbe Aufklärung über die Natur der Säure bringen würde. Das war leider nicht der Fall. Das erhaltene Sublimat — schöne lange Nadeln vom Schmp. 126° — war leicht löslich in Alkohol, gab in ätherischer Lösung kein Additionsproduct mit Brom und liess beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Permanganat keinen Benzaldehydgeruch erkennen; es war also kein Stilben. Wir verfügten über zu wenig Material, um die Natur dieses schönen Körpers enträthseln zu können.

Diäthylester, $C_{16}H_{10}(COOC_2H_5)_2$, durch mehrstündiges Erwärmen des Silbersalzes mit der berechneten Menge in Aether gelösten Jodäthyls dargestellt, hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als dickflüssiges Oel. Unser Substanzvorrath reichte gerade für eine Analyse:

Ber. Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 74.27, » 6.57.

Versuche, diese Säure durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor in Orthoäthylbenzoesäure überzuführen, verliefen resultatlos.

Im schwefelsauren Filtrat der Säure von der Formel $C_{16}H_{12}O_4$ liessen sich sehr geringe Mengen von Ameisensäure nachweisen.

Ueber ein Nitroderivat des Isocumarins und über Thioisocumarin — beides schön krystallisirende Körper — findet man in der Dissertation des Hrn. Frew nähere Angaben.

40. Franz Feist: Notizen über Reductionsversuche mit Benzildioxim.

(Eingegangen am 15. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Zu anderweitigen, in Gang befindlichen und später zu veröffentlichenden Versuchen war es wünschenswerth, das noch unbekannte Diphenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$, darzustellen. Die nächstliegende, auch zum Ziele führende Darstellungsweise ist die Reduction von Benzildioxim, ein Vorgang, der unter verschiedenen Bedingungen schon früher von mehreren Seiten angestellt worden war, jedoch stets andere Producte geliefert hatte. So gewannen Auwers und V. Meyer¹⁾ durch Kochen mit Zinkstaub und Natroulauge, sowohl aus dem α - als dem β -Benzildioxim Tetraphenylaldin (Tetraphenylpyrazin) neben Benzil und Dibenzyl(?).

Goldschmidt und Polonowska²⁾ erhielten beim Behandeln des β -Dioxims mit Natriumamalgam in stets essigsauer gehaltener Lösung unter Kühlung hauptsächlich Tetraphenylaldin. In der Mutterlauge desselben bewirkte ferner Ammoniak eine geringe flockige Fällung, die sie für Diphenyläthylendiamin ansahen, ohne die Base indessen mit Aether ausziehen noch sonst Salze derselben isoliren zu können. Wie weiter unten gezeigt werden wird, lässt sich jedoch beides bei Diphenyläthylendiamin sehr wohl bewerkstelligen. Bei einer Wiederholung des Goldschmidt-Polonowska'schen Versuches unter Beobachtung der angegebenen Bedingungen, nur mit der Abänderung, dass nicht gekühlt wurde, konnte ich vielmehr eine andere Base aus dem Filtrat des tetraphenylpyrazinhaltigen Harzes mittels Alkali in Freiheit setzen, nämlich Diphenyloxyäthylamin, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$. Schmp. 160—161°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.57,
Gef. „ „ 6.60,

welches Goldschmidt und Polonowska³⁾ aus Benzoïnoxim, Zanetti⁴⁾ aus Benzilmonoxim durch Reduction erhalten hatten. Die Bildung dieser Verbindung aus dem Benzildioxim ist leicht verständlich: Damit Tetraphenylpyrazin entstehen kann, muss ja intermediär das Monoxim, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot C_6H_5$, auftreten, von welchem nun ein Theil bei der höheren, durch Nichtkühlen bedingten, Reactionstemperatur weiter zu dem Oxyamin reducirt wird.

Diesen älteren Versuchen über die Reduction des Benzildioxims kann ich folgende neue hinzufügen. Wo nicht anders bemerkt, wurde die beständigste (β)-Modification des Benzildioxims (Schmp. 206 bis 207°) angewandt⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3525.

²⁾ Diese Berichte 21, 489.

³⁾ Diese Berichte 20, 492.

⁴⁾ Diese Berichte 24, R. 153.

⁵⁾ Dargestellt nach Goldschmidt, diese Berichte 16, 2176.

1. Schmelzen mit Zinkstaub und Natron spaltet die Kohlenstoffkette des Benzildioxims: Benzaldehyd und Benzylamin entweichen und aus der Schmelze lässt sich Benzamid (Schmp. 128°),

Analyse: Ber. Procente: N 11.57.

Gef. » » 11.76,

isoliren.

2. Formaldehyd in 40procentiger Lösung wirkt bei 3stündigem Erhitzen auf 120—140° im Rohr nicht auf β -Benzildioxim ein; dies bleibt völlig unverändert.

3. Auch durch Erhitzen mit festem, ameisensaurem Ammon auf 230—250° liess sich weder das Dioxim noch auch Benzil selbst in die Formylverbindung des gesuchten Diphenyläthylendiamins überführen. Vielmehr ging ersteres einfach in sein Anhydrid, Diphenyl-

furazan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N}$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} > \text{O}$, über, welches durch Habitus, Schmp. 94°,

Eigenschaften und Analyse identificirt wurde, während Benzil in Benzilam, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}$ (Schmp. 113—114°), verwandelt wurde, dem eine Spur eines Körpers mit höherem Stickstoffgehalt, wahrscheinlich Benzilimid, beigemischt war. Im ersten Falle hatte das Ammonformiat also garnicht eingegriffen, denn das Dioxim geht allein schon bei 200° in sein Anhydrid über¹⁾ und auf das Benzil hatte es nur mit einem Componenten, dem Ammoniak, gewirkt, welches damit ja, je nach den Versuchsbedingungen, Benzilimid, Benzilam und Lophin zu bilden im Stande ist²⁾.

4) Diphenyläthylendiamin endlich entsteht sowohl aus α - wie β -Benzildioxim durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung. Am besten eignet sich absoluter Aethylalkohol dazu; viel geringer wird die Ausbeute und Qualität bei Anwendung von Amyl- oder Octylalkohol, letzterer wird ausserdem z. Th. chemisch verändert. — Man verfährt am besten so, dass man Benzildioxim (25 g) mit wenig absolutem Alkohol in einem geräumigen Kolben übergiesst und dann die drei- bis vierfache theoretische Menge Natrium (70 g) portionenweise in Scheiben einträgt, ohne dabei zu kühlen, noch künstlich zu erwärmen. Nach Bedarf setzt man weiteren Alkohol zu, damit die Masse nicht erstarrt. Ist alles Natrium verbraucht, so wird etwas Wasser zugefügt, bis die Lösung klar ist und dann mit ziemlich starker Salzsäure vorsichtig bis zu schwach saurer Reaction versetzt. Dann wird der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, wobei viel abgeschiedenes Kochsalz sich löst, dagegen mit dem Weggang des Alkohols sich unverändertes Dioxim in Flocken ausscheidet. Man

¹⁾ Auwers und V. Meyer, diese Berichte 21, 810.

²⁾ Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 461; Japp und Wynne, Journ. Chem. Soc. 49, 477; Japp und Wilson, Journ. Chem. Soc. 49, 829.

filtrirt dies nach dem Erkalten ab, engt das Filtrat etwa auf die Hälfte ein, filtrirt eventuell nochmals, und übersättigt dann mit festem Kali oder sehr concentrirter Kalilauge. Das Diamin scheidet sich milchig aus und lässt sich aus solch concentrirter Salzlösung sehr leicht mit Aether ausschütteln. Aus der getrockneten Aetherlösung fällt beim Einleiten trockner Kohlensäure das Carbaminat der Base als reinweisses Pulver, welches abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet harte Stücke bildet, die bei 106° unter Aufschäumen schmelzen. Das Carbaminat wird direct zur Darstellung der übrigen Salze verwendet.

Das salzsaure Salz $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$ scheidet sich beim Uebergiessen des Carbaminats mit concentrirter Salzsäure als weisser Brei ab. In Wasser ist es leicht löslich. Schmp. 248° unter Zersetzung.

Das Platindoppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes nach Zusatz von Platinchlorid und etwas Alkohol nach einiger Zeit in blassgelben, feinen, wasserhaltigen Nadeln, die sich bei $222-225^{\circ}$ ohne zu schmelzen zersetzen. In heissem Wasser löst sich das Salz leicht.

Das Pikrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, wird durch Pikrinsäure aus der wässrigen Carbaminatlösung als dicker gelber Niederschlag gefällt. Es schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Auch in Alkohol und Aether ist es schwer löslich.

Alle diese Salze wurden analysirt, desgleichen die freie Base, die sich beim Eintragen des festen Carbaminats in schwach erwärmte concentrirte Kalilauge in dicken Flocken abscheidet. Sie wurde mit Aether extrahirt, dieser über Kali in einem trocknen, kohlensäurefreien Luftstrom verdunstet und der weisse krystallinische Rückstand aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisirt, worin die Base in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist. Sie krystallisirt beim Erkalten daraus in hübschen, federförmigen Aggregaten, schmilzt bei $90-92^{\circ}$, ist ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf, besitzt schwach alkalischen Geruch, bläut Lakmus stark, bildet mit Salzsäure Nebel, zieht aber in trockenem festem Zustande nicht allzu rasch Kohlensäure an. In schwefelsaurer Lösung erzeugen weder Kaliumdichromat noch Eisenchlorid Färbungen.

Alle weiteren Details spare ich auf eine spätere ausführliche Abhandlung. — Versuche, das Diphenyläthylendiamin in seine optisch activen Componenten zu spalten, sind im Gange.

Zürich. Laboratorium des Eidgenöss. Polytechnicums.

41. W. H. Perkin jun: Ueber Hexamethyldibromid.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Owens College Manchester.]

(Eingegangen am 15. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte (S. 2987) beschreibt Hr. Wassily Salonina eine Darstellungsmethode des Hexamethyldibromids, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{Br}$.

Vor einiger Zeit habe ich denselben Körper auf etwas andere Weise dargestellt, und ich möchte, um eine Collision zu vermeiden, die Resultate meiner Arbeit kurz angeben.

Lässt man Trimethylenchlorobromid (1 Mol.) auf Natriumäthylat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung einwirken, so bildet sich, in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. der theoretischen, Chlorpropyläthyläther nach der Gleichung:



Diese interessante Substanz ist ein farbloses, bei $132-134^\circ$ siedendes Oel, welches, da es Spuren von Brom enthält, keine ganz genauen Resultate bei der Analyse liefert.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Cl}$.

Procente: Cl 28.97.

Gef. » » 29.72.

Bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf die ätherische oder Benzollösung dieses Aethers entsteht ein hochsiedendes Oel, welches, obschon es noch nicht analysirt worden ist, unzweifelhaft zum grössten Theil aus Hexamethylen-glycoldiäthyläther besteht.



Rauchende Bromwasserstoffsäure wirkt bei 150° leicht auf diesen Aether unter Bildung eines schweren Oeles, welches unter 20 mm Druck bei $135-137^\circ$ siedet und den charakteristischen Geruch der höheren Polymethyldibromide besitzt.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten, welche mit der Formel des Hexamethyldibromids annähernd übereinstimmen.

Analyse: Ber. für $\text{Br} (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{Br}$.

Procente: Br 65.57.

Gef. » » 64.82, 64.57.

Diese Substanz ist unzweifelhaft identisch mit dem Hexamethyldibromid, welches Wassily Salonina aus dem Hexamethylen-glycoldiphenyläther bei der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure erhielt.

In der Hoffnung, das Hexamethylen synthetisch darzustellen, wurde nun die Einwirkung von Natrium auf das Hexamethyldibromid untersucht.

10 g staubförmiges Natrium wurde in einem Fractionskolben mit reinem *m*-Xylol überschichtet und dann unter Erwärmung eine Lösung von 20 g Hexamethyldibromid in 20 g *m*-Xylol tropfenweise zufließen lassen.

Unter lebhaftem Aufkochen destillirten 7 g eines bei etwa 70 bis 100° siedenden Oeles, welches durch mehrmaliges Fractioniren über Natrium von Xylol leicht getrennt werden konnte.

Schliesslich wurden etwa 3 g einer farblosen, nach Petroleum riechenden Flüssigkeit erhalten, welche bei 77—80° siedete und bei der Analyse Zahlen gab, welche mit der Formel des Hexamethylens annähernd übereinstimmen.

Analyse: Ber. für C_6H_{12} .

Procente: C 85.71, H 14.29.

Gef. » » 85.03, » 14.48.

Dieses Product hat ganz dieselben Eigenschaften, wie das Hexamethylen, welches Baeyer¹⁾ in der letzten Abtheilung seiner klassischen Untersuchungen: »Ueber die Reductionsproducte des Benzols« beschrieben hat und welches bei 79.5° siedet.

Um die Identität der auf so verschiedene Weise dargestellten Kohlenwasserstoffe zu beweisen, war ich im Begriff, die obigen Versuche in grösserem Maassstabe auszuführen. Da aber Hr. Salonina mit ähnlichen Versuchen beschäftigt ist, werde ich die Sache nicht weiter verfolgen.

Ich möchte indessen bemerken, dass ich mir das Studium der Einwirkung des Hexamethyldibromids auf Natriummalonsäureäther reserviren möchte, und hoffe darüber demnächst Mittheilung machen zu können.

42. F. Kehrman: Ueber die Isomerie der beiden Benzoyl-äther und Methyläther des Chlorchinon-meta-oxims.

[Aus dem chem. Labor. der Universität Genf.]

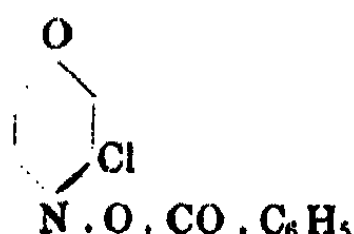
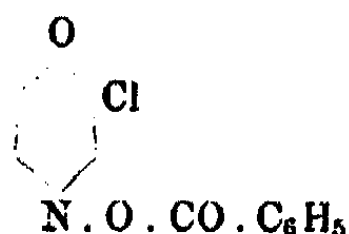
Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

J. L. Bridge²⁾ hat aus dem Chlorchinonoxim, welches ich früher³⁾ aus Chlorchinon und Hydroxylaminchlorhydrat dargestellt und kurz beschrieben habe, zwei isomere Benzoyl-ester erhalten. Er nimmt nun ohne experimentellen Beweis an, dass die Ester structur-isomer und Derivate des Ortho- und des Meta-Oxims des Chlorchinons seien, im Sinne der Formeln

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 111.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 79.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 40, 257 und diese Berichte 21, 3315.



Er schliesst ferner aus dieser Annahme, dass das von mir beschriebene Oxim nicht, wie ich glaube, einheitliches Metaoxim, sondern vielmehr ein Gemisch von diesem mit dem structurisomeren Orthoderivat sei. Endlich zieht er aus seinen Annahmen den kühnen Schluss, dass sämtliche von mir in Bezug auf die Oximirbarkeit von Halogen-Chinonen aufgestellten Regeln¹⁾ nunmehr hinfällig seien.

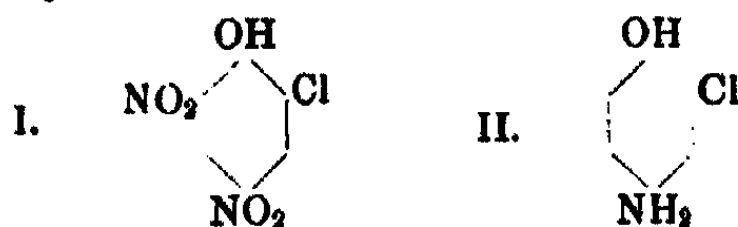
Bridge hat zweitens beobachtet, dass Chlorchinon durch Methoxylamin in ein Gemisch zweier Methyläther verwandelt wird, die er ebenfalls ohne Beweis für die Ortsisomeren erklärt.

Da mir zwar nicht die Beobachtungen, wohl aber die Schlussfolgerungen des genannten Chemikers sehr zweifelhaft vorkamen, habe ich seine Versuche wiederholt²⁾, das Fehlende ergänzt und gefunden, dass seine Beobachtungen zwar richtig, seine Schlüsse aber irrthümlich sind. Die beiden Benzoate sind nicht ortsisomer, sondern sehr wahrscheinlich raumisomer und zwar aus folgenden Gründen:

I. Die beiden durch Verseifung daraus erhaltenen Oxime sind identisch, denn

- a) lassen sie keine physikalischen Unterschiede erkennen
- b) geben beide durch Oxydation mit Salpetersäure dasselbe

Dinitrochlorphenol I.



c) liefern beide mit Zinnchlorür und Salzsäure dasselbe Chloramidophenol II.

Hieraus folgt:

II. Beide Benzoate sind Derivate des Chlorchinonmetaoxims, wodurch nicht, wie Bridge glaubt annehmen zu dürfen, meine Regeln hinfällig, sondern vielmehr gestützt werden.

III. Beide Benzoate lassen sich dadurch in einander überführen, dass man eins verseift und das erhaltene Oxim von Neuem benzoylirt; man erhält so ein Gemisch beider Isomeren.

IV. Beide Benzoate werden ganz gleichmässig leicht durch verdünnte Natronlauge verseift, was die Erklärung der Isomerie durch

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 40, 257 und diese Berichte 21, 3315.

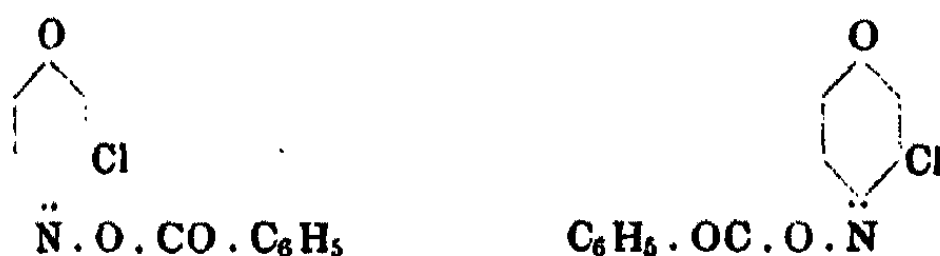
²⁾ Die ausführliche Mittheilung erscheint demnächst in den Ann. d. Chem.

Annahme von Stickstoff- und Sauerstoffoximester, unwahrscheinlich macht. Auch Tautomerie (Chinonoximester und Nitrosophenolester), sowie endlich Polymerie erscheinen wegen der Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Ester, vor Allem aber deswegen fast ausgeschlossen, weil ich direct beweisen konnte, dass die ganz analogen Chlorchinonoximmethyläther nicht nur nicht ortsisomer sein können, sondern structuridentisch sein müssen. Dieses folgt daraus, dass

I. Beide Methyläther durch Einwirkung von Methoxylamin auf Chlorchinon entstehen, was sowohl Tautomerie wie Stickstoffäther ausschliesst.

II. Beide Aether durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure das bekannte Chlor-*p*-amidophenol liefern, woraus folgt, dass sie sich vom Chlorchinonmetaoxim ableiten.

III. Beide Aether durch Erhitzen über den Schmelzpunkt theilweise in einander übergehen. Raumisomerie im Sinne der Hypothese von Hantzsch und Werner erscheint daher im Falle der Methyläther fast sicher. In der That lässt die Hypothese zwei raumisomere unsymmetrisch substituirte Chinonoxime voraussehen



sowie zwei Chinondioxime und vier Chlorchinondioxime.

Die mitgetheilten Erfahrungen veranlassen mich, die Oximirung der Chinone und zwar zunächst des Parachlor-Toluchinons eingehend mit Rücksicht auf geometrische Isomerie zu untersuchen. Ich bin heute geneigt, zwei früher beobachtete Monoxime des zuletzt genannten Chinons für Raumisomere zu halten, und hoffe bald Näheres darüber mittheilen zu können.

Genf, im December 1893. Universitäts-Laboratorium.

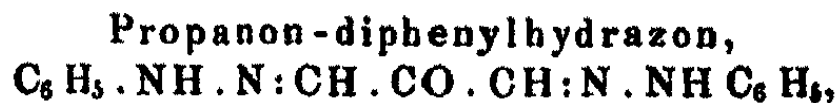
43. H. v. Pechmann und L. Vanino: Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nachdem festgestellt worden war, dass bei der Einwirkung von Diazobenzol auf gewisse Verbindungen der Fettreihe nicht, wie man früher annahm, gemischte Azokörper sondern Hydrazone entstehen, mussten die damit im Widerspruch befindlichen Angaben von v. Pech-

mann und Jenisch¹⁾, dass aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol »Disbenzolazoacetone« entstehe, einer Revision unterzogen werden. Wie schon vor einiger Zeit mitgeteilt wurde²⁾, hat die wieder aufgenommene Untersuchung des Körpers ergeben, dass er in der That nicht mehr als Azokörper sondern als Dihydrazone des Mesoxalaldehydes, nach der neuen Nomenclatur als



aufzufassen ist.

In den folgenden Zeilen bringen wir den Beweis für diese Behauptung und berichtigen und ergänzen die früher¹⁾ gemachten Angaben.

Darstellung und Eigenschaften der Verbindung siehe diese Berichte 24, 3257 unter Disbenzolazoacetone.



Während das Hydrazon mit Essigsäureanhydrid gekocht werden kann, ohne dass die Acetylverbindung gebildet wird, erhält man dieselbe fast augenblicklich, wenn etwas Chlorzink hinzugefügt wird. Die Operation ist wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Acetylverbindung beim Erhitzen ihrer Lösungen mit Chlorzink wieder verändert wird, so subtil, dass sie nur im kleinsten Maassstab ausgeführt werden kann.

Je 2 g Hydrazon wird in 10 g Essigsäureanhydrid gelöst, die noch warme Lösung mit 1 g gepulvertem Chlorzink versetzt und — ca. 1/2 Minute lang — über der freien Flamme erhitzt, bis unter lebhafter Reaction die Farbe der Flüssigkeit aus Violet in Gelbbraun umgeschlagen ist. Dann kühlt man rasch ab und fällt mit Wasser. Die aus mehreren Darstellungen vereinigten Reactionsproducte, welche orangegelb aussehen sollen, werden in Portionen von wenigen Grammen aus heissem Holzgeist oder Aceton umkrystallisirt. Ausbeute 40 pCt. vom Ausgangsmaterial.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$.

Procente: C 65.1, H 5.1, N 16.0,
Gef. » » 65.3, » 5.3, » 16.0, 16.0.

Citronengelbe, verfilzte Nadelchen, schmelzen 167—168° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton; schwerer in Holzgeist, Aether, Benzol; nicht in Ligroin. Beim Kochen der Lösungen tritt früher oder später Zersetzung ein. Durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien leicht verändert.

Alkalien liefern Acetanilid, weshalb die Acetyle am Stickstoff sitzen müssen. Daraus folgt, dass der bei der Einwirkung von Di-

¹⁾ Diese Berichte 24, 3255.

²⁾ Diese Berichte 25, 3190.

azobenzol auf Acetondicarbonsäure entstehende Körper ein Dihydrazon ist.

Propanon-di-*p*-tolylhydrazon.

Aus Acetondicarbonsäure und *p*-Diazotoluol wie das Phenylhydrazon dargestellt. Zuerst mit Wasser, dann mit Holzgeist gewaschen und aus Aceton umkrystallisirt. Ausbeute 80 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}N_4O$.

Procente: N 19.0.

Gef. » » 19.1.

Rothe Nadeln, werden bei 170° braun, schmelzen bei $192-193^\circ$ unter Zersetzung. In reinem Zustande von Lösungsmitteln schwer aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

Propanon-di-*p*-chlorphenylhydrazon.

Aus Acetondicarbonsäure und *p*-Chlordiazobenzol. Wie die Tolyverbindung gereinigt. Ausbeute 70 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}Cl_2N_4O$.

Procente: Cl 21.2.

Gef. » » 21.3.

Rothe Nadelchen mit violetter Oberflächenschimmer aus Aceton oder Holzgeist. Schmp. 191° . Leichter löslich als die Tolyverbindung. Conc. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

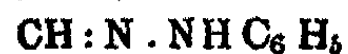


Propantriphenylhydrazon, $C:N \cdot NHC_6H_5$.



Darstellung und Eigenschaften siehe diese Berichte 24, 3258 unter Disbenzolazoacetone-phenylhydrazon.

Propan-1.2-diphenyl-3-methylphenylhydrazon,



Aus dem Dihydrazon und Methylphenylhydrazin durch halbstündiges Erhitzen auf 130° .

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{27}N_6$.

Procente: C 71.4, H 5.9.

Gef. » » 71.7, » 5.7.

Feine citronengelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. $192-193^\circ$. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Lösung in concentrirter Schwefelsäure braun, wird durch einen Tropfen Dichromatlösung blau.

1-Phenyl-4-Benzolazopyrazol.

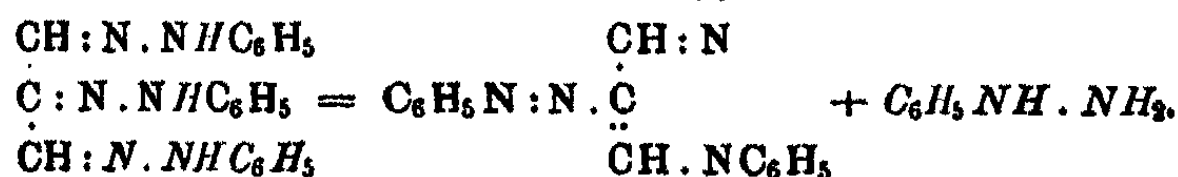
Wurde aus dem Trihydrazon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten, siehe diese Berichte 24, 3258. Bildet sich, wie wir fanden, direct aus dem Dihydrazon, wenn man dieses mit Phenylhydrazin und Eisessig erhitzt oder einige Tage in der Kälte stehen lässt. Den Schmelzpunkt finden wir jetzt bei 123—124°. Der früheren Beschreibung ist Nichts hinzuzufügen.

Durch die veränderte Auffassung der aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol entstehenden Verbindung wurde auch eine Revision der früheren Anschauung über das aus dem Trihydrazon und Essigsäureanhydrid erhaltene Reactionsproduct erforderlich. Die Untersuchung ergab, dass die früheren Angaben über Bildung und Constitution der Verbindung modificirt werden müssen. Es wurde festgestellt, dass die Verbindung nicht die Formel $C_{23}H_{20}N_6$ sondern $C_{15}H_{12}N_4$ besitzt — womit auch die früher publicirten Analysen übereinstimmen sowie die nachträglich ausgeführte Bestimmung der Moleculargrösse nach der kryoskopischen Methode (in Eisessig) —

Analyse:	Ber. für $C_{15}H_{12}N_4$	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{20}N_6$
C	72.6	72.7, 72.2	72.6 pCt.
H	4.8	4.9, 4.9	5.3 »
N	22.6	22.3	22.1 »
M.-G.	248	258	380.

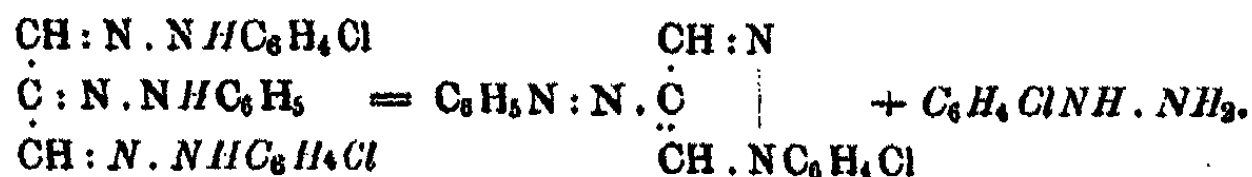
und dass bei ihrer Bildung, der früheren Annahme entgegen, die Essigsäure keinen Antheil nimmt, was speciell daraus hervorgeht, dass sie auch beim Erhitzen des Trihydrazons mit Buttersäureanhydrid entsteht.

Wir nehmen an, dass aus dem Trihydrazon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein endständige Hydrazongruppe mit den in der folgenden Gleichung markirten Wasserstoffatomen als Phenylhydrazin austritt, indem gleichzeitig Ringbildung und Umlagerung der mittleren Phenylhydrazongruppe in die Benzolazogruppe stattfindet:

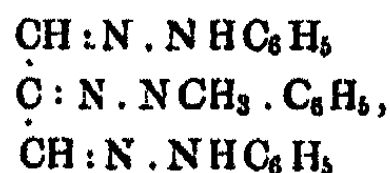


Dies geht aus folgender Ueberlegung hervor:

1. Dass einer der beiden endständigen Hydrazonreste des Trihydrazons austritt, haben wir dadurch bewiesen, dass wir das oben beschriebene gechlorte Dihydrazon, durch Behandlung mit Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid in Chlorphenylhydrazin und ein im Phenyl gechlortes Phenylpyrazol verwandelt haben, wobei das intermediär entstehende Trihydrazon nach folgender Gleichung zerfällt:



2. Die bei dieser Formulierung angenommene Umlagerung der mittleren Hydrazongruppe in die Azogruppe steht mit der Beobachtung im Einklang, dass das oben beschriebene methylierte Trihydrazon,



in welchem das bewegliche Wasserstoffatom der mittleren Hydrazongruppe durch Methyl vertreten ist, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert bleibt und keine Spaltung in Phenylhydrazin und ein Pyrazolderivat erleidet.

3. Für die angenommene Constitution der Verbindung spricht ferner, dass sie identisch mit dem auf ähnlichem Wege aus Dinitrosoacetone¹⁾ und Phenylhydrazin entstehenden Körper ist, für welchen auf Grund seiner Bildungsweise dieselbe Constitutionsformel abgeleitet worden ist. Wir haben uns von der Identität der beiden Substanzen noch besonders durch eine Vergleichung ihres Verhaltens gegen Reductionsmittel überzeugt. Zwei Präparate, von denen das eine aus Propanondihydrazon das andere aus Dinitrosoacetone dargestellt war, die bei 123—124° schmolzen, wurden mit Zinnchlorür in conc. Salzsäure übergossen, wobei sie unter gelinder Temperaturerhöhung in Lösung gingen. Nach einiger Zeit schieden sich farblose Krystalle eines salzsauren Salzes ab, welches aus heissem Wasser in farblosen Blättchen krystallisierte. Durch Natronlauge wurde es in eine Base verwandelt, welche sich aus sehr verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen abschied, die bei 70—73° schmolzen, bei 80° wieder erstarrt waren und dann bei 105—107° nochmals schmolzen. Aus Benzol und Ligroin krystallisierte die Base in farblosen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 107—109° lag. Die Lösung des salzsauren Salzes wurde durch Eisenchlorid roth gefärbt; beim Kochen trat Entfärbung ein und der Geruch nach Chinon machte sich bemerkbar.

Nach Zincke und Kegel²⁾ entsteht das nämliche Pyrazolderivat aus symmetrischem Tetrachloracetone und Phenylhydrazin; nach deren Angaben schmilzt die durch Reduction daraus entstehende Base, welche das schwerlösliche salzsaure Salz liefert, nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 73—75°.

¹⁾ v. Pechmann und Wehsarg, diese Berichte 21, 2993; vergl. auch diese Berichte 23, 3385.

²⁾ Diese Berichte 22, 1479.

1-*p*-Chlorphenyl-4-benzolazopyrazol.

Diesen Körper haben wir direct aus dem digechlorten Propanon-dihydrazon, ohne das Trihydrazon zu isoliren, dargestellt. Das genannte Dihydrazon wurde mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin und Eisessig 20—30 Minuten lang auf 120° erhitzt oder einfach in der Kälte einige Tage stehen gelassen, bis Alles in Lösung gegangen und die zuerst rothe Flüssigkeit braungelb geworden war. Dann wurde das Pyrazol mit Wasser gefällt, im Filtrat befindet sich Chlorphenylhydrazin als Acetylverbindung.

Das Pyrazol wird zur Reinigung zuerst aus Eisessig unter Zusatz von Essigsäureanhydrid (zur völligen Spaltung etwa noch vorhandenen Trihydrazons), dann aus Holzgeist umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}ClN_4$.

Procente: C 63.7, H 3.9, Cl 12.6, N 19.8.

Gef. " " 63.0, " 4.0, " 12.8, " 19.8.

Goldgelbe, glänzende Blättchen, Schmelzpunkt 152°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Lösung in conc. Schwefelsäure gelb, durch Eisenchlorid nicht verändert.

Acetyl-*p*-chlorphenylhydrazin.

Concentrirt man die Filtrate vom Pyrazol auf dem Wasserbad bis zu einem gewissen Grad, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem schwach gefärbten Krystallbrei, welcher auf Thon abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. für $C_9H_9ClN_2O$.

Procente: Cl 19.3.

Gef. " " 19.4.

Derbe farblose Nadeln, Schmelzpunkt 154°. In Alkalien löslich wie *s*-Acetylphenylhydrazin. Unterscheidet sich von demselben dadurch, dass es, ebensowenig wie *s*-Acetyl-*p*-tolylhydrazin, in concentrirter Schwefelsäure gelöst durch Eisenchlorid oder durch Bichromat nicht roth wird.

Löst man die Acetylverbindung in concentrirter Salzsäure und erwärmt im Wasserbad, so erstarrt die Flüssigkeit in kürzester Zeit zu einem weissen, blättrigen Krystallbrei von salzsaurem *p*-Chlorphenylhydrazin. Die Identität wurde durch Darstellung des

Propan-2-*p*-chlorphenylhydrazons

nachgewiesen, welches dieselben Eigenschaften besass wie ein zum Vergleich aus *p*-Chloranilin resp. *p*-Chlorphenylhydrazin und Aceton erhaltenes Präparat. Farblose, seideglänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol, welche bei 84° schmelzen. Beim Aufbewahren verwandeln sie sich nach mehreren Stunden in eine schmierige, braune Masse.

44. F. W. Schmidt: Ueber die Anwendung von ammoniakalischem Quecksilbercyanid in der quantitativen Analyse.

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei quantitativen Arbeiten tritt dem Analytiker häufig die Aufgabe entgegen, Metalle, welche als Sulfide gefällt werden, schliesslich als Oxyde zur Wägung zu bringen. Die bis jetzt zu diesem Zweck benutzten Methoden sind alle mehr oder weniger umständlich, indem meistens das betreffende Metallsulfid durch Säuren zur Auflösung gebracht wird — eine Operation, die lange Zeit in Anspruch nimmt — worauf man aus der erhaltenen Metallsalzlösung durch die gebräuchlichen Fällungsmittel das Metall wieder niederschlägt¹⁾ und in bekannter Weise in sein Oxyd verwandelt.

Sieht man ferner von der fast allgemein anwendbaren Methode von Rose, nach welcher die Metalle durch Erhitzen ihrer getrockneten und mit Schwefel vermengten Sulfide im Wasserstoffstrom bestimmt werden, ab, so ist der Gedanke naheliegend, womöglich eine directe quantitative Umwandlung der Metallsulfide in Metalloxyde aufzufinden, um so mehr als auch Rose's Methode ziemlich zeitraubend erscheint.

Ich hatte nun schon früher eine Reihe dahin zielender Versuche durchgeführt, über welche vor der Münchener chemischen Gesellschaft Bericht zu erstatten ich zu Anfang des Jahres 1889²⁾ bereits die Ehre gehabt habe. Da diese Versuche bis jetzt noch nicht zur Veröffentlichung gelangt sind, so möchte ich mir erlauben, auf ihre Ergebnisse im Folgenden zurückzukommen:

Es wurde damals zunächst trockenes, gelbes Quecksilberoxyd³⁾ bei den Bestimmungen verwendet, und zwar in der Weise, dass man das auf dem Filter ausgewaschene Metallsulfid, z. B. Schwefelkupfer, trocknete, nach dem Trocknen das Sulfid vom Filter möglichst löslöste, das Filter für sich verbrannte, die Asche desselben zu dem Niederschlag hinzugab, welcher in einem Platintiegel mit einem Ueberschuss von gelbem Quecksilberoxyd innig vermischt worden war. Nachdem man das Ganze noch mit einer Schicht Quecksilberoxyd bedeckt hatte, wurde über dem Bunsen-Brenner anfangs gelinde, später stark und schliesslich über dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Trotzdem man aber den fast constant geglühten Tiegelinhalt mehrmals von Neuem mit Quecksilberoxyd mischte und wiederum verglühte, fielen die Resultate stets zu hoch aus, und bei näherer Prüfung zeigte das erhaltene Metalloxyd verhältnissmässig bedeutende Schwefelsäure-reaction, also eine Verunreinigung durch basisches Sulfat. Daraus

¹⁾ Zumeist als Hydroxyd oder Carbonat.

²⁾ Sitzung vom 8. Februar.

³⁾ Vergl. Bunsen, Ann. d. Chem. 106, 1 ff.

geht hervor, dass im Allgemeinen die Metallsulfide beim Glühen mit trockenem gelbem Quecksilberoxyd nur sehr schwierig quantitativ¹⁾ in reine Oxyde verwandelt werden.

Um jedoch die quantitative Umwandlung in Oxyd zu erreichen, wurde daher bei weiteren Versuchen an Stelle des Quecksilberoxydes allein eine Mischung von einem Theil Mercurinitrat mit zwei Theilen gelbem Quecksilberoxyd in Anwendung gebracht. Das beigemengte Mercurinitrat sollte, so war die Voraussetzung, einerseits die Oxydation des Sulfidschwefels beschleunigen, andererseits die Bildung basischer Sulfate möglichst verhindern, wie denn auch die alleinige Verwendung von gelbem Quecksilberoxyd in trockenem Zustande nur für den Fall²⁾ angezeigt ist, dass die betreffenden Metalle ungern basische Sulfate bilden resp. letztere beim Erhitzen leicht zersetzt werden. Und thatsächlich lieferte die Anwendung obiger Mischung insofern befriedigende Resultate, als die geglühten und gewogenen Oxyde lediglich noch Spuren von Schwefelsäure enthielten und ihr Gewicht innerhalb der erlaubten Fehlergrenze lag.

I. Bestimmung von Kupfer.

Es wurde mehrfach umkrystallisiertes Kupfer - Kaliumsulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, zur Analyse benutzt. Das aus salzsaurer Lösung bei gelinder Wärme durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelkupfer wurde auf dem Filter mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig ausgewaschen, dann bei 100° getrocknet. Das trockene Sulfid löste man vom Filter möglichst los, verbrannte das Filter für sich und brachte Sulfid sammt Filterasche in den mit der Mischung³⁾ ausgefüllten und vorher gewogenen Platintiegel, worauf man den Tiegel-Inhalt mittels eines Platinspatels innig vermengte. Hiernach erhitzte man vorsichtig unter dem Abzuge, anfangs mit kleiner, zuletzt mit voller Flamme, und glühte über dem Gebläse constant. Auf diese Weise ergaben⁴⁾:

¹⁾ In manchen Fällen wird sich dies durch länger fortgesetztes Erhitzen mit immer erneuten Mengen Quecksilberoxyd wohl erreichen lassen; einer derartigen praktischen Ausführung steht aber meistens der hohe Preis letzterer Substanz entgegen.

²⁾ Wie bei der Antimonbestimmung nach Bunsen, l. c.

³⁾ 6 g der Mischung hinterliessen, für sich geglüht, einen Rückstand von 0.006 g, weshalb für je 1 g verbrauchter Mischung 0.001 g in Abrechnung gelangte.

⁴⁾ Diese Bestimmungen und die folgenden von Zink mittels der Mischung, $1\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HgO}$, hat damals Hr. Dr. H. Bromer auf meine Veranlassung ausgeführt. — Mehrere Versuche, bei denen der noch feuchte Niederschlag sammt Filter ohne Weiteres in den Tiegel gebracht und mit der Mischung behandelt wurde, schlugen fehl, indem sie stets zu niedrige Resultate ergaben. — Der Berechnung wurden folgende Atomgewichte zu Grunde gelegt: $\text{H} = 1$, $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32$, $\text{K} = 39$, $\text{Cu} = 63.1$, ferner bei den Zinkbestimmungen $\text{Zn} = 65.2$.

Angewandt $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden CuO	Gefunden CuO	Berechnet	Abweichung von der Theorie
g	g	pCt.	pCt.	pCt.
1) 1.0080	0.1808	17.88	17.94	— 0.06
2) 1.4704	0.2645	17.99	17.94	+ 0.05
3) 0.6753	0.1208	17.88	17.94	— 0.06
4) 0.8062	0.1443	17.90	17.94	— 0.04

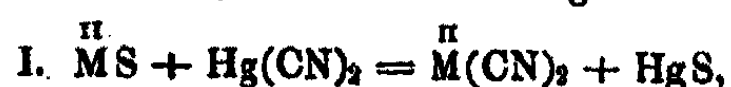
II. Bestimmung von Zink.

Zur Analyse diente mehrmals umkrystallisiertes Zink-Kaliumsulfat, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, welches nach dem Abwiegen in Wasser gelöst und dann in rhodanwasserstoffsaurer Lösung bei 70° 2—3 Stunden mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Mit dem gut vermittelten rhodanammonhaltigem Wasser ausgewaschenen Niederschlag von Schwefelzink verfuhr man weiter wie bei den Kupfer-Bestimmungen, aber es wurde nicht über dem Gebläse, sondern auf einem Dreibrenner bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Vor dem letzten Glühen gab man jedesmal noch 1 g der Mischung in den Tiegel und erhielt so aus:

Angewandt $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden ZnO	Gefunden ZnO	Berechnet	Abweichung von der Theorie
g	g	pCt.	pCt.	pCt.
1) 0.6060	0.1115	18.40	18.32	+ 0.08
2) 1.0445	0.1897	18.17	18.32	— 0.15
3) 1.2055	0.2215	18.39	18.32	+ 0.07
4) 0.9665	0.1780	18.42	18.32	+ 0.10

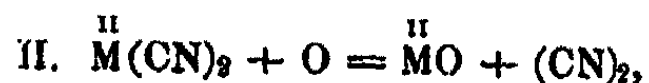
Doch auch dieses Verfahren entsprach nach meinem Dafürhalten nicht ganz den Anforderungen, die man an eine Methode zur directen Umwandlung der Metall-Sulfide in -Oxyde zu stellen berechtigt ist, weshalb die Versuche von Neuem aufgenommen wurden, indem eine kalt gesättigte Auflösung von Quecksilbercyanid in Ammoniakflüssigkeit als Reagens in Anwendung kam.

Zu dem Gedanken, warum ich gerade eine solche ammoniakalische Quecksilbercyanid-Lösung für zweckdienlich erachtete, führte mich folgende Ueberlegung: Es war zu hoffen, dass bei Gegenwart von Ammoniak das noch feuchte Metallsulfid, welches in frisch gefälltem Zustande in Folge seiner voluminösen Beschaffenheit ja viel reactionsfähiger sein muss denn als getrocknete Masse, mit dem Quecksilbercyanid leicht sich umsetzt, nach der Gleichung:



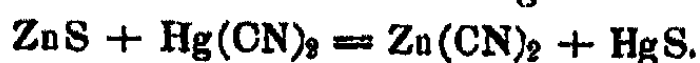
und dass beim Verglühen des nach dem Eindunsten bleibenden Rückstandes das gebildete Metallcyanid in Metalloxyd übergeführt wird,

während zugleich das flüchtige Schwefelquecksilber mit dem Ueberschuss an Reagens entweicht, um reines Metalloxyd zurückzulassen. Letzteren Vorgang könnte man am einfachsten derart formulieren:



wobei das frei gewordene Cyan entweder als solches ¹⁾ entweicht oder weiterhin zu Kohlendioxyd, neben Stickstoff verbrannt würde.

In der That bewiesen die nun angestellten Versuche die Richtigkeit des soeben entwickelten Grundgedankens. Denn bei der Einwirkung ammoniakalischer Quecksilbercyanidlösung z. B. auf Schwefelzink zeigt sich sofort ein der ersten Gleichung entsprechender Reaktionsverlauf, da die weisse Farbe des Zinksulfides bald in Braun umschlägt und schliesslich in Schwarz übergeht:



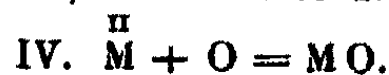
Ferner hinterlässt das gebildete Reaktionsgemisch, gemäss der zweiten Gleichung, nach dem Eintrocknen und Verglühen vollkommen reines Zinkoxyd:



Betreffs der Interpretation des Vorganges, welcher beim Verglühen des Reaktionsgemisches stattfindet, liesse sich die zweite Gleichung noch weiter dahin ausführen, dass intermediär Metall gebildet wird



dass aber dieses, weil es sich in sehr fein vertheiltem, schwammförmigem Zustande befindet, sofort verbrennt



Die angedeutete Erscheinung ²⁾ konnte sehr schön bei einer Kupferbestimmung beobachtet werden; das beim Verglühen im bedeckten Platintiegel entstandene, schwammartige, rothe Metall verglimmte, als der Deckel des Tiegels gelüftet wurde, wie Zunder zu schwarzem Oxyd. Ausserdem tritt die Bildung von Metall stets ein

¹⁾ Bei den Bestimmungen soll eine Entzündung der entweichenden Gase nicht vorkommen, wenn der Process richtig geleitet wird.

²⁾ Bei den Zinkbestimmungen liess sich nie eine Erscheinung beobachten, welche auf eine intermediäre Bildung von Metall hingewiesen hätte. Es wurde daher mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid behandeltes Zinksulfid in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. Der Versuch lieferte jedoch insofern kein Resultat, als unter dieser Bedingung die Reaction einen anderen Verlauf zu nehmen scheint, indem der im Stickstoffstrome erhaltene Glührückstand mit verdünnter Salzsäure noch Schwefelwasserstoff entwickelte. Vielleicht blieb auch, da das Erhitzen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre vorgenommen wurde, beim Versuch die erzielte Temperatur zu niedrig, so dass die Umsetzung beim Abbrechen des Versuches noch nicht vollendet war.

bei den Bestimmungen von Wismuth, wo dieser Umstand das sonst so einfache und glatte Verfahren etwas modificirt.

Uebrigens ist die Thatsache der durchaus quantitativen Umsetzung bei allen ausgeführten Bestimmungen von grosser Wichtigkeit, weil dadurch bewiesen wird, dass ein gleichzeitiges Entstehen von Mercurirhodanid, welches anfänglich befürchtet wurde, nicht stattfindet. Diese Bildung von Mercurirhodanid hätte nämlich den ganzen Process erschweren, eventuell ein Scheitern der Methode herbeiführen können, denn dasselbe giebt bekanntlich beim Glühen schwer flüchtiges Mellon. So aber verläuft die Reaction vollkommen in analoger Richtung, wie jene, die beim Auflösen von Metallsulfiden in Cyankaliumlösung häufig eintritt: das betreffende Sulfid geht unverändert in Lösung, ohne dass Rhodankalium gebildet wird, da beim Ansäuern das Sulfid sich wieder als solches abscheidet.

Desgleichen erledigt sich ein anderer Einwurf in geradezu eleganter Weise. Man war immerhin, trotz des thatsächlich glatten Verlaufes der Reaction, berechtigt anzunehmen, dass das überschüssige Reagens wegen seines Gehaltes an Quecksilbercyanid beim Verglühen die Entstehung von Paracyan veranlassen würde, welches letztere man nur durch sehr starkes und lange andauerndes Erhitzen über dem Gebläse zu entfernen im Stande ist. Nun hinterlässt aber, obwohl Quecksilbercyanid beim Verglühen einen braunschwarzen Rückstand von Paracyan liefert, eine ammoniakalische Lösung von Quecksilbercyanid beim Eindampfen und Verglühen überhaupt keinen Rückstand, eine bisher völlig unbekannte Erscheinung, so dass der gemachte Einwurf von selbst wegfällt.

Zum Beweis wurden in zwei Versuchen je 10 ccm der kalt gesättigten Auflösung von Quecksilbercyanid ¹⁾ in Ammoniakflüssigkeit im gewogenen Porcellantiegel auf der Asbestplatte zur Trockne verdampft und dann verglüht:

Gewicht des Tiegels	Gewicht des Tiegels nach dem Verglühen von je 10 ccm Reagens	Differenz
g	g	g
1) 12.6409	12.6410	0.0001
2) 12.4890	12.4890	0.0000
		Mittel 0.00005

¹⁾ Das verwendete Quecksilbercyanid war vor der Auflösung dreimal umkrystallisirt worden, da aus der Lösung des käuflichen Quecksilbercyanids in Ammoniak Flocken sich abschieden. Jedoch lässt sich auch eine Lösung des käuflichen Salzes zu den Bestimmungen verwenden, wenn man den Rück-

Es bildet sich also beim Eindampfen und Verglühen einer ammoniakalischen Quecksilbercyanidlösung kein Paracyan. Dabei ist noch zu bemerken, dass während der ganzen Operation eine dunklere Färbung der verglühenden Substanz durchaus nicht Platz greift.

Diese merkwürdige und bis dahin, wie gesagt, noch nicht beobachtete Thatsache liess die Vermuthung aufkommen, dass beim Auflösen von Quecksilbercyanid in Ammoniakflüssigkeit eine bestimmte Verbindung sich bildet, um so mehr, als nach längerem Stehen sogar aus einer kalt gesättigten ammoniakalischen Lösung des Quecksilbercyanides schöne Krystalle sich abschieden. Nimmt man aber die Sättigung von concentrirter Ammoniakflüssigkeit mit Quecksilbercyanid unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade vor, dann schießen bei Winterkälte prächtige, mehrere Centimeter lange Krystalle aus der Flüssigkeit an; dieselben besitzen jedoch ein nur vergängliches Dasein; sobald ihre Mutterlauge mittlere Temperatur erreicht hat, zerfliessen sie theilweise und hinterlassen kleinere, flächenreiche und harte Krystalle. Letztere sind ebenfalls nur beständig, wenn man dieselben unter ihrer Mutterlauge verweilen lässt; an der Luft verlieren sie rasch Ammoniak, selbst wenn die Krystalle in einer gut schliessenden Stöpselflasche aufbewahrt werden. So nahm ein Präparat im Wägeröhrchen innerhalb 14 Tagen um 0.043 g ab und zeigte am nächstfolgenden Tage eine weitere Differenz von 0.003 g¹⁾.

Durch diese verhältnissmässig grosse Unbeständigkeit wird natürlich die Analyse der Substanz bedeutend erschwert und es handelte sich nun vor Allem darum, diejenigen Bedingungen aufzufinden, unter welchen die Zusammensetzung des Productes eine constante bleibt. Wiederholte Versuche führten schliesslich dazu, die nach dem Waschen mit Ammoniak auf dem Conus abgesaugten und zwischen Filtrirpapier möglichst trocken gepressten Krystalle in einer Ammoniakatmosphäre bis zur Gewichtsconstanz liegen zu lassen.

Weitere Schwierigkeiten ergaben sich bei der Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Krystalle, indem beim Kochen der Substanz mit Natronlauge auch ein Theil des Cyans in Ammoniak umgewandelt wurde und letzteres, das Gesamtergebniss mehr oder weniger erhöhend,

stand, den die Flüssigkeit beim Eindunsten und Verglühen hinterlässt, jedesmal in Abrechnung bringt. So ergaben je 10 ccm der ammoniakalischen Lösung des mir zur Verfügung stehenden käuflichen Quecksilbercyanids 0.0018 g Rückstand (Mittel aus zwei Versuchen). Der Rückstand besteht aus weissen Flöckchen. — Zu den Bestimmungen sind übrigens durchschnittlich nur zwei ccm Reagens nothwendig.

¹⁾ Daraus würde folgen, dass die Substanz bei längerem Liegen gleichmässig alles Ammoniak nach und nach verliert, denn $0.003 \times 14 = 0.042$ (statt 0.043)!

mit dem wirklich vorhandenen Ammoniak in die vorgelegte Salzsäure zugleich übergang. Es wurde daher, um den Ammoniakgehalt der Krystalle festzustellen, auf verschiedene Weise verfahren:

Zur Bestimmung des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur diente ein Apparat, der im Grossen und Ganzen den gebräuchlichen Trockenvorrichtungen gleicht. Derselbe bestand aus einer tubulirten Glasglocke, die auf einer luftdicht aufgeschliffenen Glasplatte ruht; der Tubus der Glocke ist verschlossen durch einen einfach durchbohrten Stopfen aus Kautschuk, durch dessen Bohrung ein mit Hahn versehenes Trichterrohr geht, um vermittelt dieses in eine in der Glocke befindliche Krystallisirschale Kalilauge einfliessen lassen zu können; die Krystallisirschale, welche die zu analysirende Substanz aufnahm, stand auf einem fächerförmig abgetheilten Porcellangefäss, in dem sich die zur Absorption des frei werdenden Ammoniaks bestimmte Schwefelsäure befand.

Versuch I. 0.7609 g der Substanz wurden in die Krystallisirschale abgewogen, welche 80 ccm Wasser enthielt; darauf stellte man die Schale sofort auf das Porcellangefäss, das mit 10 ccm Normal-Schwefelsäure beschickt war, und deckte die Glasglocke darüber. Nun wurde durch das Hahnenrohr 5 g Aetzkali, gelöst in 10 ccm Wasser, zugegeben und die Reaction als beendet betrachtet, wenn die Substanz sich vollständig gelöst hatte, was mehrere Tage in Anspruch nahm. Beim Zurücktitriren mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge¹⁾ ergab sich ein Ammoniakgehalt von 6.28 pCt.²⁾

Versuch II. Derselbe wurde in dem gleichen Apparat wie I ausgeführt, jedoch mit dem Unterschiede, dass das Porcellangefäss eine beliebige Menge concentrirter Schwefelsäure enthielt, und auf dieses ein grösseres Uhrglas mit 0.5974 g der Krystalle aufgelegt wurde. Nachdem man die Glasglocke übergestülpt hatte, blieb das Uhrglas sammt Krystalle mehrere Tage liegen, bis schliesslich Gewichtconstanz eingetreten war. Die concentrirte Schwefelsäure wird jetzt in einen Rundkolben gespült und das gelöste Ammoniak in gewohnter Weise durch Destillation sowie Auffangen in $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure bestimmt; man fand so 6.25 pCt. Ammoniak. Es wurde derartig verfahren, damit der auf dem Uhrglase befindliche Rückstand ohne Weiteres zur Bestimmung des Quecksilbers Verwendung finden konnte. Man löste daher die auf dem Uhrglase zurückgebliebenen Krystalle in Wasser, fällte das Quecksilber nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff und wog es als Schwefelquecksilber; es ergaben sich 74.02 pCt. Quecksilber.

¹⁾ Das zur Herstellung der $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge benutzte Aetzkali erwies sich bei spektroskopischer Prüfung stark cäsiumhaltig.

²⁾ Mehrere in gleicher Weise ausgeführte Bestimmungen ergaben ein ähnliches Resultat.

Versuch III bestand darin, dass man die wässrige Lösung von 0.6792 g der Krystalle in einem Rundkolben, welcher mit einem Liebig'schen Kühler und Volhard'scher Vorlage — letztere enthielt die $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure — verbunden war, so lange erhitzte, bis das Salz auszukrystallisiren begann; beim Zurücktitriren fand man einen Ammoniakgehalt von 6.20 pCt.

Es folgt daraus für die Zusammensetzung der Krystalle die Formel $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3$ ¹⁾.

Analyse: Ber. Procente: Hg 74.34, NH_3 6.31.

Gef. » » 74.02, » 6.28, 6.25, 6.20.

Zugleich beweisen die Versuche II und III die leichte und vollkommene Abspaltung des Ammoniaks, welche sich auch schon dadurch bemerkbar macht, dass die frisch bereiteten Krystalle einen intensiven Geruch nach Ammoniak besitzen. Von den Eigenschaften der Krystalle ist noch zu bemerken, dass dieselben in Wasser schwer löslich sind; ihre wässrige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff sofort schwarz gefällt, nach dem Ansäuern mit Salzsäure aber entsteht durch dieses Reagens anfangs eine gelbe, dann eine weisse Fällung, die schliesslich, namentlich rasch beim Verdünnen mit Wasser, schwarz wird; vielleicht beansprucht die Bildung eines gelben Niederschlages beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Lösung des ammoniakalischen Quecksilbercyanides ²⁾ deshalb weiteres Interesse, da Sulfoeyanide des Quecksilbers, welche den weissen Sulfochloriden entsprechen würden, bis jetzt nicht bekannt sind. Ich möchte mir daher das Studium des ammoniakalischen Quecksilbercyanides, welches ausserdem mit Ammoniakadditionsproducten anderer Metalle schön krystallisirende Verbindungen liefert, vorbehalten und die Herren Fachgenossen bitten, mir dieses Gebiet zur eingehenden Bearbeitung überlassen zu wollen.

Was nun die Ausführung der quantitativen Bestimmungen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid anbetrifft, so ist dieselbe eine sehr einfache: das abfiltrirte und ausgewaschene Metallsulfid wird noch feucht sammt Filter in einen gewogenen Tiegel gebracht, mit so viel von dem Reagens übergossen, dass Filter und Niederschlag eben davon bedeckt werden, worauf man auf einer

¹⁾ R. Varet erhielt (Compt. rend. 112, 1312 ff.) beim Ueberleiten von Ammoniak über gepulvertes Quecksilbercyanid — anfangs bei 100°, später bei gewöhnlicher Temperatur — farbloses, amorphes $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$; er übersah jedoch, dass diese Substanz, mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit behandelt, krystallinisch wird, was sich wohl daraus erklärt, dass nur eine mit Quecksilbercyanid übersättigte ammoniakalische Lösung Krystalle niederfallen lässt.

²⁾ Einmal wurde hierbei ein schön rother, pulveriger Niederschlag erhalten.

Asbest- oder Eisenplatte, welche am besten durch die kleinen Flämmchen eines Gasofens erwärmt wird, zur Trockne verdampft; die trockene Masse erhitzt man alsdann mittelst des Bunsen-Brenners anfangs gelinde, später stark, und glüht, wenn keine Dämpfe mehr entweichen, bis zur Gewichtsconstanz, eventuell über dem Gebläse.

I. Bestimmungen von Kupfer.

Zur Verwendung kam mehrmals umkrystallisiertes Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, dessen stark mit Salzsäure angesäuerte Lösung durch überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser gefällt wurde.

Das Auswaschen des abfiltrirten Schwefelkupfers geschah mittelst mit Salzsäure schwach angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser, indem es sich zeigte, dass bei Anwendung von reinem Schwefelwasserstoffwasser das Schwefelkupfer beim Auswaschen leicht durchs Filter ging.

Es ergaben:

Angewandt $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ g	Gefunden CuO g	Theorie g	Abweichung von der Theorie
1) 0.8332	0.2658	0.2645	+ 0.0013 ¹⁾
2) 0.7007	0.2224	0.2228	— 0.0004
3) 1.0209	0.3244	0.3247	— 0.0003 ²⁾
4) 1.4031	0.4455	0.4455	± 0.0000

Das geglühte Kupferoxyd, welches bei diesen Bestimmungen erhalten wurde, löste sich vollkommen in Salzsäure; in der salzsauren Lösung konnten nur minimale Spuren von Schwefelsäure nachgewiesen werden. Die Methode der directen, quantitativen Umwandlung des Kupfersulfides in Kupferoxyd mit Hilfe von ammoniakalischem Quecksilbercyanid ist demnach nicht allein durch grosse Einfachheit der Ausführung, sondern auch durch ihre Genauigkeit ausgezeichnet ³⁾.

II. Bestimmungen von Zink.

Für die Bestimmungen von Zink hat sich die Fällung mit Schwefelammonium aus zweierlei Gründen als wenig empfehlenswerth

¹⁾ Die Bestimmungen 1) und 2) wurden von Praktikanten des Laboratoriums ausgeführt, welche eben erst angefangen hatten, quantitativ zu arbeiten; dieselben legen hinlänglich Zeugnisse ab von der Brauchbarkeit und leichten Ausführbarkeit der Methode.

²⁾ Bestimmung 3) wurde im Platintiegel, die übrigen im Porcellantiegel vorgenommen.

³⁾ Ueber die quantitativen Bestimmungen des Kupfers, Zinks und Wismuths mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid habe ich schon 1892 in der Sitzung vom 17. Juni der Münchener chemischen Gesellschaft Mittheilung gemacht.

erwiesen. Einerseits ist der Niederschlag von Schwefelzink, der vermittelt gelbem Schwefelammon erhalten wird, schleimig und deshalb nur schwer filtrirbar, andererseits muss man, um genaue Resultate zu erhalten, den Rückstand, welcher nach dem Behandeln mit Reagens und dem Verglühen bleibt, mit reiner schwefelsäurefreier Salpetersäure im Tiegel wieder in Lösung bringen, die entstandene Lösung abdampfen und wiederum verglühen. Damit nun ein wiederholtes Abwägen von Substanz erspart würde, kamen bei den Zinkbestimmungen Lösungen von bekanntem Gehalt zur Verwendung, und zwar benutzte man solche von Zinkammoniumsulfat, $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, resp. Zinkkaliumsulfat, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Es ergaben:

Angewandte Substanz	Gefunden Zn O	Theorie	Abweichung von der Theorie
	g	g	
1) 10 ccm der Lösung I	0.5619	0.5607	+ 0.0012
2) 10 ccm der Lösung I	0.5612	0.5607	+ 0.0005
3) 10 ccm der Lösung I	0.5611	0.5607	+ 0.0004
4) 10 ccm der Lösung II	0.1068	0.1075	— 0.0007
5) 10 ccm der Lösung II	0.1075	0.1075	± 0.0000

Die geglühten Oxyde lösten sich leicht in Salzsäure und die salzsaure Lösung zeigte jedesmal geringe Schwefelsäurereaction. Letzteres wird wahrscheinlich dadurch veranlasst, dass beim Ausfällen einer Zinksalzlösung mit gelbem Schwefelammonium neben dem Schwefelzink auch noch Schwefel mit niederschlägt. Dieses Mitfallen von Schwefel ist wahrscheinlich die Ursache davon, dass nach dem Verglühen des mit dem Reagens behandelten Schwefelammoniumniederschlags eine weitere Behandlung des Glührückstandes mit Salpetersäure nothwendig wird. Wenigstens lassen die folgenden Versuche, bei welchen das Zink aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff bei 70° gefällt wurde, eine solche Vermuthung gerechtfertigt erscheinen; denn das mit Schwefelwasserstoff gefällte Zinksulfid setzt sich bei der Behandlung mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid und darauf folgendem Glühen des Trockenrückstandes vollkommen glatt um, es hinterbleibt hierbei Zinkoxyd von grosser Reinheit, welches leicht und klar von Salzsäure gelöst wird, ohne dass in der salzsauren Lösung auch nur spurenweise Schwefelsäure nachweisbar wäre.

Die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung ¹⁾ bei 70° gelingt übrigens, wie viele

¹⁾ Vergl. Cl. Zimmermann, Ann. d. Chem. 199, 1. Als Hauptbedingung zum Gelingen der quantitativen Ausfällung des Zinksulfides bezeichnet Zimmermann die absolut neutrale Reaction der zu analysirenden Zinksalz-Lösung.

Versuche dargethan haben, am besten, wenn ungefähr auf 0.1 g in Lösung vorhandenes Zinkoxyd 0.5 g Rhodanammon angewandt werden und die Lösung nicht mehr als 1/4 pCt. Rhodanammon enthält. Von den zahlreichen Bestimmungen mögen folgende drei Erwähnung finden: Versuch I., zu welchem mehrfach umkrystallisiertes schwefelsaures Zink, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, diente, wurde im Platintiegel ausgeführt, die beiden anderen im Porcellantiegel, und es wurde stets über dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz geglüht.

Es ergaben:

Angewandte Substanz	Gefunden ZnO g	Theorie g	Abweichung von der Theorie
1) 1.0086 g Salz . . .	0.2832	0.2837	— 0.0005
2) 5 cem der Lösung I.	0.2802	0.2803	— 0.0001
3) 10 » » » II.	0.1073	0.1075	— 0.0002 ¹⁾

Für den Fall also, dass das Zink durch Schwefelwasserstoff aus seiner Lösung niedergeschlagen wurde — vielfach wird auch die Fällung aus Ameisensäure²⁾, statt rhodanwasserstoffsaurer Lösung als sehr zweckdienlich erachtet — liefert die Methode ebenso vorzügliche Resultate, wie bei den Bestimmungen des Kupfers.

III. Bestimmungen von Wismuth.

Diese Bestimmungen gestalten sich in sofern etwas umständlicher wie die Bestimmungen des Kupfers und Zinks, als beim Verglühen des mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid behandelten Schwefelwismuths neben dem Oxyd stets Metall entsteht; letzteres ist um so leichter erklärlich, weil durch Ammoniumsalze allein schon Wismuthsalze beim Erhitzen reducirt werden. Eine kleine Modifi-

¹⁾ Letztere Analyse wurde mit grosser Sorgfalt ausgeführt. Namentlich wurde die Aufmerksamkeit auf eine eventuelle Verflüchtigung von metallischem Zink gerichtet; aber etwas Derartiges liess sich weder qualitativ noch quantitativ nachweisen.

Ausserdem löste man den constanzt geglühten Tiegelinhalt in reiner schwefelsäurefreier Salpetersäure, worin er klar in Lösung ging, verdampfte darauf zur Trockne, verglühte nochmals und erhitze über dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz; nach 2-stündigem heftigen Glühen war hierbei der Gewichtsverlust gegenüber dem anfangs erhaltenen Resultat 0.0003 g, indem das Zinkoxyd vor dem Lösen in Salpetersäure 0.1076 g gewogen hatte. Gerade wie bei Kupferbestimmungen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid erhielten auch Anfänger in der quantitativen Analyse bei den Zinkbestimmungen nach derselben Methode durchweg gute Resultate.

²⁾ Vergl. W. Hampe, Chemiker-Zeitung 9, 543.

cation genügt jedoch, um die Methode auch für Wismuth zu einer leicht ausführbaren zu machen.

Wenn nämlich das mit dem Reagens übergossene Schwefelwismuth zur Trockne abgedampft worden, erhitzt man den Trockenrückstand über kleiner Flamme, bis keine Dämpfe mehr entweichen und das Verglimmern der Masse aufgehört hat, löst dann den Tiegelinhalt in reiner, schwefelsäurefreier Salpetersäure. Hierauf verdampft man auf der Asbest- oder Eisenplatte die Säure vollständig, erhitzt noch einige Zeit mit kleiner Flamme, verglüht vorsichtig, glüht auf dem Bunsen-Brenner, später über dem Gebläse, wobei das Wismuthoxyd zu einer schön bernsteingelben Masse schmilzt. Sobald die Schmelzung eingetreten, ist auch das Gewicht des Wismuthoxydes constant geworden; es löst sich jetzt das Wismuthoxyd klar in Salzsäure und die salzsaure Lösung giebt keine Spur einer Schwefelsäure-Reaction¹⁾.

Auf diese Weise ergaben:

Angewandt $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden Bi_2O_3	Theorie	Abweichung von der Theorie
g	g	g	
1) 1.3680	0.6542	0.6549	— 0.0007
2) 0.7482	0.3583	0.3583	± 0.0000 ²⁾

Zur Analyse benutzte man durch Umkrystallisiren gereinigtes salpetersaures Wismuth; es wurde die abgewogene Substanz mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, so dass klare Lösung eintrat, worauf man mit überschüssigem Schwefelwasserstoff fällte, u. a. f. Abgesehen von der Behandlung des Glührückstandes mit Salpetersäure ist die Methode der quantitativen Umwandlung des Wismuthsulfides in Wismuthoxyd vermittelst ammoniakalischem Quecksilbercyanid ebenso bequem und genau wie die Bestimmungen des Kupfers und Zinks.

IV. Bestimmungen von Eisen.

Auf meine Veranlassung untersuchte Hr. von der Linde auch das Verhalten von frisch gefälltem Eisensulfür gegen ammoniakalisches Quecksilbercyanid. Zu diesem Zweck löste er 2.5 g Blumendraht in

¹⁾ Das Schmelzen des erhaltenen Wismuthoxydes über dem Gebläse wird deshalb nothwendig, weil nur dadurch das zugleich entstandene basische Wismuthsulfat vollständig zersetzt wird. Diese grosse Beständigkeit der basischen Wismuthsalze beim Erhitzen ist für Wismuth sehr charakteristisch. Wismuthoxyd kann über dem Bunsen-Brenner nicht zum Schmelzen gebracht werden; doch schmilzt das einmal in der Gebläseflamme geschmolzene Wismuthoxyd dann auch in der Bunsen-Flamme.

²⁾ Das Atomgewicht des Wismuths wurde hierbei zu 207.5 angenommen ($\text{O} = 16$).

verdünnter, schwefelsäurefreier Salpetersäure; die erhaltene Lösung wurde auf 250 ccm aufgefüllt und je 10 ccm derselben zur Analyse verwendet. Beim directen Eindampfen und Verglühen hinterliessen die 10 ccm Ferrinitratlösung 0.1422 g resp. 0.1423 g Ferrioxyd, während sich 0.1427 g¹⁾ berechnen. Bei den Bestimmungen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid fügte man Salmiak, hierauf Ammoniak zu den 10 ccm Ferrinitrat hinzu, bis Trübung eintrat, und fällte schliesslich in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit überschüssigem Schwefelammon. Nachdem die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit sich geklärt hatte, wurde filtrirt, mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen, alsdann das ausgewaschene Sulfid sammt Filter in den gewogenen Tiegel gebracht, mit dem Reagens übergossen, eingedampft und verglüht.

Es wurde so gefunden:

Angewandte Substanz	Gef. Fe ₂ O ₃ g	Theorie g	Abweichung von der Theorie
1) 10 ccm der Lösung	0.1431	0.1427	+0.0004
2) 10 ccm der Lösung	0.1430	0.1427	+0.0003
3) 10 ccm der Lösung	0.1427	0.1427	±0.0000
4) 10 ccm der Lösung	0.1427	0.1427	±0.0000
5) 10 ccm der Lösung	0.1421	0.1427	-0.0006

Die Analysen beweisen zur Genüge die Brauchbarkeit der Methode auch für Eisen und lassen eine allgemeinere Anwendbarkeit derselben für solche Metalle, welche als Sulfide gefällt und als Oxyde zur Wägung gebracht werden, erhoffen. Es wäre dies namentlich von Wichtigkeit bei Bestimmungen von Cobalt und Nickel, indem genau und vollständig einwurfsfreie Methoden zur quantitativen Bestimmung der beiden Metalle bis jetzt fehlen.²⁾

Die Untersuchung, welche Hr. von der Linde fortsetzt, soll, ausser auf Cobalt und Nickel, noch auf Mangan, Blei und einige

¹⁾ Da O = 16, ist Fe = 55.9 zu setzen.

²⁾ Die einzige Methode z. B. für Nickel, welche in jeder Hinsicht genaue Resultate liefert, ist die directe Umwandlung des Metalles in Oxyd durch Auflösen des abgewogenen Nickels in reiner, schwefelsäurefreier Salpetersäure, Eindampfen der Nitratlösung und Verglühen des Eindampfungsrückstandes. Da aber sowohl Ni(OH)₂, als auch Ni(OH)₃ in Wasser spurenweise löslich sind, ausserdem beide Niederschläge hartnäckig Alkalisalze zurückhalten und bei der Reduction der glühenden Nickeloxyde im Wasserstoffstrome stets Nickel in geringer Menge verflüchtigt wird, hat diese Methode nur sehr beschränkte Brauchbarkeit; vielleicht könnte sie durch Combination mit einer elektrolytischen Fällung des Nickels aus dessen Salzlösungen zu einer allgemein verwendbaren gemacht werden, was natürlich noch genauerer Untersuchung bedarf.

selteneren Metalle ausgedehnt werden; daran sollen sich weitere Versuche anschliessen, um die Frage zu entscheiden, ob vielleicht das ammoniakalische Quecksilbercyanid in irgend einer Weise zur Aufschliessung natürlich vorkommender Schwefelmetalle und damit zu einer vereinfachten quantitativen Analyse der letzteren sich verwenden lässt.

Bern. Universitätslaboratorium, Januar 1894.

46. P. Friedländer und O. Reinhardt: Ueber Naphtochinonchlorimide.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Vor einiger Zeit theilte der eine von uns die Beobachtung mit¹⁾, dass 1.4-Naphtylendiamin in salzsaurer Lösung sich analog gegen Chlorkalk verhält wie 1.4-Phenylendiamin und hierbei in ein Naphtochinondichlordiimid, $C_{10}H_8(NCl)_2$, übergeht, das in seinem Verhalten dem Chinondichlordiimid, $C_6H_4(NCl)_2$, durchaus entspricht.

Ein dem Chlorchinonimid, $C_6H_4O(NCl)$, analoges Derivat der Naphtalinreihe war jedoch bis jetzt noch nicht bekannt, da nach den Angaben von R. Hirsch²⁾ 1.4-Amidonaphtol mit Chlorkalk eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{10} \cdot HCl \cdot O_2$ liefert.

Diese Angabe ist jedoch nicht ganz correct; überdies finden sich in Lehrbüchern³⁾ darüber Reactionen angegeben, die nur durch Missverstehen anderer Arbeiten entstanden sein können.

Es scheint deshalb angezeigt, kurz den Sachverhalt durch Mittheilung nachstehender Versuche, bei denen wir durch Hrn. B. Jankelewicz unterstützt wurden, klar zu stellen. Es ergiebt sich aus ihnen, dass Naphtochinonchlorimid auf demselben Wege dargestellt werden kann wie Chinonchlorimid, dass es aber in manchen Reactionen von letzterem beträchtlich abweicht, so namentlich in der Unfähigkeit, Farbstoffcondensationen zu geben, zu denen das Benzolderivat in so hervorragendem Maasse befähigt ist.

Weitere Versuche zeigten dann, dass in der Naphtalinreihe, dem β -Naphtochinon entsprechend, auch Orthochlorchinonimide sowohl 1.2 wie 2.1, existenzfähig, wenn auch ziemlich unbeständig sind. End-

¹⁾ Diese Berichte 22, 590.

²⁾ Diese Berichte 23, 1910.

³⁾ Z. B. V. v. Richter, Organ. Chem., 6. Aufl., 1891, S. 1000.

lich gelang es auch, analoge Verbindungen der Benzolreihe, wenn auch nicht rein zu isoliren, so doch ihre Existenz wahrscheinlich zu machen:

1.4-Naphtochinonchlorimid.

Das zur Darstellung dieser Verbindung als Ausgangsmaterial angewandte 1.4-Amidonaphtol wurde durch Reduction von Orange I oder Nitrosonaphtol erhalten. Sein salzsaures Salz wurde in der ca. 50fachen Menge Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, durch zugegebenes Eis auf 0° abgekühlt und nun unter Umrühren möglichst rasch mit soviel Chlorkalklösung versetzt, bis der entstehende Niederschlag eine rein eigelbe Farbe annimmt.

Derselbe besteht aus haarfeinen Nadelchen, die am besten mittels Faltenfilter filtrirt, sorgfältig mit Wasser gewaschen und zur völligen Reinigung aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden.

Ausbeute an reiner Substanz 75—80 pCt. der Theorie.

Verarbeiten eines nicht ganz reinen Amidonaphtols oder Erhöhung der Temperatur beim Chloriren führt zu harzigen Producten.

Die so erhaltene Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_6NClO$.

Analyse: Ber. Procente: C 62.70, H 3.13, Cl 18.52, N 7.81.

Gef. » » 62.34, » 3.58, » 18.19, » 7.62.

Sie bildet feine eigelbe Nadelchen, die bei 109.5° schmelzen und sich unter Zurücklassung einer schwarzen Masse bei 130—133° unter schwacher Verpuffung zersetzen.

Auch bei mehrestündigem Trocknen bei 80° färbt sie sich braun. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, leicht in heissem, in Ligroin, Benzol und Aether. Alkalien lösen unter Zersetzung braunroth, conc. Schwefelsäure unter Chlorentwicklung roth. Naphtochinonchlorimid färbt die Haut braun. Mit Wasserdämpfen ist es unter Verbreitung eines Chinongeruches etwas flüchtig, mit Wasser im Rohr kurze Zeit auf 170° erhitzt bildet sich etwas α -Naphtochinon neben blauschwarzen Zersetzungsproducten.

Zinnchlorür regenerirt glatt und quantitativ 1.4-Amidonaphtol, wogegen beim Erwärmen mit Natriumbisulfit eine Amidonaphtolsulfosäure entsteht, welche mit der von P. Seidel¹⁾ durch Sulfuriren von Amidonaphtol dargestellten identisch zu sein scheint. Eine eisessigsäure Lösung des Chlorimids erstarrt auf Zusatz von überschüssigem wässrigem Natriumdisulfit nach kurzer Zeit zu einem Brei von grauen Nadelchen der leicht oxydablen Sulfosäure, die durch Umlösen aus Natriumacetat rein weiss mit den von Seidel angegebenen Eigenschaften erhalten werden kann.

¹⁾ Diese Berichte 23, 424.

2.3-Dichlor-1.4-naphtochinon. Während Chlorchinonimid und Chinondichlorimid mit conc. Salzsäure Dichloramidophenol resp. Tetraphenylendiamin liefern, sind die Endproducte der Einwirkung von Salzsäure auf die analogen Naphtolinderivate andere, in beiden Fällen bildet sich Dichlornaphtochinon.

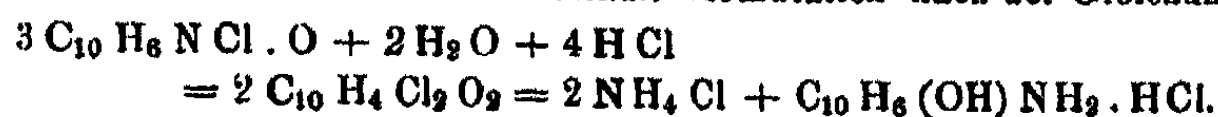
Löst man Naphtochinonchlorimid in Eisessig und versetzt die Lösung bei 25—30° mit der 8—10fachen conc. Salzsäure, so scheiden sich unter Erwärmung gelbbraune glänzende Blättchen aus, die rasch abfiltrirt und nach dem Auswaschen aus Eisessig umkrystallisirt werden. Im Filtrat ist Salmiak und Amidonaphtol nachweisbar.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4Cl_2O_2$.

Procente: Cl 31.14.

Gef. » » 31.31.

Schmelzpunkt (189°) und Eigenschaften (Ueberführung in Chloroxynaphtochinon durch Alkalien etc.) liessen an der Identität der Verbindung mit dem schon lange bekannten Dichlornaphtochinon keinen Zweifel. Die Reaction verläuft vermuthlich nach der Gleichung



Die Ausbeute beträgt 70 pCt. der theoretischen.

1.4-Nitrosonaphtol. Die alkoholische Lösung des Naphtochinonchlorimids färbt sich mit einer conc. wässrigen Lösung einer äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt schnell dunkelroth, bei gelindem Erwärmen tritt unter Temperaturerhöhung und lebhafter Gasentwicklung eine energische Reaction ein. Aus der braun gefärbten Lösung fällt Wasser dunkelbraune Nadelchen, welche in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Thierkohle behandelt, fast entfärbt und dann aus verdünntem Alkohol in langen, federförmigen Nadeln erhalten werden.

Schmelzpunkt (193 — 194°, Ilinsky¹⁾) 190°, Eigenschaften sowie eine Stickstoffbestimmung

Analyse: Ber. Procente: N 8.15.

Gef. » » 7.68.

ergaben die Identität mit 1.4-Nitrosonaphtol, dessen Bildung bei dieser Reaction auffallend erscheint und zu einigen weiteren Versuchen veranlasste.

β . Naphtochinon. α . chlorimid.

1. Amido. 2. naphtol durch Reduction von Orange II dargestellt¹⁾, wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst und bei 0° unter kräftigem Umrühren mit Chlorkalklösung versetzt, bis der entstehende Niederschlag eine rein hellgelbe Farbe angenommen hat und sich flockig zusammenballt.

¹⁾ Seidel, diese Berichte 25, 423.

Um eine sonst schnell eintretende Zersetzung zu vermeiden, muss er möglichst rasch von der chlorhaltigen Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet werden.

Zur weiteren Reinigung löst man in warmem Benzol und versetzt mit leichtem Petroleumäther bis zur Trübung, wobei sich das Chlorimid in feinen verfilzten Nadeln von eigelber Farbe abscheidet.

Unlöslich in Wasser, schwer in Petroleumäther, kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und Benzol. Schmelzpunkt 86 — 87°. Sehr zersetzlich, namentlich in feuchtem Zustande, sowie beim Erwärmen seiner Lösungen z. B. in Alkohol. Säuren und Alkalien verharzen. Färbt die Haut braunschwarz. Durch Reductionsmittel wie Zinnchlorür wird Amidonaphtol regeneriert.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6ONCl$.

Procente: N 7.31, Cl 18.52.

Gef. » » 7.22, » 18.02.

In Natriumbisulfatlösung suspendirt geht das Chlorimid langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen in Lösung, und nach kurzer Zeit scheidet sich daraus in feinen, schwach grau gefärbten Kryställchen eine Verbindung ab, die als die noch nicht beschriebene 1. Amido. 2. naphthol. 4. monosulfosäure aufzufassen ist. Durch schnelles Umlösen aus Soda gereinigt, bildet sie feine weisse Nadelchen, die fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser sind und sich an der Luft namentlich in feuchtem Zustand schnell violett färben. Die alkalische Lösung wird fast momentan grün, dann missfarbig. Die α -Stellung der Sulfogruppe ergibt sich aus deren leichter Elimination durch Natriumamalgam in einer Lösung in essigsaurem Natron; das gebildete 1. Amido. 2. naphthol wurde durch Aether extrahirt und durch sein in Salzsäure schwer lösliches Chlorhydrat und durch die Oxydation zu β -Naphtochinon charakterisirt. Die Stellung 4 folgt aus der Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation der Sulfosäure mit Chromsäuremischung.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5NH_2OHSO_3H$.

Procente: S 13.39.

Gef. » » 13.17

Mit 1 Mol. salzsauren Hydroxylamins in alkoholischer Lösung erwärmt, geht das Chlorimid unter lebhafter Gasentwicklung in α -Nitroso. β -naphthol über, das durch sein Natriumsalz gereinigt und identificirt wurde.

β -Naphtochinon. β -chlorimid.

Die Darstellung dieser Verbindung aus 2. Amido. 1. naphthol (durch Reduction von β -Nitroso. α -naphthol erhalten), erfolgt in derselben Weise wie bei der isomeren Orthoverbindung. Desgleichen die Reinigung. Bräunlich-gelbe Nadeln, die sich bei 98°, ohne zu schmelzen,

zersetzen und im Uebrigen bei gleichen Löslichkeitsverhältnissen etwas beständiger sind als das 1.2-Derivat.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6ONCl$.

Procente: C 62.70, H 3.13, N 7.31, Cl 18.53.

Gef. » » 62.01, » 3.42, » 7.13, » 18.15.

Einwirkung von Natriumbisulfit führt auch hier zu einer Amido-naphtolsulfosäure, welche wohl mit der von Conrad und Fischer¹⁾ sowie von Seidel²⁾ beschriebenen 2. Amido. 1. naphtol. 4. sulfosäure identisch ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6NH_2OH \cdot SO_3H$.

Procente: S 13.39.

Gef. » » 13.42.

Salzsaures Hydroxylamin bildet mit dem Chinonchlorimid β . Nitroso. α . naphtol.

Einwirkung von Basen.

Ammoniak zersetzt die oben beschriebenen Chlorchinonimide sofort unter Bildung harziger Producte, auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin, die unter starker Erwärmung und lebhafter Stickstoffentwicklung vor sich geht, konnten keine einheitlichen Körper isolirt werden. Bemerkenswerth ist die geringe Reactionsfähigkeit gegen tertiäre aromatische Basen; man hätte aus α -Naphtochinonchlorimid und Dimethylanilin die Entstehung von Naphtolblau³⁾, aus dem β -Derivat von Meldola's Blau erwarten dürfen. Es gelang aber trotz mannigfach variirter Versuchsbedingungen nicht, eine Einwirkung nach dieser Richtung zu bewirken.

Primäre aromatische Basen wirken ähnlich wie auf die Naphtochinone resp. Nitrosonaphtole unter Bildung von Chinonaniliden.

Versetzt man eine warme alkoholische Lösung des β -Naphtochinon- α -chlorimids mit der $1\frac{1}{2}$ —2fachen Menge Anilin, so färbt sich die Flüssigkeit unter lebhafter Erwärmung dunkel und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei metallisch glänzender Blättchen, die sich aus Aether in langen rothen Nadeln, aus Eisessig in bronceglänzenden Kryställchen abscheiden. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, leicht in verdünnten Alkalien und starken Mineralsäuren mit gelbbrauner Farbe. Wasser fällt aus letzterer Lösung die Substanz unverändert wieder aus. Schmp. 265°. Sehr schwer verbrennlich.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6O \cdot OHNC_6H_5$.

Procente: C 77.11, H 4.42, N 5.62.

Gef. » » 76.48, » 4.83, » 5.48, 5.57.

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 102.

²⁾ Diese Berichte 25, 423.

³⁾ vergl. Möhlau, diese Berichte 16, 2855.

Die Verbindung ist hiernach als Naphtochinonmonoanilid aufzufassen, sie ist identisch mit dem von C. Liebermann und P. Jacobson¹⁾ aus β -Naphtochinon erhaltenen Körper.

Zur Controle der Analyse werde die analoge Verbindung aus β -Naphtochinon- α -chlorimid und *p*-Bromanilin dargestellt. Braungelbe Blättchen vom Schmp. 252°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5 \cdot O \cdot OHNC_6H_4Br$.

Procente: Br 24.39.

Gef. » » 24.38, 24.43.

Kochen mit Eisessig und Anilin führt das Monoanilid in Dianilid über.

α -Naphtochinon- α -chlorimid und β -Naphtochinon- β -chlorimid liefern letztere Verbindung bei der Behandlung mit Anilin direct. Man erhält sie in der beschriebenen Weise in Form langer, biegsamer, rother Nadeln vom Schmp. 180—181°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Bildet mit starken Säuren schön violette Verbindungen, die durch Wasser dissociirt werden. Identisch mit dem von Zincke²⁾ beschriebenen Naphtochinondianilid.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5 \cdot O \cdot NC_6H_4NHC_6H_5$.

Procente: C 81.48, H 4.93, N 8.64.

Gef. » » 81.15, 81.23, » 5.27, 5.66, » 8.73, 8.39.

β -Naphtochinondichlordiimid.

Die Einwirkung von Chlorkalk auf salzsaures 1.2-Naphtylendiamin verläuft in derselben Weise wie bei der 1.4-Verbindung, doch ist das hierbei entstehende Chlorimid äusserst leicht zersetzlich, und man erhält einigermaassen reine Producte nur bei sehr schnellem Operiren und bei Verarbeitung von ganz reinem Naphtylendiamin. Schmp. 95—96°. Die Darstellung erfolgte wie oben beschrieben; das in gelben Flocken abgeschiedene Rohproduct wird möglichst rasch durch Decantiren von überschüssigem Chlorkalk befreit, noch feucht in Benzol gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Petroleumäther abgeschieden. Feine gelbe Nadelchen, die bei 105° schmelzen und sich bei 120° zersetzen. Schon nach kurzem Stehen tritt spontane Zersetzung ein, so dass die Chlorbestimmung nur angenäherte Werthe ergab.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(NCl)_2$.

Procente: C 31.55.

Gef. » » 30.54, 30.19.

Die Constitution der Verbindung ergibt sich indessen unzweifelhaft aus ihrer leichten und glatten Ueberführbarkeit in 1.2-Naphtylendiamin durch Zinnchlorür.

¹⁾ Anu. d. Chem. 211, 175.

²⁾ Diese Berichte 15, 481.

Sind nun, wie sich aus obigen Versuchen ergibt, in der Naphthalinreihe die Chlorimide derivate des Orthochinons sehr viel unbeständiger als die analogen Paraverbindungen, so konnte man ähnliche Unterschiede in noch höherem Grade in der Benzolreihe erwarten. Bekanntlich ist hier bis jetzt nur ein Tetrachlor- resp. Tetrabrom-*o*-chinon erhalten worden.

In der Erwartung, dass vielleicht auch die Bromsubstitutionsproducte der *o*-Chlorchinonimide eine etwas grössere Beständigkeit zeigen würden, untersuchten wir zunächst die Einwirkung von Chlorcalc auf *p*-Brom-*o*-phenylendiamin und *op*-Dibrom-*o*-amidophenol, welche sich äusserlich ähnlich vollzieht wie bei 1.2. Naphtylendiamin. Es gelang uns aber nicht, die äusserst leicht zersetzlichen eigelben Niederschläge in eine analysirbare Form zu bringen und nur aus dem Umstand, dass sie unmittelbar nach ihrer Darstellung wieder durch Zinnchlorür in die Ausgangsproducte zurückgeführt werden können, kann man auf ihre Chlorchinonimidconstitution schliessen.

46. A. Michaelis: Untersuchungen über aromatische Borverbindungen.

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

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Organische Borverbindungen, bei denen das Bor in directer Verbindung mit dem organischen Radical steht, sind zuerst von Frankland¹⁾ durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Borsäureäthylester, $B(OC_2H_5)_3$, oder auf Bortrichlorid erhalten worden. Das Bortriäthyl, $B(C_2H_5)_3$, bildet mit Salzsäure unter Abspaltung von Aethan das Diäthylborchlorid, $(C_2H_5)_2BCl$, durch Oxydation mittels Luft oder Sauerstoff den Aethylborsäureester $C_2H_5B(OC_2H_5)_2$, der durch Wasser in die Aethylborsäure, $C_2H_5B(OH)_2$, übergeht, eine krystallisirbare Substanz, die beim Erhitzen sublimirt, sauer reagirt, sich aber mit Basen nicht mehr zu Salzen verbindet. Ein Diäthylborsäureester, $(C_2H_5)_2BOC_2H_5$, wurde von Frankland durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Diborsäureäthylpentaäthylat, $C_2H_5B(OC_2H_5)_2, B(OC_2H_5)_3$, als bei 112° siedende Flüssigkeit erhalten, die mit Wasser die Diäthylborsäure, $(C_2H_5)_2B(OH)_2$, lieferte, eine unbeständige Verbindung, die an der Luft Sauerstoff absorbirt und in den krystallisirbaren Körper $C_2H_5B<\overset{OH}{O}C_2H_5$ übergeht. Es sind somit in der aliphatischen

¹⁾ Frankland und Duppa, Ann. d. Chem. 115, 319; Frankland, das. 124, 129.

Reihe sämtliche Derivate der Orthoborsäure, $B(OH)_3$, bekannt, welche entstehen, indem die Hydroxylgruppen nach einander durch Aethyl ersetzt werden.

In der aromatischen Reihe ist die erste Borverbindung von A. Michaelis und P. Becker¹⁾ im Jahre 1879 dargestellt worden. Sie erhielten durch Einwirkung von Borchlorid auf Quecksilberdiphenyl das Phenylborchlorid, $C_6H_5BCl_2$, aus dem durch Behandeln mit Wasser die schön krystallisirende, stark antiseptische Phenylborsäure, $C_6H_5B(OH)_2$, erhalten wurde, welche bei gelindem Erhitzen in das Anhydrid C_6H_5BO überging. Ich will hier hinzufügen, dass bei den nachfolgenden Untersuchungen der Schmelzpunkt der Phenylborsäure etwas höher als früher angegeben, nämlich bei 216° liegend, gefunden wurde. Ausserdem ist noch das *p*-Tolylborchlorid und die *p*-Tolylborsäure bekannt.

Da somit die Kenntnisse der aromatischen Borverbindungen nur eine beschränkte ist, so habe ich einige meiner Schüler veranlasst, dieses Gebiet etwas näher zu erforschen. Hr. Dr. Behrens hat versucht, die Diphenylborverbindungen und das Triphenylborin darzustellen, welch' letzteres schon einmal, wenn auch nur in sehr geringer Menge, erhalten war²⁾. Die Untersuchung der Diphenylborverbindungen war eine sehr schwierige, hat viel Material gekostet und ist noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. Ich will hervorheben, dass die Diphenylborsäure eine stark riechende, ihrem Geruch nach an Dill und zugleich an Carbolsäure erinnernde Substanz ist, die keine Salze mehr bildet und aus alkalischer Lösung in Aether übergeht. Ein Triphenylborin konnte nicht wieder erhalten werden. Ausserdem hat Hr. Dr. Behrens die *o*-Tolylborverbindungen und die Naphtylborverbindungen untersucht und die HHrn. Dr. Rabinerson und Geissler haben Anisyl- und Phenetylborborsäuren dargestellt.

Sehr wesentlich erleichtert wurden diese Untersuchungen durch die bequeme Methode der Darstellung des Chlorbors von Gattermann durch Einwirkung von Chlor auf das Product der Reaction von Magnesiumpulver auf Borax beim Erhitzen.

1. Ueber Diphenylborverbindungen; von M. Behrens³⁾.

Diphenylborchlorid, $(C_6H_5)_2BCl$.

Man erhält diese Verbindung in ähnlicher Weise wie das Diphenylphosphorchlorür durch Einwirkung von Phenylborchlorid auf Quecksilberdiphenyl:

¹⁾ Diese Berichte 12, 58; 15, 180.

²⁾ Diese Berichte 22, 242.

³⁾ Dieser und die beiden folgenden Theile der Untersuchung bilden einen Auszug aus der Inauguraldissertation des Dr. Behrens: Ueber einige aromatische Bor- und Quecksilberverbindungen, Rostock 1892.



Das hierzu nöthige Phenylborchlorid wurde nach der von Michaelis und Becker angegebenen Methode durch Erhitzen von je 20 g Quecksilberdiphenyl mit etwas überschüssigem Chlorbor (15 g statt 13.28 g) im zugeschmolzenen Rohr auf 180–200° dargestellt und in guter Ausbeute erhalten. Es siedete constant bei 175°.

Je 8 g dieses Phenylborchlorides wurden mit 18 g Quecksilberdiphenyl im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden lang auf 300–320° erhitzt. Beim Oeffnen desselben zeigte sich wenig Druck und es ergab sich, dass das Quecksilberdiphenyl fast völlig in Quecksilbermonophenylchlorid übergegangen war. Der Rohrinhalt wurde wiederholt mit wasserfreiem, unter 100° siedendem Petroläther ausgezogen und das Filtrat fractionirt. Nach Entfernung des Petroläthers ging zuerst unverändertes Phenylborchlorid und dann zwischen 220 und 340° eine ölige Flüssigkeit über, die das Diphenylborchlorid enthalten musste. Eine orientirende Chlorbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$	Procente: Cl	17.71.
» » $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$	» »	44.65.
Gef. » »	» »	22.82.

Diese Fraction enthielt also schon überwiegend Diphenylborchlorid. Bei wiederholter Destillation ging die Hauptmenge bei 270 bis 272° über; dieselbe wurde in zwei Fractionen zerlegt, wovon die eine bei 270–271° (I), die andere von 271–272° (II) siedete.

Die Chlorbestimmungen dieser Fractionen ergaben:

Analyse: Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$	Procente: Cl	17.71.
Gef. » »	» (I) 17.38, (II) 15.26.	

Die erste Fraction (etwa 3.5 g) bestand daher aus reinem Diphenylborchlorid, während die zweite wahrscheinlich durch Feuchtigkeitsanziehung etwas Diphenylborsäure enthielt.

Das Diphenylborchlorid ist eine farblose dickliche Flüssigkeit, die an der Luft nur schwach raucht und, wie angegeben, bei 270–271° siedet. Von Wasser wird dieselbe erst durch längeres Erhitzen zersetzt, indem die

Diphenylborsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B} \cdot \text{OH}$,

entsteht, die auf der Oberfläche des Wassers in Tropfen schwimmt. Zur Isolirung derselben wurde die wässrige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit viel Petroleumäther versetzt, wodurch sich Flocken eines harzigen Körpers ausschieden, und von dem Filtrat der Aether und Petroleumäther abdestillirt. Das zurückbleibende Oel wurde nochmals mit Wasser geschüttelt, abfiltrirt und auf dem Filter in Aether gelöst. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Exsiccator hinterblieb die Diphenylborsäure als anfangs

weiche, durchsichtige, bald krystallinisch erstarrende Masse. Eine Verbrennung zeigte, dass die Verbindung zwar nicht völlig rein, aber doch sicher als solche vorlag¹⁾:

Analyse: Ber. Procente: C 79.12, H 7.39.

Gef. » » 75.83, » 7.08.

Die Diphenylborsäure bildet eine farblose, leicht gelb gefärbte strahlig-krystallinische Masse, die bei 264—267° schmilzt und einen eigenthümlich durchdringenden dillartigen Geruch besitzt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Petroleumäther. In Alkalien ist die Säure leicht löslich, ohne jedoch damit beständige Salze zu bilden, da der Lösung durch Aether alle Säure wieder entzogen wird. Sie verbrennt, in die nicht leuchtende Flamme des Bunsen-Brenners gebracht, mit schöngrüner Flamme, eine Färbung, die besonders stark hervortritt, wenn der grösste Theil des organischen Restes verbrannt ist. Die Säure ist durch ihren durchdringenden Geruch leicht auch in sehr kleiner Menge erkennbar. Da dieser stets bei der Zersetzung der höher siedenden Theile des Phenylborchlorides auftritt, so ergibt sich, dass kleine Mengen Diphenylborchlorid immer neben jenem entstehen.

2. *o*-Tolylborverbindungen;

von M. Behrens.

Ein *p*-Tolylborchlorid ist schon von Michaelis und Becker²⁾ erhalten worden und aus diesem die *p*-Tolylborsäure dargestellt. Ich habe die entsprechenden Verbindungen in der Orthoreihe dargestellt, indem ich von dem reinen bei 108° schmelzenden *o*-Quecksilberditolyl ausging, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform in ganz durchsichtigen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde.

Je 10 g dieses Quecksilberditolyls wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Chlorbor eingeschmolzen und die Röhren 12 Stunden lang auf 150—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die über dem ausgeschiedenen Quecksilberchlorid stehende Flüssigkeit abgegossen und fractionirt, wobei das *o*-Tolylborchlorid bei 193° übergang.

Analyse: Ber. Procente: Cl 41.04.

Gef. » » 40.88.

Die Verbindung bildet eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit von stehendem Geruch, die an feuchter Luft weisse Nebel bildet und

¹⁾ Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass beim Stehen der anfangs flüssigen Verbindung im Exsiccator wenigstens theilweise eine ähnliche Oxydation erfolgt, wie diese bei der Diäthylborsäure (s. oben) eintritt, indem die Phenolsäure, $C_6H_5B<\begin{smallmatrix} OH \\ OC_6H_5 \end{smallmatrix}$, entsteht, welche 72.73 pCt. C und 5.55 pCt. H verlangt.

²⁾ Diese Berichte 15, 135.

sich mit Wasser unter Zischen zersetzt, indem sich die entsprechende *o*-Tolylborsäure als weisses krystallinisches Pulver ausscheidet. Einige Grade unter 0° abgekühlt, erstarrt das *o*-Tolylborchlorid und schmilzt dann wieder bei ungefähr + 6°.

Durch Ausziehen des in dem Rohr zurückgebliebenen Quecksilberchlorids mit Benzol erhält man noch etwas Tolylborchlorid, das sich jedoch beim Aufbewahren leicht dunkel färbt und deshalb zweckmässig zur Darstellung von Säure verwandt wird.

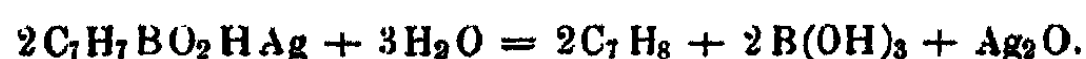
o-Tolylborsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{B}(\text{OH})_3$.

Die Säure wird am besten erhalten, indem man das Chlorid in Wasser eintropfen lässt und die abgeschiedene Säure mit Aether aufnimmt. Die beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Säure wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 61.76, H 6.62.

Gef. » » 61.57, » 6.69.

Die *o*-Tolylborsäure bildet feine Nadelchen, die bei 160 — 161° schmelzen und in Alkohol sowie in Aether leicht, in Petroläther und in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt die Säure, analog der Phenylborsäure, einen schwach gelblichen, flockigen Niederschlag, der sich schon nach kurzer Zeit schwarz färbt, momentan aber beim Kochen der Flüssigkeit unter Abscheidung von Silberoxyd und Bildung von Toluol zersetzt wird:



Mit Quecksilberchlorid giebt die Säure einen weissen krystallinen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt bei 146° schmolz und sich als das von Michaelis und Genzken¹⁾ dargestellte *o*-Tolylquecksilberchlorid erwies:



o-Tolylboroxyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{BO}$.

Schon beim Trocknen der *o*-Tolylborsäure im Exsiccator über Schwefelsäure verliert dieselbe 1 Mol. Wasser und geht in das Anhydrid über. So verloren 0.2246 g Substanz nach 14 Tagen 0.0232 g Wasser.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 10.41.

Gef. » » 10.33.

Eine mit Bleichromat ausgeführte Elementaranalyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 71.19, H 5.93.

Gef. » » 71.06, » 6.15.

¹⁾ Ann. d. Chem. 242, 185.

Das so erhaltene Tolyboryd zeigt noch die Krystallform der *o*-Tolylborsäure, zerfällt jedoch leicht in ein äusserst feines Pulver. Es zeigt denselben Schmelzpunkt wie die Tolylborsäure (160—161°), so dass letztere offenbar vor dem Schmelzen in das Oxyd übergeht. In Alkohol und Aether ist es schwerer als die Säure löslich und wird beim Kochen mit Wasser in letztere übergeführt.

3. Naphtylborverbindungen;

von M. Behrens.

1. α -Naphtylborchlorid, $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BCl}_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung war eine grössere Menge von α -Quecksilberdinaphtyl nöthig. Ich gewann dasselbe nach der von Otto angegebenen Methode unter Anwendung von 4 pCt. Natriumamalgam und indem ich in folgender Weise zur Isolirung der Verbindung verfuhr. Nachdem der Kolbeninhalt von dem unangegriffenen, jetzt flüssigen Natriumamalgam durch Abgiessen zum grössten Theil befreit war, wurde der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, um das Xylol, Naphtalin, Dinaphtyl und harzige Producte zu entfernen, dann mit destillirtem Wasser das gebildete Bromnatrium ausgewaschen und der getrocknete Rückstand mit siedendem Amylalkohol erschöpft. Aus dem Filtrat schied sich das α -Quecksilberdinaphtyl beim Erkalten in ziemlich langen, wohl ausgebildeten nadelförmigen Krystallen aus, welche den von Otto angegebenen Schmelzpunkt 243° zeigten. Otto hatte die Verbindung aus Xylol und in Form von mikroskopischen Nadeln erhalten. 100 g α -Bromnaphtalin lieferten 35 g α -Quecksilberdinaphtyl.

Zur Darstellung des α -Naphtylborchlorids wurden je 15 g der gut getrockneten Quecksilberverbindung mit etwas mehr wie der berechneten Menge Borchlorid 11 Stunden auf 120 bis 150° erhitzt und die über dem gebildeten Quecksilberchlorid stehende Flüssigkeit abgegossen. Dieselbe zersetzte sich bei einem Versuche, sie zu destilliren, völlig unter Bildung von Naphtalin und ging auch bei vermindertem Druck (unter 25 mm) nur zum Theil unzersetzt über. Der Siedepunkt liegt bei dem angegebenen Druck ungefähr bei 164°.

Bringt man das Chlorid mit Wasser zusammen, so scheidet sich sofort, unter heftiger Reaction die

α -Naphtylborsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{B}(\text{OH})_2$,

aus. Dieselbe wurde durch Erhitzen im Wasserdampfstrom von anhängendem Naphtalin befreit, mit Aether ausgeschüttelt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 69.87, H 5.24.
Gef. » » 70.16, 69.73, 69.76. » 5.76, 5.41, 5.37.

Die α -Naphtylborsäure krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, welche bei 242° erweichen und bei 259° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, heissem Wasser, schwer in Petroläther und kaltem Wasser. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat auf Zusatz von Ammoniak einen flockigen, weissen, schnell gelb und nach längerem Stehen schwarz werdenden Niederschlag; hierbei wird zugleich Naphtalin frei, so dass das Silbersalz der α -Naphtylborsäure noch unbeständiger ist als das der Phenyl- und Tolyborsäure. Mit Quecksilberchlorid bildet die Naphtylborsäure nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 187° schmelzende perlmutterglänzende Blättchen bildete und sich mit dem von Otto erhaltenen Naphtylquecksilberchlorid identisch erwies. Auch schon bei längerem Kochen der wässrigen Lösung der Naphtylborsäure, namentlich bei Gegenwart von Alkali, erleidet dieselbe Zersetzung in Naphtalin und Borsäure:



Die wässrige Lösung der Naphtylborsäure röthet noch Lakmuspapier, aber die Säure vermag nur schwer Salze zu bilden; sie unterscheidet sich hierdurch von der Phenylborsäure und ist mehr der Aethylborsäure ähnlich.

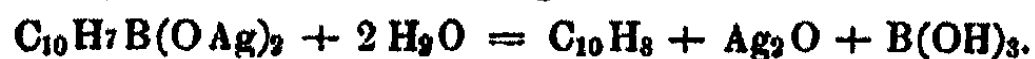
Ein Baryumsalz entsteht, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Barythydrat versetzt. Es bildet einen weissen flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der 44.62 pCt. Baryum ergab während die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BO}_2\text{Ba}$ 48.63 pCt. Baryum verlangt.

α -naphtylborsaures Silber, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{B}(\text{OAg})_2$, entsteht, wenn man in eine Mischung der alkoholischen Lösungen von Naphtylborsäure und salpetersaurem Silber Ammoniakgas leitet und das doppelte Volum wasserfreien Aethers hinzufügt, als gelblicher amorpher flockiger Niederschlag, der sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Naphtalin zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: Ag 55.95.

Gef. » » 55.06, 55.30.

Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Salz in Borsäure, Naphtalin und ein schwarzes Pulver, das sich durch seine Löslichkeit in Essigsäure, sowie in Salmiakgeist (im Unterschied vom metallischen Silber) als Silberoxyd erwies. Die Zersetzung vollzieht sich nach der Gleichung:



α -Naphtylboroxyd, $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BO}$.

Dasselbe entsteht durch längeres Stehenlassen der α -Naphtylborsäure im Exsiccator über Schwefelsäure. Zwei Wasserbestimmungen ergaben:

Analyse: Ber. Procente: H_2O 10.46.

Gef. » » 10.32, 10.39.

Das α -Naphthylboroxyd ist ein weisses mikrokristallinisches Pulver, schwer löslich in Aether und Petroleumäther, leichter in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser löst es sich als Naphthylborsäure.

2. β -Naphthylborchlorid, β $C_{10}H_7BCl_2$.

Das zur Darstellung dieser Verbindung nöthige β -Quecksilberdinaphtyl war bis jetzt noch nicht bekannt. Es lässt sich in ähnlicher Weise, wie bei der α -Verbindung angegeben, unter Anwendung von β -Bromnaphtalin erhalten, welches letzteres ich nach der Methode von Brunel¹⁾ durch Einwirkung von Phosphortribromid auf α -Naphtol darstellte.

Je 50 g desselben wurden mit 40 g Xylol, 5 g Essigester und 300 g 4procentigen Natriumamalgams 24 Stunden am Rückflusskühler im Oelbad auf 160° erhitzt und während der Einwirkung, etwa nach 12 Stunden, noch etwas Essigester hinzugefügt. Die Isolirung des β -Quecksilberdinaphtyls geschah genau wie oben angegeben. 100 g β -Bromnaphtalin lieferten 34 g der Quecksilberverbindung.

Analyse: Ber. Procente: Hg 44.05, C 52.86, H 3.09.
Gef. » » 43.68, » 52.85, 52.66, » 4.64, 3.26.

Das β -Quecksilberdinaphtyl, $(C_{10}H_7)_2Hg$, krystallisirt in farblosen oder schwach gelblichen, perlmutterglänzenden Blättchen oder flachen Nadeln, welche bei 238° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, Aether, Petroläther, kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol, heissem Benzol, kaltem Amylalkohol, heissem Xylol, Chloroform, Aethylenbromid und Schwefelkohlenstoff. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure zersetzen besonders beim Erwärmen vollständig, indem Quecksilbersalz und Naphtalin oder substituirtes Naphtalin entstehen.

Die Halogenderivate des β -Quecksilberdinaphtyls erhält man leicht durch Kochen amyalkoholischer Lösungen von Quecksilberdinaphtyl und Quecksilberhalogensalz. Beim Erkalten scheidet sich die entstandene Verbindung meistens sofort aus und ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein.

β -Naphthylquecksilberchlorid, $C_{10}H_7HgCl$.

Farblose, äusserst zerbrechliche, büschelig verzweigte Nadeln, schwer löslich in kochendem Alkohol, kaum löslich in kaltem Alkohol, Aether, Petroläther, wenig löslich in heissem Benzol, leichter in heissem Chloroform und heissem Amylalkohol. Schmp. 271°.

Analyse: Ber. Procente: Hg 64.0.
Gef. » » 63.84.

β -Naphthylquecksilberbromid, $C_{10}H_7HgBr$. Farblose, mikroskopisch kleine, flache Nadelchen. Die Verbindung ist in den bei

¹⁾ Diese Berichte 17, 1179.

dem vorigen Körper angegebenen Lösungsmitteln löslich, doch weit schwerer als diese. Schmp. 266°.

Analyse: Ber. Procente: Hg 49.02.

Gef. » » 48.87, 48.80.

β -Naphthylquecksilberjodid, $C_{10}H_7HgJ$. Schwach gelblich gefärbte Blättchen, schwer löslich, am leichtesten in kochendem Amylalkohol. Schmp. 251°.

Analyse: Ber. Procente: Hg 44.05. J 27.97.

Gef. » » 43.52, » 27.91.

β -Naphthylquecksilberformiat, $C_{10}H_7HgOCOH$. Die Verbindung wird durch längeres Kochen von β -Quecksilberdinaphtyl mit reiner Ameisensäure erhalten und fällt auf Zusatz von Wasser aus. Durch Auswaschen mit wenig Petroläther zur Entfernung gebildeten Naphtalins und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wird es rein erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Hg 53.76.

Gef. » » 53.35.

Das Naphthylquecksilberformiat bildet ziemlich grosse, farblose, glasglänzende Blättchen, die sich am Lichte leicht grau färben. Sie sind leicht löslich in Alkohol, auch löslich in Aether, Benzol und Chloroform, nicht löslich in Wasser, kaum in Petroläther. Schmp. 155—158°.

β -Naphthylquecksilberacetat, $C_{10}H_7HgO \cdot C_2H_3O$.

Wie die vorhergehende Verbindung unter Anwendung von Essig erhalten. Feine, flache, farblose Nadeln, gewöhnlich in Form halbkugelliger Aggregate krystallisirend. Schmp. 147—148°.

Analyse: Ber. Procente: Hg 51.80.

Gef. » » 51.41.

Das β -Naphthylborchlorid wird leicht durch Erhitzen des β -Quecksilberdinaphtyls mit Chlorbor auf 150° wie die α -Verbindung erhalten. Es ist im Unterschied gegen diese fest und lässt sich, da es auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillirbar ist, nicht völlig rein erhalten. Annähernd rein bildet es farblose Nadeln, die bei 116° schmelzen und in trockenem Benzol, Aether und Petroläther leicht löslich sind. An feuchter Luft raucht es und wird mit Wasser unter heftiger Reaction in die entsprechende Säure übergeführt.

β -Naphthylborsäure, $\beta C_{10}H_7B(OH)_2$.

Zur Reindarstellung dieser Verbindung wird das Chlorid in Wasser eingetragen, verdünnte Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt und das ungelöste Naphtalin durch Ausschütteln mit Petroläther entfernt. Die alkalische Lösung wird dann mit Salz-

säure übersättigt, die Säure mit Aether ausgeschüttelt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 69.87, H 5.24.
Gef. » » 69.71, 69.61, » 5.57, 5.33.

Die β -Naphtylborsäure existirt in zwei Modificationen. Aus Wasser krystallisirt sie in farblosen breiten Blättern, welche bei 248° schmelzen. Löst man diese Säure in wenig Alkohol und giesst diese Lösung in kaltes destillirtes Wasser, so scheidet sich die zweite Modification der Säure in feinen Nadelchen aus, welche bei 266° schmelzen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wieder in die erste Modification übergehen. Durch längeres Kochen mit Wasser, namentlich alkalischem, wird die Säure wie die α -Verbindung in Naphthalin und Borsäure gespalten, verhält sich ganz analog der α -Verbindung gegen ammoniakalische Silberlösung und giebt beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Quecksilberchlorid bei 271° schmelzendes β -Naphtylquecksilberchlorid.

Salze der β -Naphtylborsäure lassen sich schwer erhalten. Ein saures Baryumsalz, $(C_{10}H_7BOH \cdot O)_2Ba$, bildet schwach röthliche Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Ba 28.60.
Gef. » » 28.76.

Das Silbersalz, $C_{10}H_7B(OAg)_2$, wird wie die α -Verbindung erhalten und gleicht diesem völlig.

Analyse: Ber. Procente: Ag 55.95.
Gef. » » 55.98.

Lässt man auf trocknes (alkoholfreies) Natriumäthylat, das mit trockenem Aether übergossen ist, Naphtylborchlorid einwirken, so erfolgt lebhafte Reaction, es entsteht jedoch nicht der Naphtylborsäureäthylester, sondern es konnte nur Naphtylboroxyd isolirt werden:



Bei Anwendung von Natriummethylat wurde dagegen der entsprechende Ester erhalten, der bei 50 mm Druck, zweimal destillirt, rein war.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7B(OCH_3)_2$.
Procente: C 72.0, H 6.5.
Gef. » » 71.79, 71.66, » 6.73, 6.39.

Der Naphtylborsäuremethylester ist eine fast geruchlose, dickliche farblose, am Licht schnell sich bräunende Flüssigkeit, welche bei 50 mm Druck zwischen 160 und 180° siedet. An feuchter Luft geht sie in Naphtylboroxyd und Methylalkohol über:



β -Naphtylboryd, β -C₁₀H₇BO.

Beide oben angegebenen Modificationen der β -Naphtylborsäure geben im Exsiccator über Schwefelsäure (die bei 248° schmelzende wie es scheint schneller) 1 Mol. H₂O ab, indem das Naphtylboryd entsteht.

Analyse: Ber. Procente: H₂O 10.46 (Gewichtsverlust).
Gef. » » 10.03, 10.43.

Drei Verbrennungen mit Bleichromat ergaben:

Analyse: Ber. Procente: C 77.92, H 4.55.
Gef. » » 78.89, 77.73, 77.81, » 4.62, 4.62, 4.65.

Das Oxyd, welches, wie schon angeführt, in guter Ausbeute auch durch Einwirkung von Naphtylborydchlorid auf trocknes Natriumäthylat erhalten wurde, krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, welche bei 266° schmelzen, löslich in Alkohol, schwerer in Aether und unlöslich in Petroläther sind. Durch längeres Kochen mit Wasser geht es in die Naphtylborsäure über.

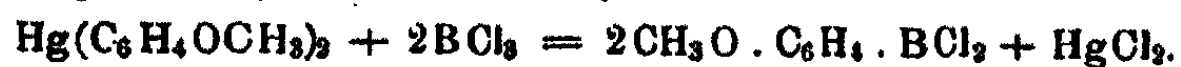
4. Anisylborverbindungen.

Von denjenigen Derivaten der Phenylborsäure, bei denen in dem Phenylrest ein anorganisches Radical eingetreten ist, waren besonders die Hydroxylverbindungen, C₆H₄<^{OH}_{B(OH)₂} von Interesse, und zwar namentlich die Orthoverbindung, die entsprechend der Salicylsäure zusammengesetzt, sehr starke antiseptische Eigenschaften zeigen musste. Es ist bis jetzt nicht gelungen derartige Körper zu erhalten, doch bot die Darstellung der Ester derselben, also die der Anissäure entsprechenden Borverbindungen keine Schwierigkeit.

1. *p*-Anisylborydchlorid und Derivate;

von J. Rabinerson ¹⁾.

Das zur Darstellung des *p*-Anisylborydchlorids, CH₃OC₆H₄·BCl₂, nöthige *p*-Quecksilberdianisyl, Hg(C₆H₄OCH₃)₂, ist bereits früher in diesen Berichten ²⁾ von mir beschrieben. Chlorbor wirkt auf diese und analoge Verbindungen (wie *o*-Quecksilberdianisyl und Quecksilberdiphenetyl) schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, indem völlige Umsetzung zu Anisylborydchlorid und Quecksilberchlorid eintritt:



Erhitzen begünstigt die Reaction nicht, vielmehr tritt dann unter Bildung von Calomel eine weitgehende Zersetzung ein und es wird fast gar kein Anisylborydchlorid erhalten. Man destillirt zweckmässig:

¹⁾ Vgl. Inauguraldissertation des Verf.: Ueber einige aromatische Verbindungen mit anorganischen Radicalen, Rostock 1891, S. 38.

²⁾ A. Michaelis und J. Rabinerson, diese Berichte 1890, 2342.

zu Quecksilberdianisyl, das sich in einem Glasrohr befindet, etwas mehr wie die berechnete Menge Borchlorid, schmilzt das Rohr zu und überlässt es unter häufigem Schütteln bei mittlerer Temperatur etwa 6 Stunden sich selbst. Unter schwacher Erwärmung wird dann der anfangs fast feste Rohrinhalt flüssig und bei ruhigem Stehen des vertical gestellten Rohres, setzt sich ein schweres weisses Pulver zu Boden, über welchem sich eine klare braunrothe Flüssigkeit befindet, die sich nach dem Öffnen des Rohres gut abgiessen lässt. Durch Destillation in luftverdünntem Raum liefert dieselbe leicht das reine Anisylborchlorid.

Analyse: Ber. Procents: Cl 37.23.
Gef. » » 36.88.

Eine vollständige Analyse wurde mit der Anisylborsäure ausgeführt.

Das *p*-Anisylborchlorid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{BCl}_2$, ist eine anfangs farblose, beim Aufbewahren sich leicht hellroth bis violet färbende Flüssigkeit, die unter 170 mm Druck bei 182° siedet und beim Abkühlen zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt, welche erst bei etwa $+30^\circ$ wieder schmilzt. Einmal geschmolzen, bleibt die Verbindung längere Zeit im flüssigen Zustand. An der Luft raucht dieselbe sehr stark und bildet mit Wasser unter heftigem Zischen die

p-Anisylborsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$.

Die Verbindung wird nach dem Zersetzen des Chlorides mit Wasser am besten mit Aether aufgenommen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es ist nicht nöthig, zur Darstellung derselben von dem destillirten reinen Chlorid auszugehen, man verfährt vielmehr zweckmässig so, dass man nach Einwirkung des Chlorbors auf das Quecksilberdianisyl den Rohrinhalt mit trockenem Benzol auszieht, wenn nöthig filtrirt und das Benzol auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand stellt eine dicke braunrothe Flüssigkeit dar, welche durch vorsichtiges Eintragen in kaltes Wasser die Säure als dunkelrosa gefärbte Masse liefert. Dieselbe wird, wie angegeben, mit Aether aufgenommen und aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Thierkohle umkrystallisirt. 20 g Quecksilberdianisyl liefern etwa 7—9 g reine Anisylborsäure.

Bei der Analyse wurde die Verbrennung der Säure mit Bleichromat ausgeführt. Zur Borbestimmung wurde die gewogene Menge der Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit Brom und Wasser auf 150° erbitzt und die gebildete Borsäurelösung durch Filtration von den Bromanisolen getrennt. In dieser Lösung wurde dann das Bor nach der Methode von Marignac¹⁾ bestimmt, indem ein Gemisch von

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 405.

Magnesia und borsaurer Magnesia abgeschieden, dieses gewogen und die Menge der Magnesia bestimmt wurde. Die Differenz ergab dann die Menge des vorhandenen Bors.

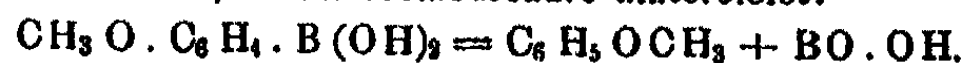
Analyse: Ber. Proc.: O 55.26, H 5.92, B 7.23.

Gef. » » 55.00, 55.05, » 6.12, 6.09, » 7.45.

Die *p*-Anisylborsäure krystallisirt aus Wasser in weissen, tafelförmigen Krystallen, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören und bei 201–203° schmelzen. Sie sind in Aether, in Alkohol und heissem Wasser sowie in heissem Benzol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Aus der alkoholischen oder Benzol-Lösung krystallisirt die Säure in perlmutterglänzenden Schuppen. Versetzt man die wässrige Lösung mit Quecksilberchlorid, so scheidet sich sofort Quecksilberdianisyl ab: $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{B}(\text{OH})_2 + \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgCl} + \text{B}(\text{OH})_3$.

Auch gegen ammoniakalische Silberlösung verhält sie sich der Phenylborsäure analog. Salze vermag die Anisylborsäure nicht zu bilden.

Ein Anisylboroxyd, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{BO}$, lässt sich nicht erhalten. Ueber Schwefelsäure im Exsiccator erleidet die Säure keinen Gewichtsverlust, während sie sich beim längeren Erhitzen im Trockenkasten auch bei Temperaturen von 80–100° allmählich unter Verlust von Anisol zersetzt, indem Metaborsäure hinterbleibt:



In ähnlicher Weise verhält sich auch die Phenethylborsäure. Es ist also durch den Eintritt der negativen Gruppen OCH_3 und OC_2H_5 die Affinität des Bors zu Hydroxyl wesentlich erhöht.

2. *o*-Anisylborchlorid und Derivate;

von W. Geisler¹⁾.

Alle aromatischen Borverbindungen lassen sich bis jetzt nur auf dem umständlichen Weg über die entsprechende Quecksilberverbindung erhalten. Es musste also zuerst das noch nicht bekannte *o*-Quecksilberdianisyl dargestellt werden. Das dazu nöthige *o*-Bromanisol wurde aus dem *o*-Anisidin, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, das nach den Angaben von Mühlhäuser²⁾ hergestellt wurde, durch die Sandmeyer'sche Reaction erhalten und bildete eine nahezu farblose, bei 210° siedende Flüssigkeit.

Analyse: Ber. Procente: Br 42.77.

Gef. » » 42.37.

Zur Darstellung des *o*-Quecksilberdianisyls wurde dasselbe mit der gleichen Menge käuflichen, vorher über Natrium destillirten Xylols

¹⁾ Ueber die Einwirkung von Borchlorid auf einige aromatische Quecksilberverbindungen, Inaugural-Dissertation von W. Geisler. Rostock 1892.

²⁾ Ann. d. Chem. 207, 289.

und etwas Essigester versetzt und mit $1\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam, das die doppelte der berechneten Menge Natrium enthielt, am Rückflusskühler im Oelbade auf $130-140^\circ$ erhitzt. Die Reaction trat schon nach einigen Minuten ein und war bereits nach Verlauf einiger Stunden beendet. Nach dem Erkalten wurde der flüssige Kolbeninhalt (eine Lösung der gebildeten Quecksilberverbindung in Xylol) abgegossen und der feste Rückstand wiederholt mit heissem Benzol ausgezogen. Die Xylollösung wurde für sich verdunstet und lieferte dabei Krystalle des Quecksilberanisyls, ebenso bei weiterem Verdunsten die Mutterlauge. Die Benzollösung wurde theilweise abdestillirt, worauf die Quecksilberverbindung auskrystallisirte.

Analyse: Ber. Procente: C 40.57, H 3.88, Ag 48.80.
Gef. " " 40.29, " 3.49, " 48.15.

Das *o*-Quecksilberdianisyl krystallisirt in monoklinen Prismen, die bei 108° schmelzen und in Benzol und Chloroform leicht, in heissem Alkohol schwerer löslich sind.

Die Halogenderivate dieser Verbindung werden leicht durch Erhitzen derselben mit Quecksilberchlorid, -bromid usw. in alkoholischer Lösung erhalten. Sie unterscheiden sich von den entsprechenden Derivaten der Parareihe durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol.

o-Quecksilberanisylchlorid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$. Die Verbindung bildet aus Alkohol krystallisirt, kleine Nadelchen, aus Chloroform krystallisirt, kleine Tafeln, die bei $173-174^\circ$ schmelzen und in kaltem Benzol schwer, in heissem Benzol und Chloroform leichter löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Cl 10.86.
Gef. " " 10.11.

o-Quecksilberanisylbromid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{HgBr}$. Gleicht ganz der vorhergehenden Verbindung und schmilzt bei 183° .

Analyse: Ber. Procente: Br 20.67.
Gef. " " 20.39.

o-Quecksilberanisyljodid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{HgJ}$. Kleine farblose Nadelchen, die bei 165° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: J 28.26.
Gef. " " 29.09.

o-Quecksilberanisylacetat, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{HgOC}_2\text{H}_3\text{O}$. Die Verbindung scheidet sich beim Fällen einer Lösung vom *o*-Quecksilberdianisyl in heissem Eisessig durch Wasser ab und krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadelchen, die bei $123-124^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 29.50, H 2.73.
Gef. " " 29.21, " 2.89.

Das *o*-Anisylborchlorid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{BCl}_2$, wurde, wie bei der Paraverbindung angegeben, durch Einwirkung von Chlorbor auf Quecksilberdianisyl bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, und da wegen der schwierigen Darstellung des Ausgangsmaterials die zur Verfügung stehende Menge keine erhebliche war, unmittelbar auf die

o-Anisylborsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$, verarbeitet. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen glänzenden Blättchen, welche erhitzt mit schön grüngesäumten Flammen verbrennen und bei 165° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 55.26, H 5.92,
Gef. » » 55.01, » 6.10.

5. Phenethylborverbindungen; von W. Geisler.

1.7 Paraphenethylborchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{BCl}_2$.

Das zu dieser Verbindung nöthige *p*-Quecksilberdiphenetyl, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wurde in bekannter Weise aus *p*-Bromphenetol und Natriumamalgam dargestellt. Das *p*-Bromphenetol erhielt ich durch Bromiren von Phenetol (100 g) in Schwefelkohlenstofflösung (250 ccm) bei Gegenwart von Wasser unter Anwendung von 1 Mol. Brom (131 g) unter Schütteln und Abkühlen mit kaltem Wasser. Nach dem Waschen mit Wasser und wässrigem Natriumcarbonat ging dasselbe zwischen 227 und 233° über¹⁾. Auch wurde es nach der Methode von Lippmann²⁾ durch Behandeln von *p*-Bromphenol mit Kali und Bromäthyl erhalten.

Das *p*-Quecksilberdiphenetyl krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Benzollösung in glänzenden Blättchen, beim langsamen Verdunsten derselben Lösung in glänzenden, würfelförmlichen Krystallen, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. Der Schmelzpunkt liegt bei 135° , das specifische Gewicht ergab sich zu 1.0028 bei 15° . In heissem Alkohol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in grossen perlmutterglänzenden Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 43.44, H 4.07, Hg 45.25.
Gef. » » 43.51, » 4.97, » 45.12.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird das Quecksilberdiphenetyl glatt in Quecksilberchlorid und Phenetol übergeführt; mit Quecksilberhalogenverbindungen in alkoholischen Lösungen erhitzt, wird ein Phenetolrest durch Halogen ersetzt.

p-Quecksilberphenethylchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgCl}$. Farblose kleine Nadelchen, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heissem Benzol und Chloroform löslich. Schmelzpunkt 234° .

¹⁾ Vergl. Michaelis und Weitz, diese Berichte 19, 48.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1870, 548.

Analyse: Ber. Procente: Cl 9.95.
Gef. » » 9.65.

p-Quecksilberphenetyl bromid, $C_2H_5O.C_6H_4.HgBr$. Aus Benzol krystallisirt, kleine Nadelchen, aus Chloroform glänzende Blättchen. In Alkohol schwer löslich. Schmelzpunkt 241.5° .

Analyse: Ber. Procente: Br 19.95.
Gef. » » 19.62.

p-Quecksilberphenetyl jodid, $C_2H_5O.C_6H_4.HgJ$. Kleine weisse Nadelchen. Schmelzpunkt 216° .

Analyse: Ber. Procente: J 28.18.
Gef. » » 28.03.

p-Quecksilberphenetyloxyd, $O(HgC_6H_4.OC_2H_5)_2$. Diese Verbindung erhält man durch Behandeln der beschriebenen Halogenverbindungen mit heissem, wässrigem, kohlensaurem Natrium. Die Halogenverbindung geht dabei in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das Oxyd als Pulver aus, das durch wiederholtes Behandeln mit kohlensaurem Natrium halogenfrei wird. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet das Oxyd kleine weisse Nadelchen, die bei 202° schmelzen und sich leicht in heissem Alkohol, heissem, wässrigem Natriumcarbonat, schwer in Wasser lösen.

Analyse: Ber. Procente: C 29.18, H 2.73.
Gef. » » 28.99, » 3.09.

p-Quecksilberphenetylacetat, $C_2H_5O.C_6H_4.Hg.OC_2H_3O$. Aus Quecksilberphenetyl und Eisessig erhalten, bildet die Verbindung farblose, rhomboëdrische Täfelchen, aus Alkohol krystallisirt, sternförmig gruppirte, lange Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 31.57, H 3.15.
Gef. » » 31.47, » 3.37.

p-Quecksilberphenetylpropionat, $C_2H_5O.C_6H_4.HgOC_3H_5O$. Löst man *p*-Quecksilberphenetyl in concentrirter Propionsäure und giesst in verdünnte Sodalösung, so scheidet sich diese Verbindung als weisses Pulver aus, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Es bildet kleine weisse, seidenglänzende Nadeln, welche bei 116° schmelzen und in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 33.50, H 3.55.
Gef. » » 33.35, » 3.84.

Auch die entsprechende Anisylverbindung lässt sich vermittelt des von Rabinerson erhaltenen *p*-Quecksilberdianisyls leicht darstellen, gleicht der Phenetylverbindung völlig und schmilzt bei 105.5° .

p-Quecksilberphenetylbutyrat, $C_2H_5O.C_6H_4.HgOC_4H_7O$. Kleine weisse Nadelchen, vom Schmp. 129° .

Analyse: Ber. Procente: C 35.29, H 3.92.
» » » 35.08, » 3.92.

***p*-Quecksilberphenetylcyanid, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot HgCN$.**

Erhitzt man gleiche Moleküle Quecksilbercyanid und Quecksilberphenetyl in alkoholischer Lösung, so findet unter gewöhnlichem Druck keine Einwirkung statt, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erfolgt jedoch Umsetzung unter Bildung von Quecksilberphenetylcyanid. Dasselbe bildet aus Alkohol umkrystallisirt schöne grosse perlmutterglänzende Blättchen, die bei $158-159^\circ$ schmelzen und in Alkohol sehr leicht, in Benzol und Chloroform schwerer löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 4.03.

Gef. „ „ 4.19.

Die entsprechende Anisylverbindung schmilzt bei 167.5° .

***p*-Quecksilberphenetylsulfocyanid, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot HgSCN$.**

Wie das Cyanid unter Anwendung von Rhodanquecksilber dargestellt, bildet die Verbindung nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine glänzende Nadelchen, die bei 210° schmelzen und in Alkohol sowie in Benzol schwer löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: S 8.44.

Gef. „ „ 8.35.

Die entsprechende Anisylverbindung schmilzt bei 208° .

Bringt man das Quecksilberphenetyl mit der berechneten Menge Borchlorid bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so tritt sofort Reaction ein, die nach 6—7 Stunden beendigt ist. Man lässt auch hier, wie oben angegeben, die Reaction am besten im zugeschmolzenen Glasrohr vor sich gehen und verwendet die oben stehende rothe Flüssigkeit, die sich leicht klar abgiessen lässt, zur Darstellung des reinen Chlorids, den Bodensatz, den man mit Benzol auszieht, zur Gewinnung von Säure.

Die Destillation der abgepressenen Flüssigkeit im luftverdünnten Raum, wobei ein etwa angewandter Ueberschuss von Chlorbor entweicht, liefert ohne Weiteres das reine *p*-Phenetylborchlorid.

Analyse: Ber. Procente: Cl 34.97.

Gef. „ „ 34.82.

Das *p*-Phenetylborchlorid, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot BCl_2$, bildet eine farblose, sich leicht röthlich färbende Flüssigkeit, die unter einem Druck von 400 mm bei 220° siedet und beim Abkühlen zu einer krystallischen Masse erstarrt, die bei 2° wieder schmilzt. Es raucht an der Luft sehr stark und zersetzt sich beim Eintropfen in Wasser unter starkem Zischen, indem sich die Phenetylborsäure in krystallinischen Flocken abscheidet.

***p*-Phenetylborsäure, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot B(OH)_2$.**

Diese Verbindung wird nach dem Zersetzen des Chlorides mit Wasser am besten mit Aether aufgenommen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Die Analyse wurde, wie bei der *p*-Anisylverbindung angegeben, ausgeführt.

Analyse: Ber. Procente: C 57.88, H 6.62, B 6.62.

Gef. » » 57.63, » 7.02, » 6.91.

Die Phenetylborssäure krystallisirt aus Aether in glänzenden Krystallen von prismatischer Form, aus heissem Wasser in federförmig gruppirten glänzenden Nadeln. Sie schmilzt bei 159°, löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aether und heissem Benzol, aus welchem sie in kleinen glänzenden Nadelchen krystallisirt. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht in heissem. Mit Quecksilberchlorid scheidet sich in wässriger Lösung Phenetylquecksilberchlorid aus.

Die Säure vermag, wie die Anisylverbindung, durch Erhitzen kein Anhydrid und mit Basen keine Salze zu bilden.

2. *o*-Phenetylborchlorid, $C_9H_9O \cdot C_6H_4 \cdot BCl_2$.

Das zur Darstellung des *o*-Quecksilberdiphenetyls nöthige *o*-Bromphenetol wurde vermittelt des *o*-Phenetidins nach Sandmeyer's Reaction erhalten. Das *o*-Phenetidin wurde nach dem Verfahren von O. Foerster¹⁾ von dem leicht zugänglichen *o*-Nitrophenol aus dargestellt, indem dies mit Kali und Jodäthyl in *o*-Nitrophenetol übergeführt und letzteres durch Zinn und Salzsäure reducirt wurde. 30 g des *o*-Amidophenetols lieferten etwa 18 g reines *o*-Bromphenetol. Dasselbe bildete eine wasserhelle, bei 218° siedende Flüssigkeit und erwies sich einer Brombestimmung nach als rein.

Analyse: Ber. Procente: Br 39.80.

Gef. » » 39.51.

Das *o*-Quecksilberdiphenetyl wurde vermittelt dieses reinen *o*-Bromphenetols, genau wie bei der *o*-Anisolverbindung angegeben, dargestellt. Dasselbe bildet glänzende Nadelchen, die bei 224° schmelzen und in heissem Benzol, Xylol und Alkohol, sowie auch in Chloroform leicht löslich sind. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung in Schüppchen. Die wie oben angegeben dargestellten Halogenderivate sind in Alkohol bei weitem löslicher wie die entsprechenden Verbindungen der Parareihe.

o-Quecksilberphenetylchlorid, $C_9H_9O \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. Glänzende Nadeln, leicht in Benzol und Chloroform löslich. Schmp. 132°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 9.95.

Gef. » » 9.83.

o-Quecksilberphenetylbromid, $C_9H_9O \cdot C_6H_4 \cdot HgBr$. Aus der alkoholischen Lösung fällt die Verbindung durch Wasser in ganz kleinen weissen Nadelchen, aus Benzol oder Chloroform krystallisirt sie in vierseitigen glänzenden Prismen, die bei 121° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 19.95.

Gef. » » 19.63.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 21 3

o-Quecksilberphenethyljodid, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot HgJ$. Krystallisirt aus Alkohol in dicken prismatischen Nadeln, aus Benzol in dreiseitigen Prismen und schmilzt bei 111° .

Analyse: Ber. Procente: J 28.18.

Gef. » » 28.08.

o-Quecksilberphenethylacetat, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot HgOC_2H_3O$. Kleine weisse Täfelchen vom Schmp. 150.5° .

Analyse: Ber. Procente: C 31.57, H 3.15.

Gef. » » 31.39, » 3.46.

Das *o*-Quecksilberdiphenethyl setzt sich mit Chlorbor ebenso leicht um wie die vorher beschriebenen Quecksilberverbindungen, indem das *o*-Phenethylborchlorid als rothe Flüssigkeit entsteht. Da die Menge desselben wegen der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials nicht gross war, so wurde dieselbe in bekannter Weise in die

o-Phenethylborsäure, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot B(OH)_2$,

übergeführt. Dieselbe bildet aus Wasser krystallisirt ganz kleine weisse Nadelchen, die bei 171° schmelzen, und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Paraverbindung.

Analyse: Ber. Procente: C 57.83, H 6.62.

Gef. » » 57.37, 57.65, » 6.91, 6.93.

Die Säure vermag ebenfalls kein Anhydrid zu bilden.

Ueberblicken wir die Resultate der vorstehenden Arbeiten, so ergibt sich, dass sich aromatische Borverbindungen verschiedener Art leicht durch Einwirkung von Chlorbor auf die entsprechenden Quecksilberverbindungen erhalten lassen, und zwar wirkt das genannte Chlorid auf die Quecksilberverbindungen der Kohlenwasserstoffe erst beim Erhitzen, auf die des Anisols und Phenetols schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die aromatischen Borsäuren sind schön krystallisirende, gut charakterisirte Körper von zum Theil nur schwacher Basicität, die mit Quecksilberchlorid in wässriger Lösung aromatische Quecksilberchloride und Borsäure liefern. Die Borsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe gehen sehr leicht in Anhydride über, während die des Anisols und Phenetols kein Wasser abgeben.

Rostock, im Januar 1894.

47. A. Michaelis und H. Loesner: Ueber nitrirte Phenylarsenverbindungen ¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Von der schön krystallisirenden und sehr beständigen Phenylarsinsäure, $C_6H_5AsO(OH)_2$, sind bis jetzt keine Substitutionsproducte erhalten worden, während von der entsprechenden Phenylphosphinsäure eine Nitro- und Amidoverbindung bekannt ist ²⁾. Die Nitrirung der Phenylarsinsäure liess sich nicht so leicht bewirken. Es ist uns jedoch vermittelt 100 procentiger Salpetersäure gelungen, dieselbe glatt auszuführen, während rothe rauchende Salpetersäure ganz ohne Wirkung war. Die erhaltene Nitrophenylarsinsäure, $NO_2.C_6H_4.AsO(OH)_2$, ist eine sehr beständige durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Substanz, die Amidophenylarsinsäure dagegen sehr unbeständig und wie es scheint, kaum isolirbar. Die meisten Reductionsmittel wirken entweder zuerst auf den Arsensäurerest oder zugleich auf diesen und die Nitrogruppe ein. Schwefelwasserstoff bewirkt die Bildung von Nitrophenylarsenesquisulfid $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ As \end{smallmatrix})_2S_3$, Schwefelammonium, die von amidophenylsulfarsinsaurem Ammonium, $NH_2.C_6H_4.AsS(SNH_4)_2$, das durch Säure in Schwefelwasserstoff, Schwefel und Amidophenylarsensulfid, $NH_2.C_6H_4.AsS$ zerfällt. Erhitzt man die Nitrophenylarsinsäure in concentrirter wässriger Lösung mit phosphoriger Säure, am besten im zugeschmolzenen Rohr, so erfolgt glatte Reduction zu der Nitroverbindung des von Michaelis und Schulte ³⁾ zuerst dargestellten Arsenobenzols, $C_6H_5As:AsC_6H_5$. Das so erhaltene Dinitroarsenobenzol, $NO_2C_6H_4As:AsC_6H_4NO_2$, nimmt leicht Chlor auf und geht in das Nitrophenylchlorarsin, $NO_2.C_6H_4.AsCl_2$ über, aus dem sich durch Ersatz der Chloratome durch andere Radicale weitere Derivate erhalten lassen.

Es ist dieser leicht gangbare Weg eine allgemeine Methode, um von den nitrirten aromatischen Arsinsäuren aus alle anderen nitrirten aromatischen Arsenverbindungen zu erhalten.

Nitrophenylarsinsäure, $NO_2.C_6H_4.AsO(OH)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung war zunächst eine grössere Menge Phenylarsinsäure bzw. Phenylchlorarsin nöthig. Letzteres war nach zwei Methoden zu erhalten; entweder nach der älteren, welche von Michaelis ⁴⁾ gefunden und von Lacoste und Michaelis ⁵⁾

¹⁾ Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Hrn. Loesner: Ueber die Nitrophenylarsinsäure. Rostock 1893.

²⁾ Michaelis und Benzinger, Ann. d. Chem. 188, 275.

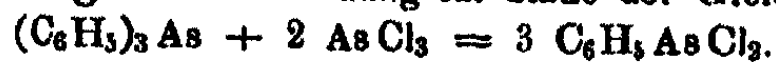
³⁾ Diese Berichte 15, 1952.

⁴⁾ Diese Berichte 8, 1316.

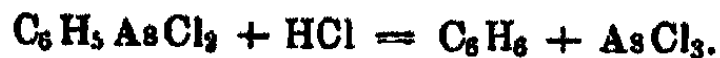
⁵⁾ Ann. d. Chem. 201, 191.

weiter ausgearbeitet wurde: Einwirkung von Arsenrichlorid auf Quecksilberdiphenyl, oder nach der neueren Methode: Erhitzen von Triphenylarsin mit Arsenrichlorid im zugeschmolzenen Rohr. Wir haben beide Methoden verglichen und der letzteren den Vorzug gegeben, weil sie nicht allein das Phenylchlorarsin relativ leicht, sondern auch von grosser Reinheit ergibt, während dem mittels Quecksilberdiphenyl erhaltenen hartnäckig geringe Mengen von Sublimat anhaften¹⁾. Man verfährt nach unseren Erfahrungen am besten in folgender Weise.

In einem 1. L.-Rundkolben, der in kaltem Wasser steht und mit Rückflusskühler verbunden ist, bringt man 80 g fein zerschnittenes Natrium und 400 cem völlig trocknen Aether und fügt dann unter beständigem Umschütteln ein Gemisch von 101 g Chlorbenzol und 54 g Arsenchlorür hinzu. Nach einiger Zeit tritt lebhafte Reaction ein, so dass man gut kühlen und öfter umschütteln muss. Nach circa 2 Stunden ist die Reaction der Hauptsache nach beendet. Man lässt den Apparat noch 6—8 Stunden stehen, filtrirt und destillirt den Aether ab. Das zurückbleibende Triphenylarsin, das zunächst ein Oel bildet, wird auf dem Wasserbade noch von den letzten Mengen Aether befreit und ohne das bald eintretende Erstarren abzuwarten und ohne jede weitere Reinigung in der 4—5-fachen Menge Arsenrichlorid gelöst. Diese Lösung wird in Glasröhren eingeschmolzen, die bis zu $\frac{3}{4}$ damit gefüllt sein können und 30 Stunden lang auf 250° erhitzt. Es erfolgt dann Umsetzung im Sinne der Gleichung:



Der Rohrinhalt, der gewöhnlich durch etwas ausgeschiedenes metallisches Arsen trüb erscheint, wird der fractionirten Destillation unterworfen. Von 90—135° geht wenig eines Gemisches von Benzol und Arsenchlorür über, dann folgt reines Arsenrichlorid und von 250—252° destillirt das reine Phenylchlorarsin. Das höher siedende ist ein Gemisch von Mono- und Diphenylchlorarsin und wird zweckmässig wieder mit Arsenrichlorid eingeschlossen und weiter erhitzt. Das gebildete Benzol rührt von der Einwirkung durch secundäre Reaction gebildeter Salzsäure auf Phenylchlorarsin oder Triphenylarsin her:



Durch wiederholte Destillation erhält man das Phenylchlorarsin leicht vollkommen rein und wasserhell. Die Ausbeute desselben beträgt 28 pCt. des angewandten Chlorbenzols.

¹⁾ Das Quecksilberdiphenyl wurde unter Anwendung von 8 procentigem Natriumamalgam dargestellt, indem 750 g desselben mit 400 g Brombenzol, 500 g Xylol und 50 g Essigester in einem 2 L.-Rundkolben 36 Stunden lang im Oelbad von der Temperatur 157° erhitzt wurden. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der Theorie auf Brombenzol berechnet.

Die Phenylarsinsäure wird durch Ueberführung des Phenylchlorarsins in das Tetrachlorid, $C_6H_5AsCl_4$, und Zersetzung desselben mit Wasser erhalten. Es ist jedoch nicht nöthig, das Tetrachlorid zu isoliren, sondern es genügt, das Phenylchlorarsin bei Gegenwart von Wasser mit Chlor zu behandeln. 25 g Phenylchlorarsin werden in einem Kolben mit 100 ccm Wasser übergossen und ein kräftiger Chlorstrom so lange eingeleitet, bis keine öligen Tropfen des Chlorarsins mehr zu sehen sind. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei so stark, dass alle entstehende Säure in Lösung geht. Sollte sich etwa bei sehr niedriger Aussentemperatur davon ausscheiden, so erwärmt man bis zur völligen Lösung. Zuletzt wird auf dem Wasserbad, zur Entfernung der Salzsäure, wiederholt zur Trockne verdampft, die Phenylarsinsäure durch Umkrystallisiren gereinigt und schliesslich, um die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen, über Natronkalk getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Erhitzt man die Phenylarsinsäure mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure, so wird sie von dieser gar nicht verändert, ebenso wenig von rother rauchender Salpetersäure, auch wenn sie mit dieser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° (im Wasserbad) erhitzt wird. Die Nitrirung der Phenylarsinsäure erfolgt also viel schwerer wie die der Phenylphosphinsäure, die durch Erhitzen mit der letztgenannten Salpetersäure glatt in die Nitroverbindung übergeht. Erst beim Erhitzen der Phenylarsinsäure mit rother rauchender Salpetersäure auf 125° trat theilweise Nitrirung ein, doch war die Ausbeute gering und es sprangen die Röhren leicht. Eine ganz vollständige Nitrirung erfolgte jedoch, und zwar sehr leicht, unter Anwendung von 100procentiger Salpetersäure, wie solche seit einiger Zeit von der Firma Valentiner & Schwarz in Leipzig in den Handel kommt¹⁾.

Man verfährt am besten in folgender Weise: 10 g Phenylarsinsäure werden in einem Kolben von 100 ccm Inhalt in 80 g der genannten Salpetersäure gelöst, auf einer Asbestplatte zum Sieden erhitzt, bis ca. $\frac{2}{3}$ der Salpetersäure abdestillirt ist und der Kolbeninhalt in 75 ccm Wasser gegossen. Beim Erkalten scheidet sich die Nitrosäure in kleinen Blättchen aus, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Mutterlaugen werden stark eingengt und liefern ebenfalls noch eine reichliche Menge Substanz. Die beiden ersten Krystallfractionen sind fast reine Nitrosäure, die Mutterlauge, welche eingedampft eine gelbe, ölige, schwer erstarrende Masse hinterlässt, enthält wahrscheinlich ein Gemisch von Phenylarsinsäurenitrat, $C_6H_5 \cdot As(OH)_3ON_2$ [$= C_6H_5AsO(OH) + HNO_3$], und nitrirter

¹⁾ D. R.-P. No. 63207. Nach neueren, auf meine Veranlassung von Hrn. Weber ausgeführten Versuchen lässt sich die Nitrirung auch leicht vermittelst Salpeterschwefelsäure ausführen. Michaelis.

Säure, und wird am besten nochmals nitriert oder bei weiteren Nitrierungen mit zugesetzt.

Alle Krystallfractionen erwiesen sich völlig einheitlich, isomere Verbindungen konnten nicht nachgewiesen werden. 250 g Phenylarsinsäure lieferten 235 g Nitrosäure oder 80 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. Procente: C 29.15, H 2.43, N 5.67.
 Gef. » » 29.27, 29.35, » 2.29, 2.63, » 6.01, 5.75.
 Ber. Procente: As 30.36.
 Gef. » » 31.00.

Die Nitrophenylarsinsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$, krystallisirt aus wässriger Lösung sehr leicht in dünnen Blättchen des rhombischen Systems und lässt sich dadurch leicht von der Phenylarsinsäure unterscheiden, welche in feinen Nadeln krystallisirt, die dem monoklinen System angehören. Die Säure schmilzt nicht beim Erwärmen; im Reagenrohr erhitzt, spaltet sie erst Wasser ab und verpufft dann unter Hinterlassung von voluminöser Kohle. Sie ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, viel schwerer in kaltem; 100 Th. Wasser von 18° lösen nur 2 Th. Säure. Sie ist ferner löslich in Alkohol, wenig löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether und Petroläther.

Die wässrige Lösung der Nitrophenylarsinsäure giebt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, mit Bleiacetat einen weissen, mit Kupfersulfat einen blauen krystallinischen Niederschlag, der in der Wärme unlöslich ist. Diese Reaction tritt in der Kälte erst nach einiger Zeit, beim Erwärmen sofort ein. Die mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung zeigt folgende Reactionen:

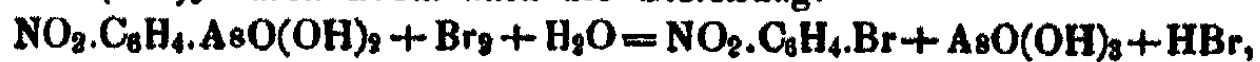
Sie giebt mit Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Bleinitrat, Nickelsulfat einen weissen Niederschlag, einen röthlichen mit Kobaltnitrat, einen blauen mit Kupfersulfat. Baryumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat scheiden erst beim Erwärmen Niederschläge aus. Mit molybdänsaurem Ammoniak tritt keine Reaction ein.

Ein Anhydrid der Nitrophenylarsinsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_2$ lässt sich nicht rein erhalten. Die Säure zeigt beim Erhitzen auf 140° keinen Gewichtsverlust, bei 180° spaltet sie einen Theil Wasser ab, etwas mehr bei 230°, wenige Grade höher tritt Zersetzung ein. Der Gewichtsverlust bei 230° betrug 6.18 pCt., während sich für 1 Mol. Wasser 7.28 pCt. berechnen.

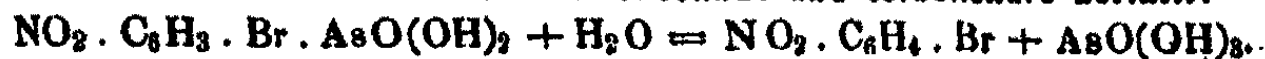
Die Stellung der Nitrogruppe zu dem Arsensäurerest ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt.

Erhitzt man die Säure mit Brom und Wasser, so erfolgt erst bei 200° Einwirkung. Es entsteht dabei neben anderen Substanzen eine aus Aether krystallisirende Verbindung von den Eigenschaften eines Nitrobrombenzols, die bei 40° schmilzt und danach Orthonitro-

brombenzol sein musste. Bildet sich diese Verbindung durch Ersatz von $\text{AsO}(\text{OH})_2$ durch Brom nach der Gleichung:



so würde die *o*-Nitrophenylarsinsäure vorliegen; es ist aber auch möglich, dass zuerst eine Bromnitrophenylarsinsäure entsteht und diese bei dem hohen Druck in Bromnitrobenzol und Arsensäure zerfällt:



Der Versuch lieferte also kein eindeutiges Resultat.

Salze der Nitrophenylarsinsäure.

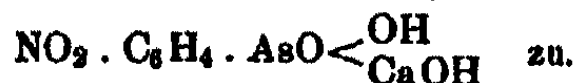
Alkalisalze der Nitrophenylarsinsäure lassen sich nicht im kry-
stallisierten Zustande erhalten. Versetzt man 1 Mol. der Säure mit
2 Mol. Ammoniak und dampft ein, so entweicht die Hälfte des
Ammoniaks und es hinterbleibt das saure Salz.

Nitrophenylarsinsaures Calcium, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$
wird erhalten, indem man Calciumcarbonat mit der wässrigen Nitro-
phenylarsinsäure behandelt, filtrirt und zum Sieden erhitzt. Es scheidet
sich dann in äusserst feinen, stark glänzenden Blättchen aus, die bei
110° getrocknet auf obige Formel stimmten.

Analyse: Ber. Procente: Ca 13.20.

Gef. » » 12.99.

Das Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich und scheidet sich in der
Hitze wie beschrieben aus. Da es beim Erhitzen für sich das 1 Mol.
Wasser nicht verliert, so kommt ihm vielleicht die Constitution



Nitrophenylarsinsaures Baryum. Das saure Salz
 $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix})_2 \text{Ba}$ entsteht durch Auflösen von Nitrophenyl-
arsinsäure in überschüssigem Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure,
Filtriren und Eindampfen. Es scheidet sich dabei in krystallinischen
Krusten aus.

Analyse: Ber. Procente: Ba 21.78.

Gef. » » 21.89.

Nitrophenylarsinsaures Kupfer, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$.
Das Salz scheidet sich in reichlicher Menge als krystallinischer Nieder-
schlag aus, wenn man ein Gemisch der Lösungen der Nitrosäure und
Kupfersulfat zum Sieden erhitzt.

Analyse: Ber. Procente: Cu 19.32.

Gef. » » 18.70, 19.32.

Das wasserfreie Salz würde 20.45 pCt. Kupfer verlangen.
Da das Salz beim Erhitzen kein Wasser abgibt, so hat es wahr-
scheinlich eine ähnliche Zusammensetzung wie das Calciumsalz:



Versetzt man das neutrale Ammoniumsalz der Nitrophenylarsinsäure mit Kupfersulfat, so entsteht ein Niederschlag, der 1—2 pCt. Kupfer mehr enthält wie das neutrale wasserfreie Salz.

Nitrophenylarsinsaures Silber, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OAg})_2$ fällt beim Versetzen des neutralen Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als weisses amorphes Pulver, das beim Erhitzen sehr leicht verpufft und in wässrigem Ammoniak sowie in Salpetersäure leicht löslich ist.

Analyse: Ber. Procente: Ag 46.85.

Gef. „ „ 46.54.

Eine Reduction der Nitrophenylarsinsäure zur Amidoverbindung gelang nicht; mit Zinn und Salzsäure gab die Säure eine dunkel gefärbte amorphe zinnhaltige Masse, aus der kein einheitlicher Körper isolirt werden konnte. Die Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure lieferte nur einmal eine geringe Menge von Krystallen, deren Chlorgehalt einem Zinndoppelsalz $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2, \text{HCl}, \text{SnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ entsprach.

Durch phosphorige Säure wird dagegen leicht und fast quantitativ die Nitroverbindung des Arsenobenzols erhalten.

Dinitroarsenobenzol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} : \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

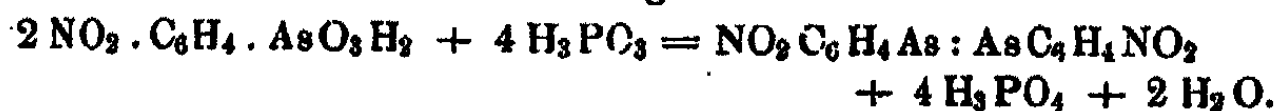
Diese Verbindung scheidet sich als gelber Niederschlag aus, wenn man eine wässrige Lösung von Nitrophenylarsinsäure mit phosphoriger Säure eine Zeit lang kocht. Die Reaction verläuft jedoch so nicht quantitativ und wird deshalb zweckmässiger im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt. 10 g Nitrophenylarsinsäure wurden mit Wasser und 40 g krystallisirter phosphoriger Säure 12 Stunden lang auf 115° erhitzt, der abgeschiedene gelbe Körper abfiltrirt, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Phosphorsäurereaction gewaschen und der Rückstand auf Thontellern oder auf Papier getrocknet.

Die so erhaltene Verbindung ist das reine Dinitroarsenobenzol.

Analyse: Ber. Procente: C 36.55, H 2.01, N 7.10.

Gef. „ „ 35.54, 35.79, „ 2.00, 2.31, „ 7.14.

Es entsteht nach der Gleichung:



Aus je 10 g Säure wurden 6.5 g des Dinitroarsenobenzols oder 80 pCt. der Theorie erhalten.

Das Dinitroarsenobenzol ist ein gelbes schweres Pulver, das in fast allen Lösungsmitteln, wie z. B. Chloroform, Aether, Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Phenol u. s. w. völlig unlöslich ist. Beim Erhitzen verpufft es ohne vorher zu schmelzen und hinterlässt dabei eine sehr voluminöse Kohle. Oxydationsmittel, wie z. B. Salpetersäure, führen es in Nitrophenylarsinsäure über, mit Chlor, Brom, Schwefel verbindet es sich direct.

Nitrophenylchlorarsin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsCl}_2$

Suspendirt man das Dinitroarsenobenzol in Chloroform und leitet Chlor ein, so wird dieses unter lebhafter Erwärmung aufgenommen, indem das Dinitroarsenobenzol völlig verschwindet. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich Nitrophenyltetrachlorarsin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsCl}_4$ in langen Nadeln aus, die an der Luft durch Feuchtigkeitsanziehung rasch in Nitrophenylarsinsäure übergehen. Das Dichlorarsin wird erhalten, indem man die Lösung des Tetrachlorids mit überschüssigem Dinitroarsenobenzol behandelt und filtrirt:



Nach dem Abdestilliren des Chloroforms aus dem Wasserbade bleibt das Chlorarsin als ölige Masse zurück, die im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich in kleinen weissen Krystallen aus.

Analyse: Ber. Procente: Cl 26.49.

Gef. » » 26.04.

Das Nitrophenylchlorarsin schmilzt bei 46—47° und wird von Wasser nicht verändert.

Nitrophenylbromarsin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsBr}_2$

Brom wird von Dinitroarsenobenzol unter schwacher Erwärmung aufgenommen. Zur Darstellung der obigen Verbindung suspendirt man am besten das Nitroarsenobenzol in unter 50° siedendem Petroläther, giebt Brom zu, bis die Braunfärbung auch beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, dann noch etwas der Arsenoverbindung, um den Ueberschuss von Brom zu entfernen, filtrirt und verdunstet das Lösungsmittel im Vacuum. Das Nitrophenylbromarsin fällt so in kleinen weissen Krystallen aus.

Analyse: Ber. Procente: Br. 44.82.

Gef. » » 44.83.

Das Nitrophenylbromarsin ist in Petroleumäther schwer, in Chloroform leicht löslich und wird von Wasser nicht verändert.

Ein Nitrophenyljodarsin konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Nitrophenylarsinige Säure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}(\text{OH})_2$

Nitrophenylchlor- oder -bromarsin lösen sich glatt in Alkalien. Beim Einleiten von Kohlensäure oder besser vorsichtigem Zusatz von Salzsäure (unter Vermeidung von Erwärmung) scheidet sich die arsinige Säure in weissen Flocken aus. Die Analysen ergaben, dass in der That die Dihydroxylverbindung vorlag, während die Chlorarsine der Kohlenwasserstoffe stets nur Oxyde wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$, $\text{C}_7\text{H}_7\text{AsO}$ bilden.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}$.

Procente: C 33.80, H 1.88, N 6.57,

Gef. » » 31.06, » 2.44, » 6.84.

Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}(\text{OH})_2$

Procente: C 31.17, H 2.59, N 6.06

Gef. » » 31.06, » 2.44, » 6.84.

Durch den Eintritt der Nitrogruppe in das Phenyl ist augenscheinlich die Affinität des Arsens zum Hydroxyl gewachsen. Es stimmt dies mit der Thatsache überein, dass auch bei den Carboxylderivaten der Phenylarsenverbindungen eine benzarsinige Säure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}(\text{OH})_2$, von La Coste¹⁾ erhalten wurde.

Die nitrophenylarsinige Säure ist leicht löslich in Alkalien, schwer, aber doch merklich, in kohlensaurem Alkali, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Beim Erhitzen bräunt sie sich und verpufft später ohne zu schmelzen.

Nitrophenylarsendisulfid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsS}_2$

Wird Dinitroarsenobenzol in Wasser suspendirt mit Schwefelblumen gekocht, so addirt es glatt 4 Atome Schwefel. Man erhält die Mischung etwa eine Stunde im Sieden, versetzt mit Ammoniak, filtrirt und fällt mit Salzsäure. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: S 24.44.

Gef. » » 24.08.

Das Nitrophenylarsendisulfid bildet ein weisses Pulver, das wenig löslich in Alkohol und in Benzol, unlöslich in Aether, Chloroform und Wasser, leicht löslich in Ammoniak, sowie überhaupt in wässrigem Alkali ist. Es schmilzt gegen 30° und verpufft bei höherer Temperatur.

Nitrophenylarsensesquisulfid, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As})_2\text{S}_3$.

Es ist früher von Schulte²⁾ gezeigt, dass durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Phenylarsinsäure und Fällen mit Säuren ein schön krystallisirendes Phenylarsensesquisulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}_2\text{S}_3$, entsteht, also ein Derivat des noch nicht bekannten Arsendisulfids, AsS_2 . In ähnlicher Weise wird aus der Nitrophenylarsinsäure ein Nitrophenylarsensesquisulfid erhalten, nur dass hier Schwefelwasserstoff statt Schwefelammonium angewandt wird. Man löst zweckmässig 10 g Säure in 200 g warmem Wasser von $50-60^\circ$, lässt 12 Stunden stehen, erwärmt, leitet längere Zeit Schwefelwasserstoff ein und wiederholt diese Operation im Ganzen viermal. Die trübe Flüssigkeit wird alsdann mit Ammoniak versetzt, in welchem sich das Sulfid leicht löst und vom freien Schwefel abfiltrirt. Im Filtrat wird das Sulfid als gelber,

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 14.

²⁾ Diese Berichte 15, 1955.

flockiger Niederschlag gefällt, nach dem Trocknen in Benzol gelöst und mit 90 pCt. Alkohol ausgefällt. Man erhält es so in kleinen gelblichen Krystallen. Den in Lösung gebliebenen Rest kann man durch Zusatz von sehr wenig Wasser abscheiden.

Analyse: Ber. Proc.: C 29.39, H 1.64, N 5.71, As 30.61, S 19.59

Gef. » » 29.71, » 1.72, » 5.88, » 30.88, » 19.14, 19.37.

Das Nitrophenylarsenssesquisulfid schmilzt bei 119° , auch unter kochendem Wasser, und verpufft bei höherer Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser, Petroläther und Aether, leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; von Alkalien wird es leicht gelöst und aus den Lösungen durch Säuren unverändert gefällt. Durch Oxydationsmittel wird es leicht in Nitrophenylarsinsäure übergeführt.

Amidophenylarsensulfid, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsS}$.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine ammoniakalische Lösung der Nitrophenylarsinsäure wird nicht allein der Arsensäurerest in einen solchen des Schwefelarsens verwandelt, sondern auch zugleich die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt. 20 g der Säure wurden in ganz conc. Ammoniakflüssigkeit gelöst, ein kräftiger Strom Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das verdunstete Ammoniak durch frisches ersetzt und die ganze Operation nochmals wiederholt. Zuletzt wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und in der Kälte mit sehr verdünnter Salzsäure übersättigt. In der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit wird das Amidophenylarsensulfid durch Ammoniak als weisser, sehr voluminöser Niederschlag gefällt. Derselbe wurde mit Wasser wiederholt gewaschen und auf Thontellern getrocknet. 20 g Säure lieferten 11 g des Sulfids, also 69 pCt. der theoretischen Ausbeute. Da die Verbindung sich nicht umkrystallisiren lässt, gaben die Analysen keine sehr genauen Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: S 16.06,

Gef. » » 16.63, 16.13.

Das Amidophenylarsensulfid bildet sich wahrscheinlich in der Weise, dass durch Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Nitrophenylarsinsäure zuerst amidophenylsulfarsinsaures Ammonium, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsS}(\text{SNH}_4)_2$, entsteht und dieses durch Säure in Amidophenylarsensulfid, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Ammoniumsalz zerfällt.

Das Amidophenylarsensulfid bildet ein weisses Pulver, das bei 182° erweicht und bei 188° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Es löst sich in verdünnter Salzsäure leicht, in conc. Salzsäure schwer, indem das entstehende, salzsaure Salz, das einer Chlorbestimmung

nach, die Zusammensetzung $3 \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsS}$, 2HCl besitzt (ber. Proc. HCl 11.06, gef. Proc. 11.37) in Salzsäure schwer löslich ist. Durch Kochen mit Salzsäure wird Schwefelwasserstoff entwickelt, indem das Amidophenylarsenchlorür, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2$, entsteht, das sich jedoch nicht isoliren liess. Versetzt man die salzsaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt das in Wasser ganz unlösliche Sulfat, $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsS})_3$, H_2SO_4 als weisser, amorpher Niederschlag (ber. Proc. H_2SO_4 14.10, gef. Proc. 14.49). In Wasser, verdünntem Ammoniak und den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Amidophenylarsensulfid ganz unlöslich. Von verdünnten Alkalien wird es sehr schwer, von concentrirten sehr leicht gelöst.

Die so glatt verlaufende Nitrirung aromatischer Arsenverbindungen soll auch auf andere aromatische Arsensäuren ausgedehnt werden.

Rostock, im Januar 1894.

48. A. Michaelis und H. v. Gimborn: Ueber das Betaïn und Cholin des Triphenylphosphins ¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In der aliphatischen Reihe sind zwei Phosphorbetaïne bekannt, das von A. H. Meyer ²⁾ dargestellte Trimethylphosphorbetaïn, $(\text{CH}_3)_3\text{P} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, und das Hofmann'sche ³⁾ Triäthylphosphorbetaïn.

In der aromatischen Reihe kennt man ein von L. Czimatis und dem Einen von uns ⁴⁾ dargestelltes Trimethylphosphorbenzbetaïn, $(\text{CH}_3)_3\text{P} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, während ein Betaïn mit drei aromatischen Radicalen bis jetzt nicht erhalten worden ist. Nachdem durch v. Soden und den Einen von uns ⁵⁾ die grosse Reactionsfähigkeit des Triphenylphosphins (im Gegensatz zu dem ganz indifferenten Verhalten des Triphenylamins) festgestellt war, liess sich diese Lücke leicht ausfüllen, wie wir im Nachfolgenden zeigen werden.

¹⁾ Auszug aus einem Theil der Inauguraldissertation des Hrn. v. Gimborn: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Phosphine, Arsine, Stibine und über Triphenylphosphorbetaïn. Rostock 1891.

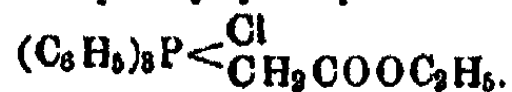
²⁾ Diese Berichte 4, 734.

³⁾ Jahresber. f. Chem. 1862, 333.

⁴⁾ Diese Berichte 15, 2018.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 229, 295.

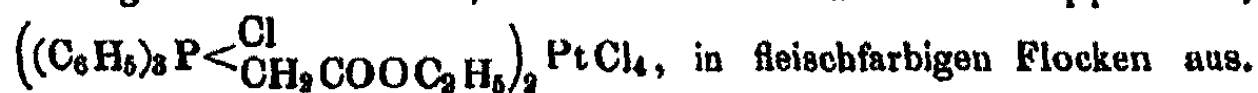
Salzsaurer Triphenylphosphorbetaïnäthylester,



Monochloressigsäure wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen auf Triphenylphosphin ein. Erhitzt man dagegen Monochloressigsäureäthylester eine Zeit lang mit Triphenylphosphin am besten im Wasserbade auf 70—75°, so vereinigen sich beide, indem eine feste krystallinische Masse entsteht. Dieselbe lässt sich leicht durch Auswaschen mit Aether von den überschüssigen Componenten befreien und erwies sich bei der Analyse als der reine salzsaurer Triphenylphosphorbetaïnäthylester:

Analyse: Ber. Procente: C 68.66, H 5.72, Cl 9.23.
Gef. » » 68.47, » 5.96, » 8.93.

Der Ester bildet ein krystallinisches Pulver, das bei 90° schmilzt und in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Wasser äusserst leicht löslich ist und aus diesen nicht krystallisirt. Versetzt man die wässrige Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz,



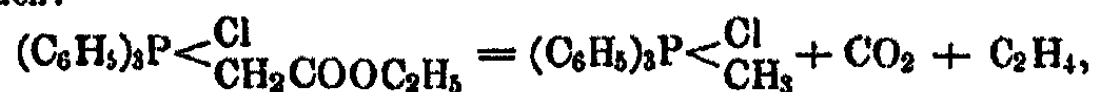
Es krystallirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 17.57.
Gef. » » 17.50.

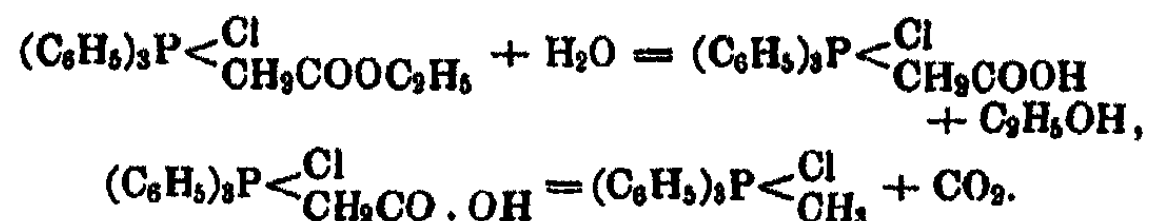
Erhitzt man den Phosphorbetaïnester über seinen Schmelzpunkt, so tritt bei 172° Zersetzung ein, indem sich braune, stechend riechende Dämpfe entwickeln und eine krystallinisch erstarrende Masse hinterbleibt, die sich als Triphenylphosphin erwies. Die Verbindung zerfällt also bei höherer Temperatur in ihre Componenten. Erwärmt man dagegen den Ester im Luftbad längere Zeit auf 90—100°, so erleidet er eine ganz andere Zersetzung, indem er anfangs klebrig wird, dann aber in eine unansehnlich graue Masse von viel höherem Schmelzpunkt übergeht. Zur genauen Untersuchung wurde der Ester bis zum constanten Gewicht (etwa 24 Stunden lang) im Luftbad auf 100° erwärmt. Der Rückstand war nun fest, zeigte den Schmelzpunkt 210—212° und erwies sich seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach als identisch mit dem von Michaelis und v. Soden auf anderem Wege dargestellten Triphenylmethylphosphoniumchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3\text{Cl}$. Das Platindoppelsalz zeigte den richtigen Schmelzpunkt 234° und den entsprechenden Platin- und Chlorgehalt:

Analyse: Ber. Procente: Pt 20.20, Cl 11.86.
Gef. » » 20.18, » 11.14.

Der Verlauf der Reaction kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:



oder, was wahrscheinlicher, wenn man die Luftfeuchtigkeit mitwirkend denkt:



Diesen Gleichungen entspricht auch die Gewichtsabnahme des Esters:

Ber. Gewichtsabnahme: 18.72.
Gef. " " 18.98.

Der bromwasserstoffsäure Triphenylphosphorbetaïne-ester, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, lässt sich erhalten, indem man zu der ganz concentrirten wässrigen Lösung des Chlorides eine concentrirte Lösung von Bromkalium hinzufügt, wobei sich das Bromid nach und nach krystallinisch ausscheidet. Der Ester wird durch Waschen mit wenig Wasser gereinigt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: Br 18.64.
Gef. " " 18.45.

Er schmilzt bei 147°. Der entsprechende jodwasserstoffsäure Ester, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \begin{array}{c} \text{J} \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, wird in ganz derselben Weise unter Anwendung von Jodkalium erhalten. Er scheidet sich anfangs ölig aus, erstarrt aber rasch krystallinisch.

Analyse: Ber. Procente: J 26.68.
Gef. " " 26.60.

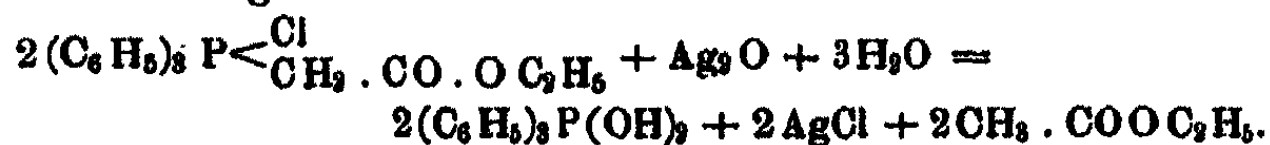
Die Verbindung schmilzt bei 165—166° und färbt sich an der Luft leicht gelb.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zunächst die wässrige Lösung des salzsäuren Triphenylphosphorbetaïneesters mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd erwärmt, wobei deutlich der Geruch nach Essigester auftrat, vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat verdampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung von etwas gelöstem Silberoxyd mit Alkohol aufgenommen, das Filtrat verdunstet und der ölige Rückstand in viel heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich eine reichliche Menge glänzender Nadeln aus, welche ihrer Zusammensetzung, ihrem Schmelzpunkt (152—153°) und ihren sonstigen Eigenschaften nach aus Triphenylphosphinhydroxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{OH})_2$, bestanden.

Analyse: Ber. Procente: C 72.98, H 5.74.
Gef. " " 72.75, " 5.81.

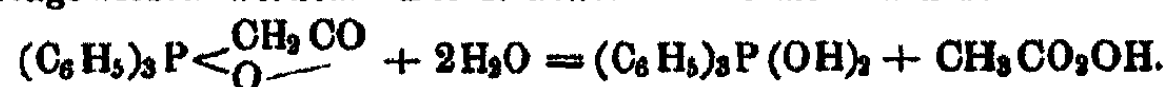
Durch Silberoxyd und Wasser entsteht also nicht das erwartete Betaïn, sondern es erfolgt eine Zersetzung des Betaïneesters entsprechend der Gleichung:



Die gleiche Zersetzung erfolgt (auch ohne Erwärmung) durch Barytwasser. In ganz anderer Weise wirkt jedoch conc. Natronlauge oder Sodalösung. Setzt man diese zu einer Lösung des Phosphor-betaïneesters, so entsteht sofort eine milchig-weiße Trübung, die nach längerem Stehen verschwindet, indem sich eine gelbliche harzartige Substanz abscheidet, welche allmählich unter Wasser zu einer festen pulverigen Masse erstarrt. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus heissem Aether umkrystallisiert. Sie erwies sich als das gesuchte Triphenylphosphorbetaïn.

Analyse: Ber. Procente: C 75.00, H 5.31.
Gef. » » 75.27, » 5.64.

Das Triphenylphosphorbetaïn, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \text{CO} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, krystallisiert aus Aether in kleinen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen, die bei 124—126° schmelzen und in Wasser unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Eisessig sehr leicht, in Aether mässig leicht löslich sind. Erhitzt man das Betaïn längere Zeit mit Wasser, so wird es ölig und geht allmählich, wenn genügend Wasser vorhanden war, vollständig in Lösung. Aus dieser scheiden sich beim Erkalten zahlreiche Krystalle aus, die sich als das schon oben erwähnte Triphenylphosphinhydroxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{OH})_2$ ergaben. Daneben konnte Essigsäure nachgewiesen werden. Die Reaction verlief also nach der Gleichung:



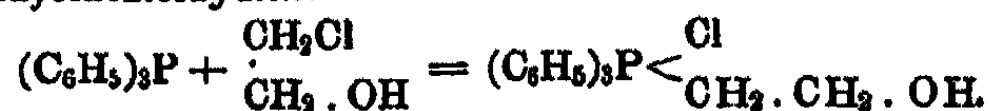
Das Betaïn zeigt stark basische Eigenschaften, löst sich daher in verdünnten Mineralsäuren leicht auf und wird aus dieser Lösung durch Alkali wieder gefällt. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der aus verdünnter Lösung in langen, goldgelben Nadeln krystallisiert. Derselbe hat die Zusammensetzung $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix} \right]_2 \text{PtCl}_4$.

Analyse: Ber. Procente: Pt 18.49, Cl 20.30.
Gef. » » 18.56, » 20.01.

Salzsaures Triphenylphosphorcholin

(Triphenyloxäthylphosphoniumchlorid) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{CH}_2 \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$.

Diese Verbindung entsteht durch Addition von Triphenylphosphin zu Aethylenchlorhydrin:



Die Vereinigung der Componenten wird durch längeres Erhitzen molecularer Mengen derselben auf dem Wasserbade bewirkt und erfolgt nicht so leicht wie die des Phosphins mit Monochloressigester. Man erhitzt so lange, bis eine Probe, auf ein Uhrglas gebracht, nicht krystallinisch erstarrt, sondern ein durchsichtiges harzartiges Aussehen annimmt und in kurzer Zeit fest wird. Man giesst am besten die noch flüssige heisse Masse in einen Mörser, zerreibt sie in diesem und löst in Alkohol. Auf Zusatz von Aether scheidet sich dann das salzsaure Triphenylphosphorcholin aus und wird durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation in weissen glänzenden Krystallnadeln erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 70.07, H 5.88, Cl 10.86

Gef. » » 69.96, » 6.04, » 10.83.

Das salzsaure Triphenylphosphorcholin schmilzt bei 129—130° und ist in Aether nicht, in Alkohol und in Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisirt aus diesen in durchsichtigen tafelförmigen Krystallen, jedoch nur aus ganz concentrirter Lösung. Setzt man zu der wässerigen Lösung Platinchlorid, so entsteht ein gelber Niederschlag des Platindoppelsalzes,



das aus verdünntem Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: Pt 19.02.

Gef. » » 19.13.

Der Salz schmilzt unter Zersetzung bei 222—224°. Behandelt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Silberoxyd und verdampft das Filtrat, so hinterbleibt das freie Triphenylphosphorcholin als langsam krystallisirender Syrup, der stark alkalisch reagirt und Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Bromwasserstoffsäures Triphenylphosphorcholin,



Versetzt man die eben beschriebene Lösung des freien Cholins mit Bromwasserstoffsäure oder einfacher die concentrirte wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Bromkalium, so scheidet sich das Bromid allmählich krystallinisch aus.

Analyse: Ber. Procente: Br 20.67.

Gef. » » 20.58.

Das Salz bildet gelblich-weiße Kryställchen, die bei 114° schmelzen.

Jodwasserstoffsäures Triphenylphosphorcholin,



Versetzt man eine Lösung des salzsauren Salzes mit einer concentrirten Jodkaliumlösung, so beobachtet man momentan eine Aus-

scheidung öliger Tröpfchen, die bald krystallinisch erstarren und nach dem Abwaschen mit wenig Wasser und Trocknen im Vacuum-Exsiccator das reine jodwasserstoffsäure Triphenylphosphorcholin darstellen.

Analyse: Ber. Procente: J 29.26.

Gef. » » 29.18.

Das Salz schmilzt bei 185—186°.

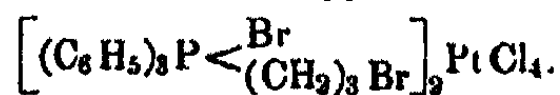
Wir fügen noch hinzu, dass sich auch das Trimethylenbromid leicht mit dem Triphenylphosphin vereinigt. Man erwärmt am besten ein Gemisch beider Componenten bei Ueberschuss von Trimethylenbromid im Reagensglas so lange, bis eine Trübung entsteht, und entfernt dann die Flamme, worauf bald die Reaction unter Aufwallen stattfindet. Die nach beendeter Einwirkung erstarrte Masse wird in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Die Analyse führt zu der

Formel $(C_6H_5)_3P \begin{smallmatrix} Br \\ < \\ CH_2CH_2CH_2Br \end{smallmatrix}$.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.48.

Gef. » » 34.39, 34.10.

Das Bromid bildet gefällt weisse Nadelchen, die bei 226—228° schmelzen und leicht in Wasser, sowie in Alkohol löslich sind. Es krystallisirt aus diesen in langen, durchsichtigen Krystallnadeln. Versetzt man die wässrige Lösung mit Platinchlorid, so erhält man einen flockigen Niederschlag des Platindoppelsalzes



Analyse: Ber. Procente: Pt 15.35.

Gef. » » 15.26.

Das Salz lässt sich nicht umkrystallisiren und ist leicht zersetzlich.

Rostock. Januar 1894.

49. Wilhelm Traube: Ueber Harnstoffderivate des Diacetonamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

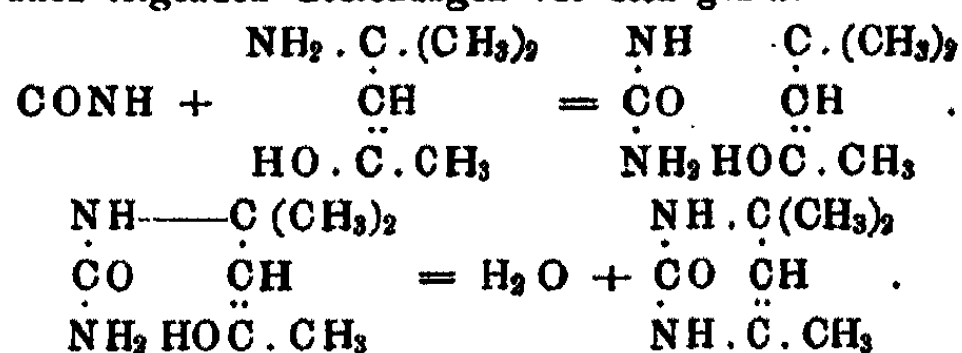
Diacetonamin verbindet sich mit Phenylsenföl unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu dem Diacetonphenylthioharnstoff, $C_6H_5.HNCSNH.C(CH_3)_2CH_2COCH_3$. Dieser spaltet leicht ein Molekül Wasser ab und geht in eine neue Verbindung über, welche zunächst als Anhydro-Diacetonphenylthioharnstoff bezeichnet werden soll.

Lässt man Kaliumcyanat- oder Rhodanat unter den weiterhin beschriebenen Bedingungen auf Diacetonaminsalze einwirken, so bleibt die Reaction bei der Bildung der Harnstoffe nicht stehen, sondern man erhält sogleich die um ein Molekül Wasser ärmeren Anhydroverbindungen.

Die Constitution der letzteren soll durch weitere Versuche aufgeklärt werden.

Wahrscheinlich enthalten die Verbindungen einen sechsgliedrigen Ring, welcher aus den Diacetoncarbamiden durch Wasserabspaltung in ähnlicher Weise entstehen kann, wie sich Derivate des Glyoxalins nach den Untersuchungen von Wohl und Marckwald¹⁾ aus den Acetalylharnstoffen und -Thioharnstoffen, und nach Gabriel²⁾ aus dem rhodanwasserstoffsäuren Amidoaceton bilden.

Die Reaction zwischen Diacetonamin und Cyansäure würde dann, unter der Annahme, dass das Amidoketon in seiner tautomeren Form reagiert, nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:



Bei den schwefelhaltigen Verbindungen kann die Condensation auch in anderer Weise verlaufen, falls die intermediär gebildeten Thioharnstoffe als Hydrosulfürverbindungen reagieren. Es können dann entweder mercaptanartige Körper entstehen, oder es könnte, indem die Hydrosulfürgruppe statt der Amid- resp. Imidgruppe bei der Wasserabspaltung in Reaction tritt, ein schwefelhaltiger Ring gebildet werden.

Die einzelnen Verbindungen wurden auf folgende Weise erhalten.

Anhydro-Diacetoncarbamid.

Erhitzt man nicht zu verdünnte wässrige Lösungen äquivalenter Mengen von neutralem Diacetonaminoxalat und Kaliumcyanat zum Sieden, so trübt sich die Flüssigkeit bald durch Ausscheidung eines Oeles, welches bei weiterem Sieden allmählich zu Krystallen erstarrt. Man dampft nun noch etwas weiter — jedoch nicht zu stark — ein, kühlt rasch ab und trennt die ausgeschiedenen Krystalle von der Flüssigkeit.

Die Krystalle sind fast reiner Anhydro-Diacetonharnstoff. Durch Ausschütteln des Filtrates mit Aether erhält man noch mehr von dem Körper.

¹⁾ Diese Berichte 22, 568 und 1353 und 25, 2354.

²⁾ Diese Berichte 26, 2203.

Im Ganzen kann man aus 100 g des Diacetonaminsalzes ca. 50 g der neuen Verbindung gewinnen.

Dieselbe wird von Wasser in der Kälte wenig, in der Hitze viel reichlicher gelöst.

Dasselbe Verhalten zeigt sie gegen Benzol.

In Alkohol, Aether und Chloroform ist sie ziemlich leicht löslich.

Aus heissem Wasser oder Benzol krystallisirt sie in glänzenden Rhomboëdern, deren Schmelzpunkt bei 194° liegt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}N_2O$.

Procente: C 60.00, H 8.57, N 20.00.

Gef. » » 59.64, » 8.50, » 20.20, 20.10.

Anhydro-Diacetonsulfocarbamid.

Zur Darstellung des Anhydro-Diacetonthioharnstoffes erhitzt man ein fein gepulvertes Gemisch äquivalenter Mengen von Rhodankalium und saurem oxalsaurem Diacetonamin einige Stunden auf ungefähr 130° .

Das gebildete Product wird mit Wasser ausgezogen und unter Zusatz von Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so die gesuchte Verbindung in farblosen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}N_2S$.

Procente: C 53.84, H 7.69, N 17.94, S 20.51.

Gef. » » 53.96, » 7.88, » 17.89, » 20.36.

Bessere Ausbeuten an dem Körper ergibt folgendes Verfahren.

Man vermischt siedende alkoholische Auflösungen äquimolecularer Mengen von Diacetonamindioxalat und Kaliumrhodanat, filtrirt von dem ausgefällten sauren oxalsauren Kalium ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein.

Es hinterbleibt ein nicht krystallisirender Syrup, der bei allmählich bis auf ca. 130° gesteigertem Erhitzen unter Bildung des Anhydrokörpers völlig erstarrt.

Der Körper ist in Wasser so gut wie unlöslich; er löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Aether. Er schmilzt bei 249° , bräunt sich jedoch schon vorher.

Diacetonphenylthioharnstoff.

Wie schon erwähnt, verbindet sich Diacetonamin direct mit Phenylsenföhl.

Ein Gemisch beider Körper erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei des Diacetonphenylthioharnstoffes.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man den Körper in glänzenden Blättchen, welche unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln erscheinen. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 144° .

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}N_2SO$.

Procente: N 11.20, S 12.80.

Gef. » » 11.46, » 12.92.

Der Harnstoff ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. In Benzol und Aether löst er ziemlich schwierig, leicht dagegen in Alkohol.

Versetzt man eine siedendheisse, wässrige Lösung des Körpers mit einer auch nur geringen Menge Salzsäure, so fällt unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit die in Wasser ganz unlösliche, schon erwähnte Anhydroverbindung als farbloser Niederschlag aus.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper in sechsseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 191–192°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}N_2S$.

Procente: C 67.24, H 6.89, N 12.06.

Gef. » » 67.35, » 7.04, » 11.97.

Die Verbindung ist ebenso wie der Anhydro-Diacetonthioharnstoff in Alkalien nicht löslich, was gegen das Vorhandensein einer Hydro-sulfürgruppe in den Verbindungen zu sprechen scheint.

50. Oscar Piloty: Quantitative Analysen durch Elektrolyse.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Die Methoden zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse, welche von A. Classen ausgearbeitet und empfohlen worden sind, erfuhren von verschiedenen Seiten eine abfällige Kritik. Dieser Umstand kann Zweifel darüber aufkommen lassen, ob dieselben für die Praxis und ganz besonders auch für Unterrichtszwecke brauchbar sind. In aller-letzter Zeit haben sich Stimmen, wie die der HHrn. H. Nissensohn und C. Rüst (Zeitschr. f. analyt. Chem. 22) und des Hrn. Freudenberg (Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 97) zu Gunsten der Angaben A. Classen's erhoben.

Um mir ein eigenes Urtheil über diese Angelegenheit zu bilden, habe ich mich an Hrn. Classen selbst gewandt und in dessen Laboratorium die lebenswürdigste Aufnahme und bereitwilligste Hülfe gefunden, wofür ich Hrn. Classen an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Die im Folgenden verzeichneten Zahlen sind meine analytischen Resultate, welche ich zum allergrössten Theil nach dem Verfahren A. Classen's, zum Theil nach von ihm empfohlenen oder verbesserten Methoden Anderer enthielt.

Ich theile diese Resultate in der Absicht und Hoffnung mit, etwa noch bestehende Zweifel zerstreuen zu helfen und denen einen Dienst zu thun, welche ein klares Urtheil in dieser Frage sich zu bilden wünschen.

Be- stimmung resp. Trennung	Menge der angewandten Sub- stanz und des niedergeschlagenen Metalls	Mein Resultat pCt.	Auf andere Weise erhaltenes Resultat pCt.	Dauer der Analyse
Cu	Kupfersulfat			
	0.9072 gaben 0.2305 g Cu	25.40	25.39	1 1/4 Stunde.
	0.968 » 0.246 » »	25.40	»	» »
	1.1321 » 0.2375 » »	25.39	»	1 3/4 »
	1.1975 » 0.303 » »	25.31	»	1 1/2 »
	1.0404 » 0.2644 » »	25.41	»	» »
Fe	Eisenoxydkaliumoxalat			
	1.2432 gaben 0.1405 g Fe	11.30	11.39	ca. 2 Stunden.
	1.076 » 0.1222 » »	11.35	»	»
	1.3997 » 0.1592 » »	11.37	»	»
	1.1632 » 0.1325 » »	11.39	»	»
	1.1855 » 0.1345 » »	11.35	»	»
Ni	Nickelammoniumsulfat			
	1.3868 gaben 0.202 g Ni	15.11	15.15	ca. 2 Stunden.
	1.1251 » 0.1709 » »	15.19	»	»
Pb	Bleinitrat			
	1.1382 gaben 0.8135 g Pb O ₂	71.47	71.47 ¹⁾	} 3—4 Stunden oder über Nacht.
	1.4817 » 1.0707 » »	72.26	72.24	
	1.1481 » 0.8305 » »	72.33	»	
	0.9587 » 0.6940 » »	72.39	»	
Hg	Quecksilberchlorid			
	0.64 gaben 0.472 g Hg	73.75	73.85	
	0.6295 » 0.4634 » »	73.61	»	
Ag	Silbernitrat			
	0.4624 gaben 0.3928 g Ag	63.32	63.53	während der Nacht.
Cd	Cadmiumoxalat			
	0.3345 gaben 0.1493 g Cd	44.63		50—60 Minuten.
	0.3068 » 0.1371 » »	44.69		
	0.3077 » 0.1372 » »	44.59		
	0.2699 » 0.1204 » »	44.6		
Zn	Zinkammoniumsulfat			
	0.5408 gaben 0.0912 g Zn	16.86	16.59	
	1.0273 » 0.1695 » »	16.5	»	
Sn	Zinnammoniumchlorid			
	0.7119 gaben 0.2326 g Sn	32.67	32.54	während der Nacht oder 4 Stunden.
	1.0182 » 0.3313 » »	32.54		

¹⁾ PbNO₃ war nicht ganz trocken.

Be- stimmung resp. Trennung	Menge der angewandten Sub- stanz und des niedergeschlagenen Metalls	Mein Resultat pCt.	Auf andere Weise erhaltenes Resultat pCt.	Dauer der Analyse
Sb	Antimontrisulfid (verschiedene Präparate G _I G _{II} R _I) G _I 0.3059 gaben 0.222 g Sb G _{II} 0.574 » 0.4177 » » » 0.4996 » 0.364 » » » 0.4257 » 0.3084 » » » 0.419 » 0.3045 » » R _I 0.3985 » 0.2898 » » » 0.497 » 0.3618 » » » 0.7231 » 0.5231 » » G _I 0.7485 » 0.5452 » » Antimontrioxyd 0.7794 gaben 0.6519 » »	72.57 72.77 72.85 72.45 72.67 72.72 72.8 72.34 72.83 83.61	— 72.58 83.54	während der Nacht oder ca. 3 Stunden.
Cu von Fe	Kupfersulfat neben je ca. 0.5 g Eisensalz 1.0953 gaben 0.2775 g Cu	25.33	25.39	ca. 2 1/2 Stundo.
Cu von Fe, Ni, Co	Kupfersulfat neben ca. 0.5 g Eisen-, Nickel- und Cobaltsalz 1.0238 gaben 0.2633 g Cu 1.0922 » 0.2799 » » 0.4973 » 0.1279 » » 0.7853 » 0.2024 » »	25.71 25.63 25.72 25.77	» » » »	ca. 3 Stunden.
Fe von Cr	Eisenammoniumsulfat neben 0.5 g Chromalaun 0.5845 gaben 0.0834 g Fe	14.27	14.28	
Fe von Al	Eisenammoniumsulfat neben 0.5 g Alaun 0.4961 gaben 0.0721 g Fe	14.53	»	ca. 4 Stunden.
Ni von Cr	Nickelammoniumsulfat neben Cr-Alaun 0.6684 gaben 0.1032 g Ni	15.44	15.15	
Pb von Cu	Bleinitrat neben Kupfervitriol 0.607 gaben 0.4396 g PbO ₂ 0.7262 » 0.528 » » 0.7238 » 0.5247 » »	72.42 72.7 72.49	72.24 » »	ca. 5 Stunden.
Sb von Sn	Antimontrisulfid G _{II} neben ca. 0.5 g Sn-Salz 0.5442 gaben 0.3957 g Sb 0.5845 » 0.4257 » » 0.642 » 0.4667 » » 0.4537 » 0.3304 » » 0.2972 » 0.2162 » »	72.71 72.83 72.6 72.82 72.74	—	während der Nacht.
Sb von As	Antimontrisulfid neben ca. 0.5 g arsensaurem Natrium (G _{II}) 0.7997 gaben 0.5826 g Sb 0.7642 » 0.5568 » » 0.7969 » 0.5793 » »	72.85 72.86 72.69	—	während der Nacht.

51. C. Liebermann: Zur Bildung von Allosäuren und über Allofurfuraacrylsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem habe ich nachgewiesen¹⁾, dass beim Schmelzen der Benzalmalonsäure neben Zimmtsäure auch Allozimmtsäure, die letztere allerdings nur im Betrage von etwa $\frac{1}{17}$ bis $\frac{1}{20}$ der ersteren, entsteht. Die weiteren Versuche mussten auf eine Vermehrung der Ausbeute an Allozimmtsäure gerichtet sein, die theils von einer Erniedrigung der Temperatur während des Kohlensäureabspaltungsprocesses, theils davon erwartet werden konnte, dass es solche Benzalmalonsäurederivate herzustellen gelingen möchte, bei denen gerade das früher lockere Carboxyl das fester gebundene wäre.

Wenn auch dies Ziel bei der Benzalmalonsäure bisher nicht erreicht worden ist, so mögen doch einige der diesbezüglichen Versuche hier kurz Erwähnung finden, weil einer derselben bei seiner Anwendung auf die Furfuralmalonsäure zu dem gewünschten Resultat führte, und auch die übrigen in anderen Fällen vielleicht noch mit Erfolg Verwendung finden können.

Unter verschiedenen Bedingungen gelingt es, aus der Benzalmalonsäure schon bei relativ niedriger Temperatur Kohlensäure abzuspalten. Nach Auflösen der Säure in $1\frac{1}{2}$ —2 Molekül Anilin tritt Kohlensäureabspaltung bereits bei 120—130° ein und ist für kleinere Mengen (etwa 5 g) in wenigen Minuten beendigt. Die erhaltenen Producte sind complicirter und nicht sehr erfreulicher Art, Allozimmtsäure konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden.

Da dieser Misserfolg vermuthlich der zu grossen Reactionsfähigkeit des Anilins als primärer Base zugeschrieben werden musste, so wurde die Einwirkung des Chinolins versucht. Auch hier verläuft die Kohlensäureentwicklung bei erniedrigter Temperatur. Je 5 g Benzalmalonsäure, die mit $4\frac{1}{2}$ g Chinolin 10 Minuten von 130—170° steigend erhitzt wurden, entwickelten dabei nahezu 1 Molekül Kohlensäure. Die aus dem Reactionsproduct leicht gewinnbare Säure erwies sich als fast reine Zimmtsäure, die nur Spuren von Allosäure erhielt.

Trocknes benzalmalonsaures Ammon gab kein Resultat; ebenso wenig wiederholtes Abdampfen von Benzalmalonsäure mit wässrigem Ammoniak, wobei die Benzalmalonsäure hauptsächlich nach der Richtung in Benzaldehyd zerfällt. Saures benzalmalonsaures Silber und die daraus erhältlichen Benzalmalonestersäuren sind noch nicht genügend durchgeprüft. Mit Uransalzen konnte wenigstens im Lichte der winterlichen Sonne eine Kohlensäureabspaltung in Alkalicarbonatlösungen der Benzalmalonsäure auch nach Monaten nicht erzielt werden, vielmehr blieben die Lösungen unverändert.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1571.

Dagegen erfolgt sehr lebhaft Kohlensäureabspaltung, wenn man Benzalmonsäure (je 5–10 g) mit ungefähr ihrem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid auf dem Sandbade kocht. Die Reaction ist in 3–4 Minuten beendet. Nach dem Verjagen des Anhydrids und der Essigsäure auf dem Wasserbade hinterbleibt eine in kohlensaurem Natron unlösliche Krystallmasse, die aus Alkohol sehr schön krystallisirt und bei 132–133° schmilzt. Sie erwies sich ihren Eigenschaften nach, sowie durch die Analyse:

Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$.

Procente: C 77.69, H 5.08.

Gef. „ „ 77.19, 77.01, „ 5.26, 5.13,

und durch ihre Spaltung in Zimmtsäure beim Kochen mit Alkalien als Zimmtsäureanhydrid, das so in sehr guter Ausbeute erhalten wird¹⁾. Um zu erfahren, ob sich hierbei gleichzeitig das Anhydrid der Allozimmtsäure bilde, wurden 35 g Benzalmonsäure in Antheilen von je 5 g mit je 4 g Essigsäureanhydrid 4 Minuten aufgekocht. Das gesammte Reactionsproduct wurde darauf, um die Anhydride zu spalten, mit überschüssiger verdünnter Natronlauge kurze Zeit gekocht, bis sich Alles klar löste; dann wurden die Säuren ausgefällt, mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung zur Entfernung der Essigsäure mehrfach mit Wasser geschüttelt. Die beim Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Säuren wurden in der für die Trennung von Zimmt- und Allozimmtsäure früher angegebenen Weise behandelt. Hierbei wurde neben der Zimmtsäure auch Allozimmtsäure erhalten. Da die Ausbeute an Allosäure auch hier nur etwa 5 pCt. der Zimmtsäure betrug, so giebt der Process zwar gleich gute Resultate wie das directe Erhitzen der Benzalmonsäure, gewährt aber vor diesem keine besonderen Vortheile.

Die vorstehenden Versuche waren zum Theil gleichzeitig auf andere Alkylidenmalonsäuren (Cinnamyliden-, Anisal-, Furfuralmalonsäure) ausgedehnt worden. Als so das Essigsäureanhydridverfahren auf Furfuralmalonsäure angewendet wurde, ergab sich auch hier eine ohne tiefgreifende Zerstörung erfolgende Kohlensäureabspaltung. Dies erschien um so willkommener, als die Furfuralmalonsäure, entgegen den Angaben von Marckwald²⁾, nach denen sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, „fast glatt in Kohlensäure und Furfuracrylsäure“ zerfallen soll, sich auch bei vorsichtigem Schmelzen sofort tief schwarz

¹⁾ Bei dem für die Darstellung von Zimmtsäureanhydrid aus Zimmtsäure und Essigsäureanhydrid früher von mir empfohlenen Verfahren ist daher ein Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr unnöthig; man erhält das Anhydrid ganz glatt schon bei 5–10 Minuten langem Kochen im offenen Kölbchen.

²⁾ Diese Berichte 21, 1081.

färbt, und dann nur eine äusserst mangelhafte¹⁾ Ausbeute an Furfuracrylsäure liefert.

Zur Darstellung grösserer Mengen Furfuralmalonsäure ist der Weg über den Furfuralmalonsäureester, auf dem Marckwald die Säure zuerst erhalten hat, nicht recht geeignet. Es wurde daher versucht, sie entsprechend den Angaben von Claisen und Crismer für die Darstellung von Benzalmalonsäure zu gewinnen. Dieser Weg ergab sehr gute Resultate, und gestattet, die Furfuralmalonsäure schnell und in beliebiger Menge rein zu gewinnen. Man erwärmt eine Mischung gleicher Gewichtsmengen Furfurol, Malonsäure und Eisessig, die sich in einem geräumigen Kolben befindet, 9—10 Stunden auf dem schwach siedenden Wasserbad. Stärkere Erwärmung ist zu vermeiden. Der Kolbeninhalt wird dabei allerdings sehr dunkel bis schwarz. Beim Erkalten über Nacht wird eine grosse Menge eines schwarzen grobkrySTALLINISCHEN Rohproducts abgeschieden, das an der Pumpe trockengesaugt und mit Chloroform nachgewaschen wird. Zur Reinigung wird dasselbe in die nöthige Menge bereits siedenden Wassers eingetragen, Blutkohle zugesetzt und möglichst bald siedend durch ein Faltenfilter gegossen. Aus dem Filtrat fällt die Furfuralmalonsäure als ein ganz schwach gelbliches, schweres Krystallpulver soweit aus, dass das Ausäthern der hier abfallenden wässrigen Mutterlaugen wenig lohnt. 150 g Furfurol ergaben so direct 110 g Furfuralmalonsäure, d. i. 40 pCt. der theoretischen Ausbeute, nicht viel weniger als bei der Darstellung von Benzalmalonsäure erhalten wird. Die Ausbeute lässt sich sogar durch Aufarbeitung der schwarzen Mutterlaugen noch weiter vermehren, welche noch 13 g unreine Furfuracrylsäure und 5 g unreine Furfuralmalonsäure lieferte. Doch wird im Allgemeinen diese mühevollere Aufarbeitung der Mutterlaugen nicht lohnen.

Die erst ausgeschiedene Furfuralmalonsäure (110 g) ist so gut wie rein.

Zur Prüfung auf die Reinheit wurde aus der neutralen Ammoniaklösung durch Silbernitrat das Silbersalz gefällt, nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumdunkellexsiccator getrocknet. Das rein weisse Salz ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_4H_3O \cdot CH : C(CO_2 Ag)_2$.

Procente: Ag 54.54.

Gef. „ „ 54.00.

Die Furfuralmalonsäure schmilzt nicht, wie Marckwald angiebt, bei 187°, sondern unter Schwärzung und Zersetzung gegen 205°.

¹⁾ Ein beiläufiger Versuch ergab aus 3 g Furfuralmalonsäure 0.6 g sehr unreiner Furfuracrylsäure. Ausser Kohlensäure entwickelte sich noch Furfuräthylen (siehe weiter unten).

Aus Wasser krystallisirt sie wasserfrei. Ihre Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen der Benzalmalonsäure sehr, namentlich ist sie auch in warmem Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich, letztere Eigenschaft leistet bei der Trennung der Furfuralmalon- von Furfuracrylsäure gute Dienste.

Behufs der Kohlensäureabspaltung wird Furfuralmalonsäure, am besten je 10 g mit 16 g Essigsäureanhydrid, drei Minuten im Sandbade gekocht. Schüttelt man die erkaltete Lösung zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids gehörig mit Wasser durch, so bleibt ein Oel ungelöst, welches ein Gemisch von Furfur- und Furfuralloacrylsäure und deren Anhydriden ist. Es erwies sich sonderbarerweise nicht als vorthellhaft, bei möglichst niedriger Temperatur weiter zu operiren, vielmehr lässt man beim jetzt folgenden Abneutralisiren der Essig- und übrigen Säuren durch zuerst verdünnte, dann stärkere, zuletzt stark überschüssige Natronlauge der Reactionswärme ruhig ihren Lauf, sofern sie nicht über 60—70° steigt. Nach einiger Zeit ist so gut wie Alles mit schwach bräunlicher Farbe in Lösung gegangen. Nach dem Filtriren und event. Ausäthern kleiner Mengen indifferenten Producte übersättigt man mit Salzsäure, wobei ein Theil roher, bisweilen auch allohaltiger, Furfuracrylsäure ausfällt; aus den davon abfiltrirten sauren Mutterlaugen wird der Rest derselben nebst der Allosäure durch Ausäthern gewonnen. Je 10 g Furfuralmalonsäure gaben Ausbeuten, die zwischen 5.5 bis 7 g schwankten.

Die zuerst in wechselnder Menge ausfallende Furfuracrylsäure ist leicht zu reinigen, entweder durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser unter Zusatz von Blutkohle, wobei sie in schönen, farblosen, schwerlöslichen Nadeln erhalten wird, oder durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol, in dem sie sich in der Hitze leicht löst (Unterschied von Furfuralmalonsäure), um in der Kälte fast vollständig auszufallen. 10 ccm Benzol enthielten bei 19° nur 0.114 g Säure, 77 Th. Benzol lösen also 1 Th. Säure.

Aus dieser Lösung wird durch das mehrfache Volumen Ligroin noch ein grosser Theil der Säure gefällt. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 141° (Baeyer¹⁾ 135°, Jaffé & Cohn²⁾ 140°).

Wenn Marckwald³⁾ angiebt, dass die Furfuracrylsäure bei ihrem Siedepunkt unzersetzt flüchtig sei, so gilt das nur unter der Einschränkung sehr kleiner Mengen Substanz und sehr schnellen Uebertreibens annähernd; ist die Steighöhe des Siedekügelchens nur einigermaassen beträchtlicher oder destillirt man absichtlich so langsam aus dem Sandbade, dass die Säure in das Siedegefass zurückfliesst, so geht statt dieser fast Nichts als ein farbloses, leicht bewegliches Oel über, welches nichts weiter als

¹⁾ Diese Berichte 10, 355,

²⁾ Diese Berichte 20, 2816.

³⁾ Diese Berichte 20, 2812.

Furfuräthylen, $C_4H_3O \cdot CH:CH_2$,

ist, das aus der Furfuracrylsäure durch Kohlensäureabspaltung nach der Gleichung:



entsteht. 4 g Furfuracrylsäure gaben so ohne Weiteres 1.1 g Furfuräthylen. Diese leichte Kohlensäureabspaltung ist auch mit der Grund des weitgehenden Zerfalles der Furfuralmalonsäure beim Schmelzen. Aus demselben Grunde ist auch ein eigentlicher Siedepunkt der Furfuracrylsäure schwer anzugeben. Der von Marckwald angegebene, 226° , ist jedenfalls zu niedrig, bei einem von mir angestellten Versuche ging die Säure zwischen $255-265^\circ$ über.

Furfuräthylen¹⁾ ist eine leichtbewegliche farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, deren Geruch dem des Styrols gleicht. Sie siedet bei 99° . Ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff entfärbt Brom durch Addition.

Analyse: Ber. für C_4H_3O .

Procente: C 76.59, H 6.38.

Gef. » » 75.53, » 6.40.

Allofurfuracrylsäure, $C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

Es bleibt jetzt noch die Säuremischung zu betrachten übrig, die oben nach dem Abfiltriren der Furfuracrylsäure als in den Ausschüttungsäther übergehend erwähnt ist.

Dieselbe stellt ein Gemisch wechselnder Mengen von Furfuracrylsäure und Allofurfuracrylsäure dar. Die fernere Trennung beruht darauf, dass, wie bei den entsprechenden Zimmtsäuren, auch hier die Allosäure in Wasser, Benzol und Ligroin viel leichter löslich ist, als die Furfuracrylsäure.

Die Mischung wird zunächst in ihrem etwa 4fachen Gewicht kochenden Benzols gelöst und die Furfuracrylsäure durch Abkühlen zum Auskrystallisiren gebracht. Die Mutterlauge verdünnt man mit ihrem 8—10fachen Volumen unter 70° siedenden Ligroins, lässt einige Stunden stehen und filtrirt dann von Neuem. Aus dem Filtrat erhält man nun durch Abdestilliren oder Verdunsten die Allofurfuracrylsäure. Man reinigt sie, falls sie noch etwas nach Essigsäure (von der Darstellung her) riecht, am besten, indem man sie mit wenig Wasser anschlemmt, abfiltrirt und auf Thon wieder trocknet. Dann wird sie noch ein- oder zweimal in siedendem Ligroin aufgenommen, wobei die letzten Beimischungen von Furfuracrylsäure zurückbleiben oder sich mit den erst auskrystallisirenden Antheilen ausscheiden.

¹⁾ Bisher war nur das Nitroproduct des Furfuräthylens von der Constitution $C_4H_3O \cdot CH:CHNO_2$ bekannt, das auf indirectem Wege erhalten worden ist (siehe diese Berichte 18, 1362).

Zuletzt gewinnt man sie durch Verdunsten des Ligroïns oder Auskrystallisiren aus demselben. Umkrystallisiren aus Wasser liefert die Säure zwar auch in hübschen, äusserst dünnen langgestreckten Blättchen, ist aber weniger rathsam, da die Säure sich dabei etwas verändert.

Aus Ligroïn erhält man die Säure je nach der Verdunstung als krystallinisches Pulver oder in hübschen Nadelchen; beim Verjagen des Ligroïns auf dem Wasserbad als ein Oel, das beim Erkalten sofort freiwillig erstarrt. Der Schmelzpunkt konnte bisher nicht schärfer als 83—87° erhalten werden; bei 82° beginnt meist eine Sinterung, der Hauptschmelzpunkt liegt bei 86—87°. Die Allosäure ist in Benzol sehr leicht löslich, in 4 Th. und weniger warmem Benzol gelöst, kommt sie beim Erkalten nicht wieder heraus, auch durch Ligroïnzusatz wird sie daraus nicht wieder abgeschieden. In heissem Ligroïn ist sie mässig, in kaltem Ligroïn weniger, aber immerhin noch beträchtlich löslich. In Eisessig oder Alkohol löst sie sich schon in der Kälte sofort, durch Wasser fällt sie in hübschen Nadeln, aber ihrer grösseren Löslichkeit wegen weniger vollständig aus als die Furfuracrylsäure. Die folgenden Analysen der Allofurfuracrylsäure rühren von drei verschiedenen Darstellungen her.

Analyse: Ber. für $C_7H_5O_3$.

Procente: C 60.87, H 4.31.

Gef. » » 60.97, 60.68, 60.71, » 4.49, 4.39, 4.43.

Das Silbersalz fällt wie das der Furfuracrylsäure als weisser krystallinischer Niederschlag, ist aber in Wasser nicht ganz unlöslich. Nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet, ergab es:

Analyse: Ber. für $C_7H_5O_3Ag$.

Procente: Ag 44.08.

Gef. » » 43.85.

Das Ausbeuteverhältniss von Furfuracrylsäure zur Allosäure stellte sich meist ungefähr wie 1:1.

Die Reactionen der Allofurfuracrylsäure gleichen im Allgemeinen denen der Furfuracrylsäure. Die alkoholische Lösung giebt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine gelbrothe Färbung. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff entfärbt Brom. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure verharzen sie unter Auftreten derselben Farbenercheinungen wie bei der Furfuracrylsäure. Hierdurch, sowie durch das gleiche unliebsame Verhalten beim Erhitzen mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung sind die von mir bei der Alloximmsäure früher angewendeten Umlagerungsmöglichkeiten sehr beschränkt. Bei mit Rückfluss verbundener Destillation zerfällt die Säure wie Furfuracrylsäure. Bei sehr schneller Destillation erhält man ein Destillat, welches in dem angestellten Versuch etwa 2 Theile Furfuracrylsäure auf

1 Theil Allosäure enthielt; die Allosäure lagert sich also dabei zum Theil um, zum Theil geht sie unverändert über. Besser scheint die Umlagerung in Benzollösung bei 170° zu verlaufen. Beim Erwärmen mit analytischem Kali im Wasserbade wird die Lösung der Allosäure schwach gelb, ein Theil derselben war in Furfuracrylsäure übergegangen. Mit der weiteren Untersuchung der Säure bin ich noch beschäftigt.

Auch bei der Cinnamylidenmalonsäure¹⁾ habe ich die Kohlen säureabspaltung soweit verfolgt, dass ich neben der Cinnamylacrylsäure²⁾ die zugehörige Allosäure in Händen zu haben glaube, worüber ich später zu berichten gedenke. Die Cinnamylidenmalonsäure nimmt auch noch darin mein Interesse in Anspruch, dass diese auffallenderweise stark eigelb gefärbte Säure am Sonnenlicht weiss wird. Doch muss die weitere Untersuchung bis zum Eintritt günstigerer Lichtverhältnisse verschoben werden.

Meinem Assistenten, Hrn. H. Finkenbeiner, sage ich für seine eifrige Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit meinen besten Dank.

Orgau. Laborat. d. Technischen Hochschule zu Berlin.

52. C. Liebermann: Ueber die β -Oxalkylbenzylmalonsäuren.

(Eingegangen am 25. Januar.)

In diesen Berichten 26, 1876 habe ich allgemein gezeigt, dass die Alkylidenmalonsäureester mit Leichtigkeit 1 Mol. Natriumalkoholat addiren. Die so aus Benzalmalonsäureester und Natriummethyl- (resp. Aethyl-) Alkoholat entstehenden Verbindungen (l. c.) habe ich jetzt in die freien Säuren übergeführt, über welche ich hier das Nähere mittheilen möchte.

Bezüglich des für die Darstellung dieser Verbindungen benutzten Benzalmalonsäureäthyl- (resp. methyl-) esters möchte ich beiläufig bemerken, dass sowohl der erstere, welchen Claisen und Crismer³⁾ als Oel beschreiben, wie auch der bisher noch nicht bekannte Methyl-ester, wenn sie durch Fractionirung im luftverdünnten Raum gehörig gereinigt sind, bei mässiger Wintertemperatur zu schönen Krystallen erstarren⁴⁾. Der Benzalmalonsäuremethylester, der bei 60 mm Druck

¹⁾ Stuart, Journ. chem. Soc. 49, 365.

²⁾ Perkin, Journ. chem. Soc. 1877, 388.

³⁾ Ann. d. Chem. 218, 133.

⁴⁾ Das Gleiche gilt für den von Marckwald (diese Berichte 20, 1080) als dickflüssiges Oel beschriebenen Furfuralmalonsäurediäthylester. In reinem Zustande bildet derselbe grosse, wasserklare, schwach gelblich gefärbte Prismen, die bei 41° schmelzen.

bei 210—215° (uncorr.) siedete, schmilzt bei 41°, der Aethylester bei 27—29°.

β -Methoxybenzylmalonsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot HC(CO_2H)_2$.

β -Methoxybenzylmalonsäuremethylester (l. c.) wird durch 2 bis 3 stündiges Kochen mit Barytwasser (1 Th. Ester, 17 Th. krystallisiertes Barythydrat, 15 Th. Wasser) zerlegt. Es scheidet sich dabei nach einiger Zeit ein unlösliches Baryumsalz aus, dessen Menge schliesslich sehr reichlich ist. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Salzsäure versetzt, und die organische Säure ausgeäthert. Um letztere von etwas zurückgebildeter Benzalmalonsäure zu trennen, wurde sie in der Weise von Neuem in das Baryumsalz verwandelt, dass ihre fast neutrale Lösung in Ammoniak mit Chlorbaryum versetzt wurde. Dabei fällt das Baryumsalz der neuen Säure nach einigen Minuten, und dann sehr schnell fast vollständig aus, während das Baryumsalz der Benzalmalonsäure noch nach 15 Stunden gelöst war und erst beim Kochen fällt. Dieses Verhalten bildet einen charakteristischen Unterschied dieser wie der weiter unten beschriebenen Aethoxybenzylmalonsäure von der Benzalmalonsäure und ist für das schon von Claisen und Crismer erhaltene Baryumsalz der Aethoxybenzylmalonsäure auch bereits angegeben.

Methoxybenzylmalonsäures Baryum, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(CO_2)_2Ba + 2H_2O$, erfordert seiner Hygroscopicität wegen vorsichtiges Abwägen. Die exsiccatorgetrocknete Substanz verlor bei 125° 9.02 pCt. Wasser, für obige Formel berechnet 9.11 pCt. Wasser.

Analyse der entwässerten Substanz: Ber. für $(C_{11}H_{10}O_5)Ba$.

Procente: Ba 38.16.

Gef. » » 37.92, 37.99.

Die aus diesem Baryumsalz freigemachte und durch Ausschütteln mit Aether gewonnene Säure bildet ein weisses Krystallpulver, welches in kaltem Wasser mässig, leicht in Alkohol, dagegen in Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr schwer bis unlöslich ist. Ihre ätherische Lösung entfärbt Brom nicht; von ihrer Lösung in Soda wird Kaliumpermanganat nicht ganz momentan, sondern erst nach einigen Augenblicken unter Auftreten des Geruchs nach Bittermandelöl entfärbt.

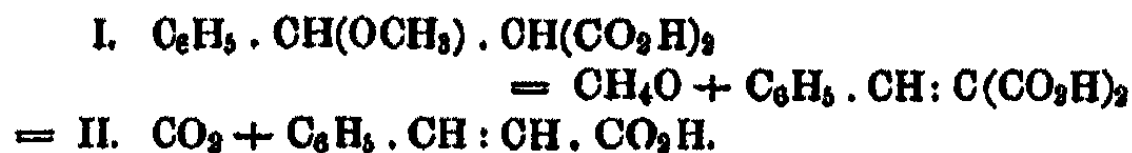
Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}O_5$.

Procente: C 58.98, H 5.36.

Gef. » » 58.76, » 5.39.

Beim Schmelzen zeigt die Säure ein eigenthümliches Verhalten. Gegen 115° schmilzt sie unter heftiger Gasentwicklung, um bald darauf wieder zu erstarren, und dann beim Weitererhitzen von Neuem bei 197° unter starker Kohlensäureentwicklung zu schmelzen. Das Product aus der ersten Schmelzperiode erwies sich als reine Benzalmalonsäure, woraus sich auch die dieser Säure entsprechende zweite

Schmelzpunktsperiode erklärt. In der ersten musste sonach Methylalkohol abgespalten sein und der Vorgang in folgenden 2 Phasen verlaufen:



Durch einen in etwas grösserem Maassstabe ausgeführten und quantitativ gehaltenen Versuch wurde die Richtigkeit der Gleichung I bewiesen. Das beim Erhitzen auf 120° erhaltene Destillat liess sich durch seinen niedrigen Siedepunkt, Wasserlöslichkeit und Brennbarkeit leicht als Methylalkohol erkennen; keine Spur Kohlensäure war zugleich mit dem Methylalkohol abgespalten worden und der Gewichtsverlust ergab sich aus der rückständigen Säure zu 14.2 pCt., während die Gleichung 14.8 pCt. verlangt.

Methoxybenzylmalonsäure zerfällt also bei 120° quantitativ in Methylalkohol und Benzalmalonsäure.

Der obigen Bildung der Methoxysäure ganz analog verlief die der Aethoxybenzylmalonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, beim Kochen des Aethoxybenzylmalonsäureesters mit Barytwasser.

Das äthoxybenzylmalonsäure Baryum, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 3 \text{H}_2\text{O}$, zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse und ist daher in derselben Weise vom benzalmalonsäuren Baryum unterschieden und trennbar wie das entsprechende Salz der Methoxysäure. Das Krystallwasser entweicht bei 180° noch nicht ganz vollständig wie der gefundene Wasserverlust und der Baryumgehalt im entwässerten Salz zeigen:

Analyse:	Berechnet	Procente:	H ₂ O	12.64.
	Gef.	»	»	11.80.
	Ber. für	C ₁₃ H ₁₃ O ₅ Ba:	Procente:	Ba 36.73.
	Gef.	»	»	35.80.

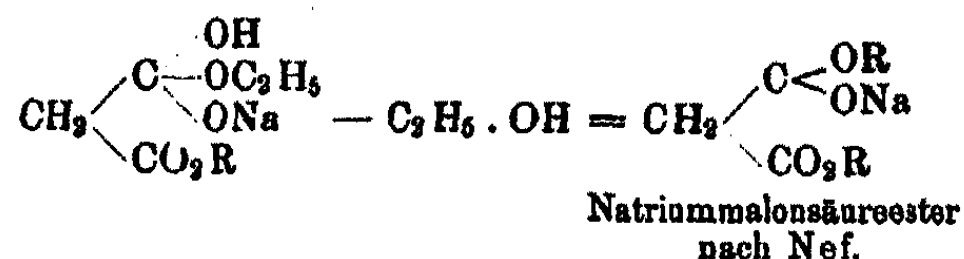
doch schien ein höheres Trocknen wegen der möglichen Spaltung der Verbindung nicht rathsam.

Dies Baryumsalz haben Claisen und Crismer schon auf anderem Wege erhalten, doch vermochten sie die Säure ihrer Angabe nach nicht rein zu gewinnen. Dies gelingt aber nach obiger Reinigung des Baryumsalzes sehr leicht, und die Säure gab scharfe Zahlen:

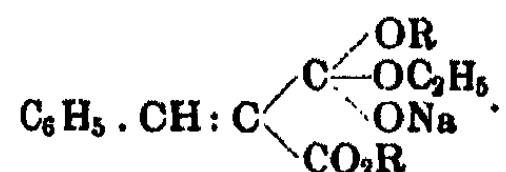
Analyse:	Ber. für	C ₁₃ H ₁₄ O ₅ .
	Procente:	C 60.50, H 5.89.
	Gef.	» » 60.30, » 5.94.

Die Aethoxybenzylmalonsäure verhält sich der vorigen in jeder Beziehung sehr ähnlich; bei 120° zerlegt sie sich quantitativ in Aethylalkohol und Benzalmalonsäure. In ähnlicher Weise zerfallen auch die Ester dieser Säuren.

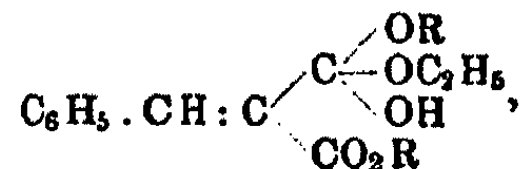
Nachdem die schon früher von mir angenommene Constitution der durch die Addition von Natriumalkoholat an Malonsäureester entstehenden Verbindungen durch die vorstehend beschriebene Isolierung und Constitutionsbestimmung der ihnen zu Grunde liegenden Säuren nochmals bewiesen ist, erscheint es angezeigt, unter diesem Gesichtspunkte etwas näher auf die Formeln einzugehen, welche Nef¹⁾ für die Natriummalonsäure aufgestellt hat, da mir diese durch das Vorstehende widerlegt scheinen. Nef nimmt an, dass aus Malonsäureester und Natriumalkoholat zuerst durch gegenseitige Addition, welche in der Carboxäthylgruppe statthabe, ein labiles Zwischenproduct entstehe, welches durch Wiederabspaltung von Alkohol in folgender Weise Natriummalonsäureester liefere:



Wäre Nef's Formulierung dieses Vorgangs richtig, so müsste, wenn ich recht verstehe, analog der obige aus Benzalmalonsäureester und Natriumalkoholat entstehende Aethoxybenzyl-natriummalonsäureester die Constitution erhalten:



Die Existenz dieser Zwischenform, im Gegensatz zur labilen vorigen, liesse sich allenfalls dadurch verstehen, dass die Labilität, d. h. die Wiederabspaltung von Alkohol hier dadurch aufgehoben ist, dass der zu dem Aethoxyltragenden benachbarte Kohlenstoff kein leicht bewegliches Wasserstoffatom mehr besitzt²⁾. Nach der Zersetzung der Natriumverbindung durch Wasser hätte dann der Aethoxybenzylmalonsäureester die Formel,

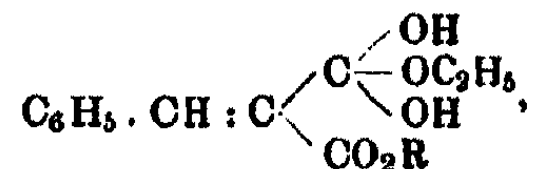


¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 68.

²⁾ Dann sollte aber allerdings eigentlich auch jede Carboxyäthylgruppe, die sich an einem Kohlenstoff befindet, welcher selbst kein leicht bewegliches Wasserstoffatom mehr führt, zu einer gleichen Addition von Natriumalkoholat und

zur Bildung der Endgruppe $\text{C} \begin{array}{l} \text{OR} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{ONa} \end{array}$ befähigt sein, was bisher noch nie nachgewiesen worden ist.

gegen welche schon die Unempfindlichkeit des Esters gegen Bromwasser spricht. Die freie Aethoxybenzylmalonsäure endlich aber würde dann:



d. h. eine Substanz sein, die eigentlich gar keine Säure wäre, die aber sofort freiwillig entweder Wasser abspalten und in Benzalmalonsäureester, oder Alkohol abspalten und in Benzalmalonestersäure übergehen müsste. Da das thatsächliche Verhalten, wie oben gezeigt, ein durchaus anderes ist, das mit der alten Formel des Natriummalonsäureesters vortrefflich zusammenstimmt, so scheint mir hiernach diese beizubehalten, und Nef's Formulierung des Natriummalonsäureesters nicht brauchbar.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

58. O. J. Lintner: Erwiderung.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Die persönlichen Bemerkungen, welche Scheibler und Mittelmeier am Schlusse ihrer Abhandlung »Studien über Stärke«, diese Berichte 26, 2936, gegen mich gerichtet haben, nöthigen mir nachstehende Erwiderung auf:

Den Vorwurf: »das was Scheibler und Mittelmeier früher bewiesen, hätte ich später als eigene Vermuthung geäußert«, weise ich als unbegründet entschieden zurück. Was haben denn Scheibler und Mittelmeier bewiesen? Doch nur, dass ein Dextrin mit Phenylhydrazin ein nicht krystallisirendes, in seiner Zusammensetzung unbestimmtes Osazon und Hydrazon lieferte. In der That, wenn ich mich damals, als ich die Untersuchung des Bierextractes mit Phenylhydrazin in Angriff nahm, jener Beobachtung erinnerte hätte, und wenn ich, wie jene Forscher, der Ansicht gewesen wäre, die Amyloïntheorie von Brown und Morris sei durch ihre theoretischen Andeutungen ein für alle Mal abgethan; gewiss, ich hätte meine Versuche als aussichtslos unterlassen. So aber bin ich thatsächlich von dem Gedanken ausgegangen, dass gewisse Amyloïne, sofern sie eine Maltosegruppe enthielten, krystallisirende Osazone bilden könnten. Nicht die Beobachtung von Scheibler und Mittelmeier, sondern jene Thatsachen, durch welche Emil Fischer die chemische Forschung mit einem unschätzbaren Reagens beschenkte, waren es, welche mich zur Anwendung des Phenylhydrazins schreiten

liessen. Wenn ich mich in der ersten Notiz über die Auffindung der Isomaltose auf die Mittheilung der nackten experimentellen Thatsache beschränkte, so geschah es, weil ich an dieselbe mit gutem Grunde weitere theoretische Folgerungen noch nicht knüpfen wollte. Dem Kenner der zymotechnischen Literatur konnte indessen in dem Passus: »Möglicherweise ist es die Isomaltose, welche das Material für die Nachgährung bildet« die Beziehung auf die Amyloïne nicht entgehen, denn diese galten eben damals allgemein als solches. Die Auffindung der Isomaltose erschien mir nicht ausreichend die Amyloïntheorie von Brown und Morris ohne weiteres anzugreifen. Ja selbst dann, als sich bei den mit Dr. Düll ausgeführten Versuchen keine Anzeichen für das Vorhandensein der von Brown-Morris beschriebenen Maltodextrine entdecken liessen, habe ich jene Theorie noch nicht unbedingt verworfen, wie aus einer Aeusserung hervorgeht in der Erwiderung¹⁾ auf einen von der *Brewing Trade Review* ausgehenden Angriff: »Noch habe ich, heisst es in der Schlussbemerkung, die Amyloïntheorie von Brown und Morris nicht direct angegriffen. Ich habe nur die Frage aufgeworfen, ob dieselbe angesichts der von mir ermittelten Thatsachen aufrecht zu erhalten ist oder nicht. Ich hätte heute schon Material genug zur Verfügung, um diese Frage dahin zu beantworten, dass jene Theorie in der Form, welche ihr Brown und Morris gegeben nicht haltbar ist. Die Umwandlungsproducte der Stärke durch Diastase sind keinesfalls so zahlreich wie jene Theorie erwarten liesse; es sind deren verhältnissmässig wenige: vielleicht 3 Dextrine, Isomaltose und Maltose. Zur völligen Klarlegung dieser Verhältnisse bedarf es jedoch noch zahlreicher umfassender Versuche, die sich nicht kurzer Hand erledigen lassen. So bin ich auch immer noch beschäftigt, neue Thatsachen zu sammeln, ehe ich mein Beweismaterial gegen die Amyloïntheorie veröffentliche«.

Nun, dieses Beweismaterial glaubte ich nach 1 $\frac{1}{4}$ -jähriger, ich darf wohl sagen mühsamster Arbeit, im März vorigen Jahres in Händen zu haben. Die Veröffentlichung geschah erst im November, nachdem wir unser Material im Sommersemester noch einmal geprüft.

Wenn nun Scheibler und Mittelmeier meinen, die Amyloïntheorie von Brown-Morris hätte schon durch die von ihnen »angedeutete« Theorie allen Halt verloren, so ist das eben eine persönliche Ansicht, welche keineswegs allgemeine Anerkennung gefunden, am wenigsten in den Kreisen der Zymotechnik. Es ist das auch nicht zu verwundern; denn während die theoretischen Betrachtungen Scheibler's und Mittelmeier's in der Untersuchung eines einzigen, keineswegs mit Diastase erhaltenen Dextrins eine

¹⁾ Wochenschrift für Brauerei 1892, 245.

Stütze suchten, erschienen die Angaben von Brown und Morris durch ein ungemein reiches experimentelles Material und noch dazu durch die Erfahrungen der Praxis beglaubigt. Wie sehr jene Anschauungen in den Kreisen der Praxis wurzelten, zeigt am klarsten der Umstand, dass im vorigen Jahre bei Paul Parey in Berlin ein Handbuch der Brauwissenschaft von Moritz und Morris, bearbeitet von W. Windisch, erschien, durch welches sich wie ein rother Faden die Amyloïntheorie zieht, zu weit gehenden Schlüssen für die Praxis des Maischens und der Gährung den Ausgang bildend. In dem Nachtrage zu jenem Buche heisst es (Fussnote zu Seite 121): »Wir erfahren, dass ganz neuerdings C. J. Lintner und seine Schüler die Existenz des Maltodextrins und der Amyloïne in Stärkeverzuckerungsgemischen in Abrede stellen. Wir glauben jedoch, dass die Beweisgründe, die für diese Behauptung ins Feld geführt worden, sehr wenig stichhaltig, in mancher Beziehung sogar fehlerhaft sind; wir sahen uns deshalb nicht veranlasst, unsere Ansichten in irgend einem Punkte zu ändern. Bezüglich der von Lintner beschriebenen sogen. »Isomaltose« behaupten wir ohne Zögern, dass sie eines der oben beschriebenen Maltodextrine oder Amyloïne ist, zumal ihre Eigenschaften genau mit denen der Maltodextrine übereinstimmen. Wir fügen noch hinzu, dass, wie wir erfahren haben, die ganze Frage des Stärkeabbaues augenblicklich von Brown und Morris einer eingehenden Prüfung unterzogen wird.«

Wie man sieht, hatte ich alle Ursache, mich mit der Amyloïntheorie von Brown und Morris eingehendst zu beschäftigen, indem ich die Abbauprodukte der Stärke möglichst sorgfältig studirte, während die doktrinären Auseinandersetzungen Scheibler's und Mittelmeier's vorläufig ein praktisches Interesse für mich nicht haben konnten. Den von ihnen geführten strikten Nachweis der Aldehydnatur des Dextrins habe ich freudig begrüsst und jederzeit gebührend gewürdigt (siehe mein Handbuch der landw. Gewerbe, S. 65). Es kam mir daher nicht wenig überraschend, als ich sehen musste, wie Scheibler und Mittelmeier aus der ganz nebensächlichen Notiz betreffend die Osazone der Dextrine den Anspruch herauslesen wollen, als ob wir hier eine »Entdeckung« gemacht hätten. Nichts lag uns ferner und jeder unbefangenen Urtheilende muss das einsehen. Haben wir doch ausdrücklich Eingangs unserer Abhandlung auf die Arbeit von Scheibler und Mittelmeier hingewiesen, in welcher das Dextrinosazon beschrieben wird.

Vorstehende, zu meinem Bedauern etwas ausführlich gewordene, Auseinandersetzung dürfte hinlänglich dargethan haben, wie wenig die Belehrung, welche Scheibler und Mittelmeier am Schlusse ihrer Abhandlung an uns richten, am Platze war. — Was die Einwendungen betrifft, welche Scheibler und Mittelmeier gegen die Ergebnisse unserer

Untersuchung vorgebracht, so entbehren dieselben vorläufig noch der tatsächlichen Begründung. Ich werde auf dieselben gemeinsam mit Düll zurückkommen, wenn erst das in Aussicht gestellte experimentelle Material vorliegt. Nur eines möchte ich bemerken. Der Vergleich der Stärke mit der Melitriose scheint mir nicht glücklich gewählt; denn erstere giebt bei der vollkommenen Hydrolyse eben doch nur eine Glykose, während die Melitriose deren 3, und zwar structur- und stereoisomer verschiedene giebt. Sicher haben auch bei der Hydrolyse der Melitriose die Gesetze der chemischen Massenwirkung ihre Geltung.

München, den 12. Jannar 1894.

B e r i c h t i g u n g :

Jahrgang 26, Heft 19, S. 2930, Z. 6 v. o. ist hinter »werden« einzuschalten:
»und das Phenylhydrazin konnte dem Gemische fast quantitativ durch Aether entzogen werden«.

Inhaltsangabe zu No. 3.

	Seite		Seite
Sitzung vom 5. Februar 1894	297	67. Wislicenus, Wilhelm, Ueber den Phloroglucit	357
Protocoll der Vorstandssitzung vom 24. Januar 1894	299	68. Bamberger, Eug., Ueber die Diazobenzolsäure	359
Mittheilungen:			
54. Beckmann, Ernst, Ueber die Reaction zur Umlagerung von Oximidverbindungen in Amide	300	69. Ullmann, Carl, Ein Explosionsofen zur Verhütung des Springens von Elasmelzröhren	379
55. Kreichgauer, A., Zur quantitativen, elektrolytischen Bestimmung des Bleis	315	70. Fischer, Emil und Morrell, Robert S., Ueber die Configuration der Rhamnose und Galactose	382
56. Herzig, J. und Meyer, H., Ueber den Nachweis und die Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls	319	71. —, und Crossley, Arthur W., Oxydation der Zuckersäure und Schleimsäure mit Kaliumpermanganat	394
57. Pechmann, H. v., Ueber die Bildungsweisen der Formazylverbindungen	320	72. Schiff, Hugo u. Ostrogovich, A., Harnstoffderivate des Paraphenylendiamins	398
58. —, und Runge, Paul, Oxydation der Formazylverbindungen	323	73. Feldt, Woldemar, Ueber Verbindungen des Hydroxylamins mit einigen Metallsalzen	401
59. Küster, F. W., Ueber Löslichkeitsverminderung	324	74. Stolz, Friedrich, Ueber 1-Phenylpyrazolon	407
60. —, Ueber eine auf Titration gegründete Methode der Moleculargewichtsbestimmung an gelösten Substanzen	328	75. Clamician, Giacomo u. Silber, P., Ueber die Constitution des Cotoins	409
61. Einhorn, Alfred und Willstätter, Richard, Berichtigung	331	76. Hartmann, Christoph u. Meyer, Victor, Ueber eine neue Klasse jodhaltiger organischer Basen	426
62. Freund, Martin und Horst, Fritz, Zur Kenntniss der Norhemipinsäure	332	77. Freund, Martin und Beck, Paul, Zur Kenntniss des Aconitins	433
63. Bach, A., Ueber die Herstanung des Wasserstoffhyperoxyds der atmosphärischen Luft und der atmosphärischen Niederschläge	340	78. Baeyer, Adolf, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe	436
64. Doebner, O., Ueber das flüchtige Oel der Vogelbeeren, die Parasorbinsäure und ihre Isomerie mit der Sorbinsäure	344	79. Thiele, Johannes, Ueber Tetramethyläthylennitroschlorid (2-Chlor-3-nitroso-2,3-dimethylbutan)	454
65. —, Die Synthese der α -Alkyl- β -naphthocinchoninsäuren, eine spezifische Reaction auf Aldehyde, insbesondere zum Nachweis derselben in ätherischen Oelen	352	80. Stavenhagen, A. u. Finkenhainer, H., Verhalten von Zimmtsäuredichlorid gegen Mikrophyten	456
66. Hantzsch, A., Ueber eine merkwürdige intramoleculare Umlagerung	355	Referate: Siehe nachstehend.	
		Bericht über Patente von Ulrich Sachse: Siehe nachstehend.	

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bach, A. 340.	Fischer, E. 382. 394.	Ostrogovich, A. 398.
Baeyer, A. 486.	Freund, M. 382. 483.	Pechmann, H. v. 320. 323.
Bamberger, E. 359.	Hantzsch, A. 356.	Runge, P. 328.
Beck, P. 483.	Hartmann, C. 426.	Schiff, H. 398.
Beckmann, E. 300.	Herzig, J. 319.	Silber, P. 409.
Cianciani, G. 409.	Horst, F. 332.	Stavenhagen, A. 456.
Crossley, A. W. 394.	Kreichgauer, A. 315.	Stolz, Fr. 407.
Doebner, O. 344. 352.	Küster, F. W. 324. 328.	Thiele, J. 454.
Einhorn, A. 331.	Meyer, H. 319.	Ullmann, C. 379.
Feldt, W. 401.	Meyer, V. 426.	Willstätter, R. 331.
Finkenbeiner, H. 456.	Morrell, R. S. 382.	Wislicenus, W. 357.

Referate.

	Seite		Seite
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.			
Meyerhoffer, W., Ueber kryohydratische Doppelpunkte	61	Leduc, A., Ueber das Gewicht eines Liters normaler Luft und die Dichte der Gase	63
Raoult, F. M., Die Dichte der gesättigten Dämpfe in Beziehung zu den Gesetzen des Gefrierens und Verdampfens der Lösungsmittel	61	Matthias, E., Bemerkungen über die kritischen Drucke in den homologen Reihen der organischen Chemie	64
Meslans, M., Ueber die Kristallisationsgeschwindigkeit der Fluorwasserstoffsäure	61	Altschul, M., Ueber die kritischen Grössen einiger organischer Verbindungen	64
Lea, Carey, Ueber endothermische Zersetzungen durch Druck, II. Umwandlung von Energie durch scheuerenden Druck	61	Nickel, E., Ueber graphochemisches Rechnen V. Zur Graphochemie der Röstreaktionsarbeit bei der Bleigewinnung	64
Paschen, F., Ueber die Emission erhitzter Gase	62	Ebersbach, P. F., Ueber die Affinitätsgrössen aromatischer Amidosulfonsäuren	64
Kohlrausch, F., Ueber die Geschwindigkeit elektrolytischer Ionen	62	Landolt, H., Ueber die Dampftensionen der Fettsäuren	64
Traube, H., Ueber die Drehung des Lichtes im geschmolzenen und im krystallisierten Maticocampher	63	Blumcke, Ad., Einiges über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen	64
—, Ueber das wasserfreie Natriumchromat und dessen Hydrat $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$; Ueber die Isomorphie des Natriumcarbonats mit dem Natriumsulfat	63	Laar, J. J. van, Bemerkungen über eine Notiz von H. Cornelius	64
Barrell, Thomas u. Young, S., Ueber die Trennung von drei Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation	63	Bugarszky, St., Studien über chemische Gleichgewichtszustände. I.	65
Shields, J., Ueber die relative Stärke oder »Avidität« der schwachen Säuren	63	Tammann, G., Ueber die Binnendrucke in Lösungen	65
		Laar, J. J. van, Das Verhalten der thermischen und calorischen Grössen bei der kritischen Temperatur	65
		Hantzsch u. Miotati, Ueber den Einfluss der Alkoholradicale auf die intramolekulare Anhydrisierung von Oximidosturen	65

Seite	Seite
Boltzmann, L., Ueber die Notiz des Herrn H. Cornelius bezüglich der Energie der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle	Merz, V. u. Paschkowsky, S., Ueber eine neue Bildungsweise secundärer aromatischer Amine
66	74
Schönrock, O., Ueber die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen	Kondakoff, J., Ueber die Synthesen unter dem Einfluss von Zinkchlorid
66	74
Jahn, H., Notiz über die latenten Verdampfungswärmen einiger organischer Verbindungen	Ponzo, G., Ueber die Zusammensetzung des Rüböls
67	74
Arrhenius, S., Ueber die Elektrolyse von Alkalisalzen	Paal, C., Ueber Chinazolinsynthesen
67	74
Bredig, G., Die Dissociation des Wassers	Krückeberg, W., 1. Synthese des 8(n)-p-Chlorphenyldihydrochinazolins
68	75
Scott, A., Ueber die Zusammensetzung des Wassers dem Volumen nach	Koch, F., 2. Synthese des 8(n)-p-Bromphenyldihydrochinazolins
68	75
Péchar, E., Ueber Permolybdänsäure und die Salze derselben	Küttner, S., 3. Synthese des 8(n)-p-Phenyldihydrochinazolins
68	76
Gibbs, W., Mittheilungen über die Oxyde welche im Cerit, Samarskit, Gadolinit und Fergusonit vorkommen	Neuburger, A., 4. Synthese des 8(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolins
68	76
Richards, Th. W. u. Rogers, E. F., Ueber die Occlusion von Gasen durch die Oxyde der Metalle	Stollberg, K., 5. Synthese des 8(n)-Allyldihydrochinazolins
69	76
— und Shaw, H. G., Ueber die Doppelsalze des Cupriammoniums	Claus, Ad., Ueber die Constitution des Benzols
69	77
Watson, G., Die Flüchtigkeit der Pyrophosphorsäure	Stock, A., Bemerkungen zur Abhandlung »Zur Kenntniss der Auramine«
70	77
Warren, H. N., Boroneisen	Storch, L., Ueber die Bildung von Hydrochinondisulfosäure in altem Hydrochinonentwickler
70	77
Smith, E. F. u. Lehner, V., Die Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänylchlorid	Wehmer, C., Ueber Citronensäuregährung
70	78
Armstrong, H. E., Ueber optische Eigenschaften als Kennzeichen der Structur	Ghira, A., Ueber die Herstellung von Bleitriäthyl
71	78
—, Die Bedingungen, welche den chemischen Umsatz bestimmen	Balbiano, L., Ueber die Oxydation der Camphersäure. II.
71	78
—, Die Natur der Depolarisatoren	Andreocci, A., Ueber die Constitution des Dicyanphenylhydrazins und der Triazolverbindungen von J. A. Bladin
71	79
Schneider, R., Ueber das Verhalten des Dinatriumplatotsulfoplatinats gegen Wasser und über zwei neue Sulfosalze des Platins	De Sanctis, G., Ueber die gebundenen Säuren, welche sich im Lanolin vorfinden
72	79
Rosenfeld, M., Ueber die Einwirkung von Natrium auf Wasser	Fischer, W. W., Ueber wasserfreie Oxalsäure
72	80
Magnanini, G., Ueber die Natur des osmotischen Druckes	Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P., Die Griess-Sandmeyer'schen Reactionen und Gattermann's Abänderung derselben
72	80
	— —, Ortho-, Para- u. Peridisulfonderivate des Naphtalins
	80
	Ladenburg, A., Ueber das Isoconicin
	81
	Rosenstiehl, A., Ueber die Constitution der Fuchsin
	81
	Maquenne, L., Die Nomenclatur der Harnstoffverbindungen
	81
	Carswell, Th. R., Ueber die Einwirkung von Jod auf einige Phenole und verwandte Verbindungen in Gegenwart von freiem Alkali

Organische Chemie.

Bewad, J., Die Synthese von Mononitroparaffinen	73
Cohn, G., Condensationsproducte einbasischer Säuren mit Resorcin	73
Rudolf, F., Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure	73

	Seite		Seite
und eine daraus hervorgehende neue Klasse von Verbindungen . . .	81	Tolomei, G., Ueber die Einwirkung des Sauerstoffes auf einige Mikroorganismen	89
Bedson, P. Ph., Die in Kohlenstaub eingeschlossenen Gase . . .	82		
Wanklyn, J. A., Ueber das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffes . .	83	Analytische Chemie.	
Sell, W. J. u. Easterfield, T. H., Salze einer neuen Platinschwefelharnstoffbase	83	Küster, F. W., Schwefelwasserstoffentwicklung-apparat	90
— —, Ueber Citrazinsäure	83	Storch, L., Die Reduction von Eisenoxydlösungen und die Aufschliessung von geglühtem Eisenoxyd	90
Keiser, E. H., Die Metallverbindungen des Acetylen	83	—, Eine Modification des Vacuum-Trockenapparates nach Habermann-Zulkowski	90
Stone, W. E., Die Acetyl- und Benzoylderivate der Pentosen . .	83	—, Anwendung der Lehren der physikalischen Chemie für die Zwecke der analytischen und technischen Chemie	90
— u. Mc Coy, H. N., Elektrolytische Oxydation des Glycerols . . .	84	Pfeiffer, G., Apparat zur Untersuchung von Gasen auf ihren Gehalt an Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd	91
— u. Test, H., Die Kohlenhydrate der Frucht des Kentucky-Kaffee-nussbaumes (<i>Gymnocladus canadensis</i>)	84	Rideal, S. und Bolt, H. J., Anwendung von Natriumhyperoxyd in der Wasseranalyse	91
Delacre, M., Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzil	84	Hooper, H. A., Ein neues Verfahren zur raschen Bestimmung des Schwefels in Stahl, Roheisen u. s. w.	91
		Williams, P., Ueber die beim Titriren mit Alkalisulfiden gebräuchlichen Indicatoren	91
Physiologische Chemie.		Gunn, A., Ein neues Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung der Oxalsäure	91
Huppert, Ueber die specifische Drehung des Glycogens	85	Mahon, R. W., Das Verhalten des Platins in Eisenlösungen	92
—, Ueber das Vorkommen von Glycogen im Blute und Eiter . . .	85	Lindemann u. Motteu, Ueber die Trennung und volumetrische Bestimmung des Bleies	92
Kraus, E., Ueber die Ausnützung der Eiweissstoffe in der Nahrung in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Nahrungsmittel	86	Laurie, A. P., Die volumetrische Bestimmung des Bleies	93
Hildebrandt, H., Zur Frage nach dem Nährwerth der Albumosen . .	86		
Marchal, E., Ueber die Bildung von Ammoniak im Boden durch die Mikroben	87		
Osborne, Th. B., Die Proteide des Flachssamens	88		
—, Krystallisirte vegetabilische Proteide	88		
— u. Voorhees, Cl. G., Die Proteide des Weizenkornes	89		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Altschul, M. 64.	Bugarzky, St. 65.	Hildebrandt, H. 86.
Andreocci, A. 79.	Carswell, Th. R. 81.	Hooper, H. A. 91.
Armstrong, H. E. 71. 80.	Claus, Ad. 77.	Huppert, 85.
Arrhenius, S. 67.	Cohn, G. 78.	Jahn, H. 67.
Balbiano, L. 78.	Delacre, M. 84.	Keiser, E. H. 83.
Barrell, Th. 68.	Easterfield, T. H. 83.	Koch, F. 75.
Bedson, P. Ph. 82.	Ebersbach, P. F. 64.	Kohlrausch, F. 62.
Bewad, J. 78.	Fischer, W. W. 80.	Kondakoff, J. 74.
Blümcke, Ad. 64.	Ghira, A. 78.	Kraus, E. 86.
Bolt, H. J. 91.	Gibbs, W. 68.	Krückeberg, W. 75.
Boltzmann, L. 66.	Gunn, A. 91.	Küster, F. W. 90.
Bredig, G. 68.	Hantzsch, 65.	Küttner, S. 76.

Laar, J. J. van, 64. 65.	Nickel, E. 64.	Shaw, H. G. 69.
Ladenburg, A. 81.	Osborne, Th. B. 88. 89.	Shields, J. 68.
Landolt, H. 64.	Paul, C. 74.	Smith, E. F. 70.
Laurie, A. P. 88.	Paschen, P. 62.	Stock, A. 77.
Lee, C. 61.	Paschkowsky, B. 74.	Stollberg, K. 76.
Leduc, A. 68.	Péchar, E. 68.	Stone, W. E. 88. 84.
Lahner, V. 70.	Pfeffer, G. 91.	Storch, L. 77. 90.
Lindemann, 82.	Ponzo, G. 74.	Tammann, G. 65.
Magnanini, G. 72.	Racolt, F. M. 61.	Test, H. 84.
Mahon, R. W. 82.	Rideal, S. 91.	Tolomei, G. 89.
Maquenne, L. 81.	Richards, Th. W. 69.	Thomas, 68.
Marchal, E. 87.	Rogers, E. F. 69.	Traube, H. 68.
Matthias, E. 64.	Rosenfeld, M. 72.	Voorhees, Cl. G. 89.
Mc Coy, H. H. 84.	Rosenfeld, A. 51.	Warklyn, J. A. 88.
Merz, V. 74.	Radoff, F. 78.	Warren, H. N. 70.
Meslans, M. 61.	Sancti, G. de, 79.	Watson, G. 70.
Meyerhoffer, W. 61.	Schneider, R. 72.	Wehmer, C. 78.
Miolati, 65.	Schönrock, O. 66.	Williams, P. 91.
Motten, 92.	Scott, A. 68.	Wynne, W. P. 80.
Neuburger, A. 76.	Sell, W. J. 88.	Young, S. 68.

Bericht über Patente.

	Seite		Seite
Nagel, J., in Chemnitz. Apparat zur Gewinnung von destillirtem und sterilisirtem Wasser. (D. P. 71899/1898)	93	Brittingham, W. B., in New-York. Seife mit Zusatz von wolframsauren Alkalien. (D. P. 71180/1892)	95
Knoop, A., in Minden (Westfalen). Retortencen zur Gewinnung von Kohlensäure aus Mineralien. (D. P. 71657/1898)	94	Doller, Fr. und Wolfenstein, R., in Berlin. Verfahren und Apparat, um Gewebe wasserdicht zu machen. (D. P. 71552/1892)	95
Sternberg, L., in Jersey City (Staat New Jersey, V. St. A.). Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus organischen Stickstoffverbindungen. (D. P. 71408 1892)	94	Fischer, H., in Boblingen b. Augsburg. Bobinen- oder Cops-Spindel aus einer Legirung von Blei, Kupfer und Antimon. (D. P. 71740/1898)	96
Taqst, H., in Paris. Verfahren zur Darstellung von Baryum- und Strontiumhydroxyd mittels Elektrolyse. (D. P. 71788/1898)	94	Edmondson, Ch. L., in Woodport bei Stockport (England). Verfahren zum Aufdrucken von mehrfarbigen Mustern auf Gewebe. (D. P. 71708/1892)	96
Hulin, P. S., in Pontet d'Avignon (Dep. Vaucluse, Frankreich). Verfahren zur Reinigung von Alkali-aluminat-Laugen. (D. P. 71407 1892)	94	Wendt, G., in Berlin. Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfosäuren in Gegenwart von Infusorienerde. (D. P. 71556/1892)	96
Wells, A. W., in Lyndewoods, Greenhill Park, Harlesden. Apparat zum Carburiren von Gas oder Luft. (D. P. 71208/1892)	95	Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Piperazin. (D. P. 51576/1898)	96
Toussaint, G., in Gumbinnen. Verfahren zur Herstellung von Juchtenleder. (D. P. 71082/1892)	95	Freund, M., in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Estern des Nacelins. (D. P. 71797/1898)	96

Seite	Seite
Roy, E., in Paris. Verfahren zur Reinigung von Gerb- und Farb-extracten. (D. P. 71638/1898) . . . 97	des Patentes 45776. (D. P. 71494/1892) . . . 99
E. Fontenilles & Desormeaux in Paris. Verfahren zur Reinigung und Entfärbung von tannin-haltigen Flüssigkeiten. (D. P. 71777/1892) . . . 97	Farbwerke vorm. Meister, Lu-cius & Brüning, in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung der α -Naphtoltrisulfosäure des Pa- tentes 58058 aus α -Naphtylamin- trisulfosäure. (D. P. 71495/1892) . . . 99
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Naphthazarin. (D. P. 71866/1892) . . . 97	Theil, P. in Köpenick bei Berlin. Herstellung guajakharzhaltiger Po- litur. (D. P. 71584/1892) . . . 100
Badische Anilin- und Soda- fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. (D. P. 71435/1892) . . . 97	Brand, E. in Rostock i. M. Ver- fahren zur Herstellung einer halt- baren und geruchsfreien thierischen Leimgallerte. (D. P. 71488/1891) . . . 100
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Nitrosoresorcinazofarbstoffe, wel- che sich von Amidocarbonsäuren ableiten. (D. P. 71442/1892) . . . 98	Jacobsen, E. in Berlin. Malver- fahren für Wasserfarben (D. P. 71444/1892) . . . 100
Cassella, L. & Co., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Polyzofarbstoffen, welche $\alpha_1\alpha_1$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_2$ -disulfo- säure in Mittelstellung enthalten. (D. P. 71487/1891) . . . 98	Gräfe, E. in Altona-Ottensen. Ver- fahren zur Aufbereitung und Halt- barmachung von Fischfleisch. (D. P. 71177/1892) . . . 100
Badische Anilin- und Soda- fabrik, in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Ueberführung von Rhodaminen in höher alkylirte blauschigere Farbstoffe. (D. P. 71490/1892) . . . 99	Meching, M. in Berlin. Pneuma- tischer Flaschenverschluss. (D. P. 71251/1891) . . . 100
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung der α_1 -Naphtol- $\beta_3\alpha_4$ -disulfosäure aus der α -Naphtylamin-disulfosäure	Kathreiner's, F., Nachfolger in München. Behandlung von Kaffee- bohnen mit einem Extract aus Kaffee oder Cacaoschalen während des Röstens. (D. P. 71373/1893) . . . 101
	— Herstellung von Kaffeesurrogaten aus Getreide und Malz. (D. P. 71462/1893) . . . 101
	Seyferth, F., in Hamburg. Ver- packung von Eiern für den Ver- sandt. (D. P. 71465/1893) . . . 101
	Universal Carbonating Com- pany in Newark (Staat New- Jersey, V. St. A.). Apparat zum Imprägniren von Bier mit Kohlen- säure. (D. P. 71543/1892) . . . 101

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Badische Anilin- und Soda- fabrik 97. 99.	Lucius & Brüning 99.	Roy, E. 97.
Brand, E. 100.	Fischer, M. 96.	Seyferth, F. 101.
Brittingnam, W. B. 95.	E. Fontenilles & Desor- meaux 97.	Sternberg, L. 94.
Cassella, L. & Co. 98.	Freund, M. 96.	Taquet, H. 94.
Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Sche- ring) 96.	Gräfe, E. 100.	Theil, P. 100.
Doller, Fr. 95.	Hulin, P. S. 94.	Toussaint, G. 95.
Edmondson, Ch. I. 96.	Jacobsen, E. 100.	Universal Carbonating Company 101.
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 97. 98.	Kathreiner's, F., Nachf. 101.	Wells, A. W. 95.
Farbwerke vorm. Meister,	Knoop, A. 94.	Wendt, G. 96.
	Meching, M. 100.	Wolfenstein, R. 95.
	Nagel, J. 98.	

Sitzung vom 5. Februar 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Feier des hundertjährigen Geburtstages Friedrich Ferdinand Runge's am 8. Februar cr. in Oranienburg stattfinden wird; von Seiten des Festcomités ist der Gesellschaft eine Einladung zugegangen. Bei der Feier, welche morgens um 11½ Uhr in der Aula des Königl. Seminars vor sich gehen wird, wird Hr. Prof. Dr. O. N. Witt im Namen der deutschen chemischen Gesellschaft die Gedächtnisrede halten. Eine Abendfeier findet im Hôtel Eilers statt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Thun, Dr. Karl, Elberfeld;
Ferrand, Lucien, Berlin;
Gossmann, Dr. Herm., Höchst a. M.;
Graf, Franz, {
Hilgers, Herm., { Erlangen;
Stramer, Wilh., {
Brauns, Wilh., Quedlinburg;
Pherton, Prof. Wm. Mc., Columbus;
Ganzert, Dr. Rob., Eisenach;
Puckner, W. A., { Heidelberg;
Thorpe, {
Witte, Dr. Friedr. Karl, Gostock;
Plange, Rud., Strassburg i. E.;
Schmidt, Alfred, Cöln a. Rh.;
Jacobson, Victor, Charlottenburg;
Blacher, Karl von, Riga;
Bigelow, J. Lawrence, Boston;
Hemmelmayr von Augustenfeld, Franz, Prag;
Tucker, G. R., Boston;
Kunz-Krause, Dr. H., Lausanne;
Schad, Dr. Philipp, Northwich;

Alexander, W.,
 Haase, Dr. Herm.,
 Dobrin, Carl,
 Goeldner, M.,
 Langfurth, Dr. Ad., Altona;
 Granger, J. D., Berlin;
 Wesenberg, Joh., Leipzig;
 Blank, R., Charlottenburg;
 Beensch, Leo,
 Fritz, Victor,
 Basse, Georg,
 Strehle, Arnold,
 Paulsen, O., Rerval.

} Berlin;

} Berlin;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Walker, J. Wallace, Brüderstr. 21, Leipzig (durch R. Behrend und H. Stobbe);

Heidrich, H., Universitäts-Laboratorium Heidelberg (durch Paweck, H., E. Knoevenagel und K. Auwers);

Luxemburg, Dr. K., Meckenheimerstrasse 108a, Bonn (durch

Pauly, Herm., Baumschulen-Allee 16. } R. Anschütz und J. Bredt);

Base, Daniel,

Bucher, J. E.,

Chamberlin, W. E., } Johns Hopkins University, Baltimore
 (durch I. Remsen und Ed. Renouf);

Hartmann, R. N.,

Walker, M. S.,

Rolotsek, Alfred, } Chem. Inst. Bonn (durch R. Anschütz
 Pfeiffer, Paul, } und H. Reitter);

Ley, Heinr., Martinsgasse 7, Würzburg (durch A.

Hillkowitz, Gabriel, Domstr. 39, Hantzsch u. J. Tafel);

Zeyneck, Dr. Rich. Ritter von, Alserstr., Wien (durch E. Ludwig und H. Jahn);

Bamberger, Heinr.,

Goecke, Wilh.,

Meyer, Hans,

Reindel, Hans,

Scheitz, Paul,

Simon, Leo,

Sommer, Rich.,

Uebel, Max,

Towett, H. A. D., 17 Bloomsbury Sq. London (durch W. R. Dunstan und A. L. Bossi);

} Polytechnikum, München (durch W. v. Miller und J. Plöchl);

Schwarz, Ph., Chem. Inst. Marburg (durch Th. Zincke und F. W. Küster;

Nold, Aug., Arcisstr. 1, München (durch H. v. Pechmann und F. Hoffmann);

Brochet, André, 12 rue Mabillon, Paris (durch A. Etard und M. G. Bémont);

Blaskopf, Karl, Chemiegebäude, Zürich (durch E. Bamberger und R. Scholl);

Jeller, Rud., Bergakademie, Leoben (durch E. Donath und J. Habermann);

Klamt, E., Novalisstr. 14,) Berlin N. (durch G. Pulver-

Schander, A., Artilleriestr. 29,) macher und W. Traube);

Heinecke, Albert, Director der Königl. Porzellanmanu-
factur, Berlin, Wegelistr. (durch F. Tiemann und W. Will).

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

l. V.:

W. Will.

Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 24. Januar 1894.

Anwesend die HHrn. E. Fischer, S. Gabriel, E. Jacobsen, H. Jahn, H. Landolt, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will.

1. Der Vorsitzende verliest die Dankschreiben der HHrn. C. Graebe und C. Liebermann auf das Glückwunschschreiben, welches der Vorstand zum 25jährigen Jubiläum ihrer ersten Veröffentlichung über die künstliche Bildung des Alizarins an sie gerichtet hat.

2. Die Berichte sollen im Jahre 1894 in einer Auflage von 3700 Exemplaren gedruckt werden.

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

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

5. Zum stellvertretenden Redacteur wird Hr. von Dechend unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 24. Januar 1886 angeführten Bedingungen wiedergewählt, und für denselben eine Remuneration von 2500 Mk. bewilligt.

6. Zum Ordner der Referate wird Hr. W. Will wiedergewählt, und für denselben eine Remuneration von 2000 Mk. pro 1894 bewilligt. Ausserdem werden demselben zur Honorirung besonderer

Dienstleistungen und zur Bestreitung laufender, durch die Referate veranlasster Auslagen 300 Mk. zur Verfügung gestellt.

7. Pro 1894 werden für den Gehilfen der Redaction 1900 Mk.

» » » » » des Schatzmeisters 1500 »

» » » » » des Secretariats 1000 »

bewilligt. Die Remunerationen sind vierteljährlich pränumerando zu zahlen.

8. Für die Herstellung des Registers pro 1893 der Berichte werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

9. Zur Ergänzung von Lücken in der Bibliothek der Gesellschaft werden dem Bibliothekar wiederum 300 Mk. zur Verfügung gestellt.

10. In Folge der Wahl des Hrn. E. Fischer zum Präsidenten der Gesellschaft zählt der Vorstand z. Z. nur einen einheimischen Vice-Präsidenten. Der Vorstand ersucht sein Mitglied, Hrn. C. Liebermann, das Amt eines zweiten, einheimischen Vice-Präsidenten bis Ablauf des Jahres 1894 zu übernehmen und cooptirt für Hrn. C. Liebermann als Ausschuss-Mitglied für dieselbe Zeit Hrn. H. Drehschmidt.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

F. Tiemann.

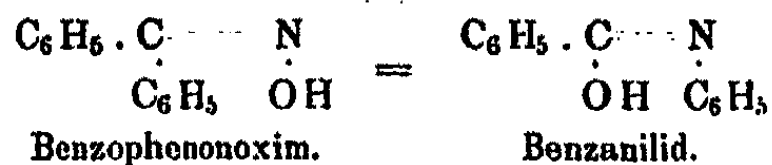
Mittheilungen.

54. Ernst Beckmann: Ueber die Reaction zur Umlagerung von Oximidoverbindungen in Amide.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

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

Die Neigung der Ketoxime, sich in die isomeren Amide umzulagern, ist von mir zunächst bei der folgeweisen Behandlung von Benzophenonoxim mit Phosphorpentachlorid und Wasser beobachtet worden. Wie mehrfach erwähnt, besteht das Typische der Reaction in einem Platzwechsel des Alkyls gegen das Hydroxyl:



Als Zwischenproduct wurde Benzanilidimidechlorid gewonnen, welches an Stelle der Hydroxylgruppe des Endproductes ein Chloratom enthält.



Benzanilidimidechlorid.

Man könnte annehmen, dass Phosphorpentachlorid zunächst in normaler Weise Hydroxyl durch Chlor ersetze und die hierdurch veränderten Affinitätsverhältnisse zur Umlagerung führen. Um die Berechtigung solcher Annahme zu prüfen, habe ich die Umlagerung auch durch andere Agentien hervorzubringen versucht und gefunden, dass zahlreiche Substanzen, z. B. Phosphoroxychlorid, Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid dieselbe hervorzu bringen vermögen. Es erscheint nicht sehr glaublich, dass in allen diesen Fällen ein dem Imidechlorid analoges Zwischenproduct entstehe und mithin fraglich, ob immer als erste Phase die Bildung von Körpern mit negativen Gruppen am Stickstoff anzusehen ist. Solche Betrachtungen haben auch wohl zu den wiederholten Aeussierungen von anderer Seite geführt, dass der Mechanismus der Umlagerungsreaction durchaus dunkel sei. Ueber den Vorgang mich selbst näher zu verbreiten, habe ich bisher vermieden, weil sich bei mir immer mehr die Meinung befestigte, dass die Umlagerungsmittel zum Theil »katalytisch« wirken. Ob Umlagerung eintritt und in welchem Sinne, wird in diesem Falle von der relativen Stabilität der in Betracht kommenden Körper abhängen. Das vorhandene Agens kann durch Uebertragung von Energie¹⁾ den Anstoss zur Umlagerung geben, indem es das bisher bestehende labile System, welches nach Ostwald besser als »metastabil« bezeichnet wird²⁾, veranlasst, ein stabileres Gleichgewicht aufzusuchen. Abgesehen von der Dazwischenkunft fremder Energie, erstrebt eine chemische Umwandlung die Bildung desjenigen Systems von Stoffen, bei welchem die meiste Wärme entwickelt wird.

Nach den Untersuchungen von Ostwald und Arrhenius³⁾ kommt in manchen Fällen den Wasserstoff- bzw. den Hydroxylionen, welche eine besonders grosse Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, die Fähigkeit zu, chemische Vorgänge anzuregen. Der invertirende Einfluss der Säuren gegenüber Rohrzucker, die verseifende Wirkung der Basen gegenüber Estern stehen in directer Abhängigkeit von der Zahl der freien Ionen, welche hier leicht aus dem elektrischen Leit-

¹⁾ Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, 517; E. Pringsheim, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 145.

²⁾ a. a. O. Bd. II, 517.

³⁾ Vgl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., 2, 608 (1887); Nernst, theoret. Chemie, S. 433 (1893).

vermögen ermittelt werden kann¹⁾. Skraup, welcher annimmt²⁾, dass die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure durch katalytische Anregungen erfolgt, vermisst bei diesem Process eine Beziehung zwischen dem elektrischen Leitvermögen, d. h. der Tendenz zur Ionenbildung und der Umwandlung. In sehr vielen Fällen vermag die Leitfähigkeit keinen sicheren Aufschluss über die Ionenbetheiligung an der Reaction zu geben.

Die Wirkung der vorhandenen freien Ionen des Katalysators kann durch die bei der angeregten Reaction freiwerdende Energie unterstützt werden. Sodann kommen bei chemischen Umsetzungen nothwendig auch anderweit Atome oder Atomcomplexe vorübergehend in den nascirenden oder Ionenzustand und können ihrerseits während der Dauer ihres Bestehens zu Reactionen derselben oder anderer Art Veranlassung geben. J. J. Thomson hat jüngst³⁾ die grosse katalysirende Wirkung, welche Wasser auf chemische Reactionen auszuüben vermag⁴⁾ auf eintretende Ionisation zurückzuführen versucht.

Da Nernst jüngst einen Parallelismus zwischen dissociirender Kraft und der Dielektricitätsconstanten erkannt hat, das Wasser aber weitaus die grösste Dielektricitätsconstante besitzt, würde dieses der Ionenbildung besonders förderlich sein. Es stände nichts im Wege auch die Umlagerung von Oximen auf die primäre Ablösung von Ionen und die darauf folgende Herstellung eines stabileren Zustandes zurückzuführen. Die Substanzen brauchen deshalb während der Umlagerung keine Steigerung des elektrischen Leitvermögens zu zeigen, was sie nach einem ausgeführten Versuche auch nicht thun.

Die Lockerung von Valenzen und schliessliche Ablösung von Atomen bezw. Atomcomplexen kann auch auf mannigfache andere Weise veranlasst werden. Man weiss, dass Temperaturerhöhung sehr oft Umlagerung oder überhaupt einen stabileren Zustand herbeiführt. Ebenso kann die im Beginn einer Reaction durch Wechselwirkung weniger Moleküle freiwerdende Wärme oder Energie nun selbständig ein immer weiteres Fortschreiten des Vorganges veranlassen, wodurch die Zahl der zunächst abgespaltenen Ionen ganz ausser Verhältniss

¹⁾ Vgl. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 226; Bugarszky, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 417; Ostwald, über Autokalyse, Verh. d. sächs. Ges. d. Wiss. 1890, 189; Hjelt, diese Berichte 24, 1236; P. Henry, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 96; U. Collan, daselbst 10, 130; Ostwald Oxydation und Reduction, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 127.

²⁾ Wiener Monatsb. 12, 107.

³⁾ Philosophical Magazine, October 1893.

⁴⁾ Dixon, Lond. Phil. Trans. 1884, 617; L. Meyer diese Berichte 19, 1099; vergl. Nernst, theoret. Chemie S. 534; R. E. Hughes, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 396; Baker, Chem.-Ztg. 17, 745; R. Otto, diese Berichte 26, 2050.

zur Gesamtwirkung tritt. Wie in analoger Weise Energie verschiedener Art zur Disgregation und folgender neuer Gruppierung der Atome führen kann, zeigt die Anregung chemischer Vorgänge durch Lichtstrahlen, Schallwellen u. s. w. Wie sehr aber kleine Unterschiede in der Beschaffenheit des Katalysators von Wichtigkeit sein können, geht daraus hervor, dass z. B. Lichtstrahlen von verschiedener Wellenlänge ganz verschiedene chemische Wirkungen äussern, sowie dass Jodstickstoff auf einer hochtönenden Saite explodiert, auf einer tief-tönenden dagegen nicht ¹⁾).

Die angestellten Betrachtungen, in welchen die bei chemischen Reactionen freiwerdenden Atome bzw. Atomgruppen mit Ionen als gleichwerthig behandelt sind, würden zu der am Schluss dieser Mittheilung nochmals berührten Auffassung stimmen, dass die Atome in der Verbindung durch elektrische Kräfte zusammengehalten werden ²⁾. Gleichviel wie man sich die Wirkung von Katalysatoren denkt, so glaube ich doch in den kürzlich beschriebenen Umlagerungen des Stickstoffbenzylbenzaldoxims ³⁾ den Hinweis dafür zu erblicken, dass katalytische Wirkungen bei der Umlagerung von Oximidokörpern mehr als bisher mit in Betracht gezogen werden sollten. Bereits sehr geringe Mengen von Säurechloriden vermögen grosse Mengen des Stickstoffäthers glatt in das entsprechende Amid zu verwandeln. Die Bemühungen, Zwischenproducte zu isoliren, haben nicht zu einem positiven Ergebniss geführt. Auch durch Säureanhydride wird vielfach schon in der Kälte Umlagerung bewirkt; dabei geht das Amid je nach der Natur der wirkenden Stoffe entweder ganz oder zum Theil oder nicht in sein Acidylderivat über. So entsteht z. B. aus Stickstoffbenzylbenzaldoxim durch Benzoëssäureanhydrid glatt ein Benzoylderivat, während Essigsäureanhydrid unter allen Umständen ein Gemisch von Amid und dessen Acetylproduct liefert.

Bei N-*p*-Nitrobenzylbenzaldoxim bildet sich aber nach den hier angestellten Versuchen von Winheim ⁴⁾ durch beide Anhydride nur das Amid. Unter den eingehaltenen Bedingungen lässt sich das betreffende Säureradical in das fertige Amid nicht einführen.

Das besondere umlagernde Bestreben der Chloride und Anhydride von Benzoëssäure bzw. Essigsäure im Gegensatz zu den freien Säuren ist vielleicht mit einer Neigung der ersteren, auf Hydroxylgruppen zu reagiren, in ursächlichem Zusammenhang. Unbeschadet der katalytischen Natur eines chemischen Vorgangs braucht

¹⁾ Champion und Pellet, Compt. rend, 77, 55 und Pringsheim a. a. O.

²⁾ Ueber die Schwierigkeiten, welche einer elektrischen Theorie der chemischen Verwandtschaft entgegenstehen, vergl. Ostwald, allg. Chemie (2. Aufl.) Bd II, 804.

³⁾ Diese Berichte 26, 2272.

⁴⁾ Dissertation, Erlangen 1893.

nicht nothwendig die Gesamtmenge des Katalysators intact zu bleiben. Von der Menge der entstehenden Additions-, Substitutions- oder anderweitiger Reactionsproducte, deren Bildung mit einem Verbrauch des Agens verbunden ist, wird es abhängen, wieviel von diesem zur vollständigen Umlagerung nöthig ist. Zur Beurtheilung eines chemischen Vorganges wird es von Interesse sein, die Minimalmengen des Agens kennen zu lernen, durch welche die Reaction zu Ende geführt werden kann.

Eine Herabminderung des Agens hat vielfach noch den praktischen Vortheil, dass die Umlagerungsproducte leichter rein erhalten werden.

Ob man, von den Beobachtungen bei den Stickstoffäthern¹⁾ ausgehend, auch die Umlagerung anderer Oximidverbindungen als eine zum Theil katalytische betrachten darf, muss noch erst durch Versuche controlirt werden²⁾.

Vorläufig ist festgestellt worden, dass Benzophenonoxim und Acetophenonoxim, an denen die Umlagerungsreaction zuerst demonstriert wurde, durch relativ geringe Mengen Phosphoroxychlorid bzw. Phosphorpentachlorid direct in Benzanilid bzw. Acetanilid umgelagert werden.

Man wird geneigt sein, das was etwa bei den freien Ketoximen zutrifft, auch auf die freien Aldoxime zu übertragen und so lag es nahe, auch hier an eine katalytisch anregende Wirkung der umlagernden Agentien zu denken.

Als ich bei der Behandlung der beiden Benzaldoxime mit einer Absorption von Chlorwasserstoffgas in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig Benzamid und Benzonitril erhielt, so glaubte ich, dass die Reaction analog wie bei den oben erwähnten Stickstoffäthern und den Ketoximen wesentlich in Folge katalytischer Anregung verlaufe. Dass sich unter den obwaltenden Umständen nicht ausschliesslich Benzamid, sondern auch das Nitril bildete, hielt ich für eine secundäre Erscheinung. Hydroxyl und Wasserstoff konnten sich bei ihrem Austausch theilweise zu Wasser vereinigen und ich glaubte, dass diese nachträgliche Vereinigung durch die Anwesenheit wasserentziehender Mittel im Reaktionsgemisch befördert werde.

¹⁾ Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit den HHrn. Winheim, Dütschke und Götze ausführe, zeigen, dass andere Stickstoffäther und verwandte Umlagerungsmittel sich analog verhalten.

²⁾ Die Verwandlung von Oximen in stereoisomere Formen geschieht vielfach unter Bedingungen, welche nur durch Annahme katalytischer Wirkungen verständlich werden, doch will ich darauf im Augenblicke nicht näher eingehen.

Da A. Hantzsch bezweifelt hat ¹⁾, dass sich unter den von mir angegebenen Bedingungen überhaupt Benzamid bilde, muss ich auf meine früheren Beobachtungen zurückkommen.

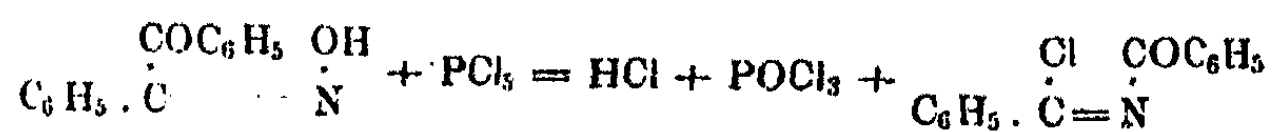
Aus dem Gang meiner Untersuchungen geht hervor, dass ich in der umlagernden Mischung aus Essigsäureanhydrid, Eisessig und gasförmiger Salzsäure die letztere als das wesentlich umlagernde Agens betrachtet habe.

Werden nach meiner ersten Angabe ²⁾ 2 g α -Benzaloxim in einer Mischung von 8 g Eisessig und 2 g Essigsäureanhydrid mit gasförmiger Salzsäure unter Kühlung (Eiswasser) gesättigt und im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt, so erhält man beim folgenden Eintragen in überschüssige concentrirte Sodalösung neben Benzonitril eine feste Abscheidung. Nach Aufnehmen mit Aether und Eindunsten auf dem Wasserbade hinterblieben 1.3 g fester Rückstand, dessen erste Krystallisation sofort quadratische Täfelchen von Benzamid, Schmp. 126°, liefert. Wird der Rückstand der Mutterlauge mit Natronlauge übergossen, so hinterbleibt wiederum bei 126° schmelzendes Benzamid, wogegen in der Natronlösung durch Kohlensäure kein unverändertes Oxim abgeschieden wird. Dagegen resultirt wirklich kaum Benzamid, wenn man wie Hantzsch am Rückflusskühler kocht und dabei die wirkende Salzsäure alsbald austreibt. In diesem Falle wurden bei einer Wiederholung des Hantzsch'schen Versuches aus 2 g Oxim nur 0.137 g fester Substanz erhalten. Auch in den bei gewöhnlicher Temperatur nach meiner zweiten Angabe ³⁾ angestellten Umlagerungsversuchen habe ich dieselben Resultate wie früher erhalten. 1 g α -Oxim in 4 g Eisessig und 1 g Essigsäureanhydrid gelöst, wurden mit gasförmiger Salzsäure unter Kühlung in Eiswasser gesättigt und im verschlossenen Rohr 2 Tage im geheizten Zimmer (Winter) zur Seite gestellt. Beim Eintragen in 105 ccm concentrirter Sodalösung resultirte eine halbfeste Abscheidung mit Nitrilgeruch. Nach viermaligem Ausschütteln mit Aether, hinterliess dieser 0.6 g festes Product, welches fast ausschliesslich aus den quadratischen Täfelchen des Benzamids bestand (Schmp. 127°).⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte 24, S. 18, insbesondere S. 24. ²⁾ Diese Berichte 22, 443; vergl. diese Berichte 20, 2581. ³⁾ Diese Berichte 23, 1690.

⁴⁾ Bemerkung von A. Hantzsch. Hr. Prof. Beckmann hatte die Freundlichkeit, mich vor dieser Veröffentlichung von seinen Versuchen in Kenntniss zu setzen und mich dadurch zur Wiederholung derselben zu veranlassen. Danach bestätige ich zunächst gern, dass ich nicht nur aus Benzantialdoxim, sondern auch aus Benzsynaldoxim unter den von Beckmann zuerst (Ber. 23, 433) angegebenen Bedingungen stets dann Benzamid in reichlicher Menge und Benzonitril nur untergeordnet erhielt, wenn das Oxim unter Raskühlung vorsichtig erst in das Gemisch von Essiganhydrid und

Unter den früher von mir beobachteten Versuchsbedingungen entsteht somit wirklich das Amid. Dass aus fertig gebildetem Benzamid nachträglich durch Einwirkung der angewandten umlagernden Mischung Nitril hervorgehe, ist in Uebereinstimmung mit einem Versuch von Hantzsch nicht anzunehmen. Nach dem folgenden Versuche, welcher mit einem am Kohlenstoff benzoylirten Oxim, d. i. α -Benzilmonoxim, ausgeführt wurde, erscheint es nicht ganz ausgeschlossen, dass aus einem intermediär auftretenden Derivat des Amids Nitril hervorgehen kann. Die Umlagerung des α -Benzilmonoxims mit Phosphorpentachlorid (je 1 Molekül) vollzieht sich in normaler Weise, entsprechend der folgenden Gleichung:



Aus diesem Chlorid gehen sowohl bei der Reaction mit erwärmter Sodalösung als auch bei der Behandlung mit Silberoxyd schon in der Kälte zum Theil Benzonitril nebst Benzoylchlorid beziehungsweise Benzoësäure als Spaltungsproducte hervor. Aus dem Chlorid, welches in reinem Zustande bei 84° schmilzt, lässt sich aber sehr leicht auch Dibenzamid erhalten, welches nun seinerseits zur Bildung von Nitril nicht mehr befähigt ist. Ueber diese und analoge Verbindungen werde ich in Gemeinschaft mit Hrn. Sandel später weitere Mittheilungen machen.

Essigsäure eingetragen und dann ebenso mit Salzsäure gesättigt worden war. In der citirten Notiz von Beckmann ist zwar Kühlung bei dieser zweiten Phase, nicht aber Vermeidung von Temperatursteigerung bei der ersten Phase vorgeschrieben. Und auf diesen Punkt ist die Verschiedenheit unserer Beobachtungen zurückzuführen. Die Versuche, welche mir ausschliesslich Benzonitril ergaben, sind bei Gelegenheit meiner Configurationsbestimmung der Aldoxime ausgeführt worden, also zu einer Zeit, da es noch nicht bekannt war, wie leicht die Synaldoxime in Form ihrer Acetate in Nitrile übergehen. Diese Umwandlung erfolgt, wie inzwischen von mir ermittelt wurde, so leicht, dass man bei der Behandlung der Synoxime mit Essigäthydrid sehr häufig eben statt der gesuchten Acetate die Nitrile erhält. Dieser Zerfall war danach jedenfalls bei meinen Versuchen in der ersten Phase eingetreten; danach konnte die Salzsäure aus dem einmal gebildeten Nitril alsdann kein Amid mehr erzeugen. Höchst wahrscheinlich sind sie auch vor Allem nach der späteren Angabe Beckmann's (Ber. 23, 1691) angestellt worden, woselbst auch Beckmann aus Anisaldoxim einmal nicht zuerst Anisamid, sondern Anisnitril erhalten zu haben angiebt. — Danach sind also beide Beobachtungen richtig und der Widerspruch zwischen ihnen wird dadurch erklärt, dass in einem scheinbar geringfügigem Punkte etwas anders verfahren wurde. Die genaue Präcisirung dieser Bedingungen hat gegenwärtig um so mehr an Interesse verloren, als es jetzt auch von Beckmann anerkannt wird, dass das Benzsynaldoxim direct nur in Benzonitril und nicht in Benzamid übergeht.

Nach dem vorliegenden Versuchsmaterial erscheint es mir indessen am einfachsten, anzunehmen, dass es bei der katalytisch angeregten Umlagerung des Aldoxims zu einer völligen Vereinigung der abgespaltenen Hydroxylgruppen mit den Wasserstoffatomen zu Wasser unter Hinterlassung von Nitril kommt, zumal das von mir erhaltene Benzamid in anderer Weise entstanden gedacht werden kann. Weitere Versuche haben nämlich gezeigt, dass die umlagernde Mischung nicht nur aus dem Benzaldoxim, sondern auch aus Benzonitril das Benzamid oder ein Acetylderivat desselben zu bilden vermag. Diese Wirkung erscheint auffallend, und Hantzsch giebt sogar einen Versuch an¹⁾, nach welchem Benzonitril unter obigen Bedingungen unverändert bleiben soll. Leitet man in Benzonitril direct oder nach dem Lösen in Benzol unter Abkühlen Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so wird bei folgender Behandlung mit kohlensaurem Natron und Aether fast ausschliesslich unverändertes Benzonitril wieder erhalten.

In gleicher Weise verändert sich dasselbe nicht durch mehrstündiges Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid ohne Salzsäure auf dem Wasserbade. Auch aus einer Lösung von Benzonitril in Eisessig und Essigsäureanhydrid wird nach dem Einleiten von Salzsäuregas in der Kälte durch Behandlung mit Sodalösung und Aether zunächst unverändertes Benzonitril erhalten. Dagegen resultiren daneben nach kürzerer oder längerer Zeit Gemische von Blättchen und Nadeln, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt oder im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Aether lassen sich die aus Benzamid bestehenden Blättchen von den leichter löslichen Nadeln abtrennen. Letztere bestehen aus Acetbenzamid und geben durch Kochen mit Sodalösung bis zur beginnenden Ammoniakentwicklung in Benzamid über. Der Schmelzpunkt der reinen Acetverbindung liegt bei 115°. Eine Mischung derselben mit Benzamid (Schmp. 127°) beginnt schon bei 86° zu schmelzen. Dem bei der Umlagerung von Benzaldoxim entstehenden Benzamid ist vielfach etwas von der Acetverbindung beigemischt.

Ein mit dieser identisches Product wird erhalten durch 3 stündiges Erhitzen von Benzamid mit Essigsäureanhydrid auf 170°.

Moleculargewicht des Acetbenzamids in Eisessig.

Ber. für $C_9H_9O_2N = 163$.

- I. Product aus Nitril gef. 167, 167.
- II. » » Benzamid » 177, 173.

Inzwischen ist dasselbe Product vom Schmp. 115° von Colly beschrieben worden²⁾. Die vorstehenden Versuche zeigen, dass die

¹⁾ Diese Berichte 24, 40, Zeile 3 v. unten.

²⁾ Americ. Journ. 1891, 13, 6.

Anlagerung der Bestandtheile des Wassers bezw. der Essigsäure durch die Anwesenheit von Salzsäure in hohem Maasse begünstigt wird. Hier liegt wohl wieder eine zum Theil katalytische Wirkung vor.

Es mag noch bemerkt werden, dass bei der Behandlung von Benzantialdoxim mit der erwähnten Mischung schon in der Kälte die Acetylverbindung desselben aus dem Chlorhydrat des Synaldoxims entsteht und das Nitril hier wesentlich aus dem Acetantialdoxim hervorgeht.

Aus den Ergebnissen der Umlagerung sind von mir keine Schlüsse über die Constitution der Oximidogruppe gezogen worden. Von der Auffassung ausgehend, dass gewöhnliches α -Benzaldoxim durch Einwirkung von Salzsäuregas zunächst in die isomere Verbindung verwandelt wurde und diese ebenfalls die von der ersteren Substanz erwarteten Verbindungen liefere, wurde auch dem Isomeren die Atomgruppierung $C_6H_5 \cdot C \cdot N$ zugesprochen, welche sich durchaus bestätigt hat.

Aus dem Gesagten erklärt sich leicht das Ergebniss vor Kurzem angeführter Versuche über Salicylaldoxim¹⁾, nach welchen dasselbe bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid, Salicylnitril, beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr Salicylamid liefert. Der Umstand, dass von den Aldoximen bei der Einwirkung von Säureanhydrid u. s. w. bei weitem leichter Nitrile gebildet werden als von den entsprechenden Amidon, deutet darauf hin, dass im ersteren Falle die Wasserabspaltung keine directe, sondern eine durch Umlagerung eingeleitete ist. Wenn aus Salicylantialdoxim²⁾ durch Essigsäureanhydrid relativ leicht Nitril hervorgeht, so ist daraus kein Schluss gegen die Annahme von Hantzsch zu ziehen, nach welcher bekanntlich die Antioximform wenig geneigt sein soll, Wasser abzuspalten. Ebenso wenig hat die von Minunni gemachte Beobachtung, dass Benzantialdoximbenzoyläther bereits in der Kälte bei Wasserabschluss durch gasförmige Salzsäure Nitril bilde, widerlegenden Werth.

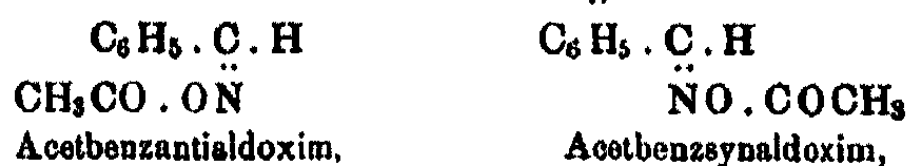
In Gemeinschaft mit Hrn. Kieffer ausgeführte später mitzutheilende Versuche werden zeigen, dass bei Einführung anderer Säureradiale z. B. des Phenylsulfonylrestes, Antialdoxime Derivate geben, welche sehr leicht spontan Nitril abspalten.

Nicht die absolute, sondern die relative Neigung der Acetaldoxime³⁾ bei der Einwirkung von Sodalösung Nitril zu bilden, ist von

¹⁾ Beckmann, diese Berichte 26, 2622. ²⁾ a. a. O.

³⁾ Die früher von mir erwähnte, inzwischen von Minunni (Gazetta chim. 22, 2, 164) durch directe Behandlung des Oxims mit Benzoylchlorid dargestellte Benzoylverbindung des Benzantialdoxims wird leicht erhalten, wenn man nach Schotten und Baumann eine Lösung von Benzantialdoxim im 10fachen Gewicht 10procentiger Natronlauge mit Benzoylchlorid schüttelt;

Hantzsch zur Charakteristik der Oximtypen und zur Stütze seiner stereochemischen Auffassung verwendet worden. Durch die Versuche von Hantzsch erscheint es nach Möglichkeit erwiesen, dass die Aldoxime zwei stereoisomere Acetverbindungen:



zu liefern im Stande sind. Man kann allerdings immer noch zweifelhaft sein, ob entsprechend der Configurationsformel der Acetverbindungen ohne Weiteres die freien Oxime wie folgt:



formuliert werden dürfen, wenn schon hier der Rückschluss auf eine analoge Constitution durch die Regenerirbarkeit der Oxime aus den beiden Acetverbindungen einigermaßen gesichert ist. Auf das Verhalten der Aldoxime gegen Phenylecyanat (bezw. Tolylicyanat) kann nicht mehr so sicher als anfangs gebaut werden, nachdem meine¹⁾ und H. Goldschmidt's²⁾ Versuche ergeben haben, dass bei den Synaloximen zwei chemisch verschiedene Substanzen von nicht genügend festgestellter Constitution entstehen können und weiterhin H. Goldschmidt's jüngste Versuche auch bei einem Antialdoxim zwei isomere Products unbekannter Constitution geliefert haben.

Ausser einer Erweiterung des chemischen Beobachtungsmateriales versprechen die Methoden der physikalischen Chemie, welche ohne die Substanz zu verändern anwendbar sind, Aufklärung zu bringen. Dieser Richtung hat sich bereits mit Erfolg A. Hantzsch³⁾ zu-

der sofort ausfallende feste Niederschlag zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Aether oder Ligroin den Schmp. 100—101° und besteht aus langen, etwas breiten Nadeln.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$.

Procente: N 6.22.

Gef. » » 6.32.

Ebenso leicht entsteht die gleiche Benzoylverbindung aus Benzsynaldoxim, wenn man dasselbe mit der doppelten Menge Benzoesäureanhydrid bis über das Zusammenschmelzen (80°) erhitzt, das Reactionsproduct mit Aether aufnimmt und mit Petroläther fällt. Einwirkung von Benzoesäureanhydrid bei niedriger Temperatur führte nicht zu einem Benzoylderivat des Synaloxims. Bei dem Versuche der Benzoylirung des Benzsynaloxims nach Schotten und Baumann entsteht neben der Antibenzoylverbindung reichlich Benzonitril.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3321.

²⁾ H. Goldschmidt (mit Kjellin, Zanoli und van Riesschotten) diese Berichte, 24, 2547; 25, 2573; 26, 2087.

³⁾ Hantzsch und Miolati, Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 1; 11, 737.

gewandt und hier mag auch erwähnt werden, dass H. Goldschmidt¹⁾ aus der Flüchtigkeit des Benzsynaldoxims und der Nichtfluchtigkeit des daraus erhaltenen Stickstoffäthers den Schluss gezogen hat, dass beiden nicht die analoge Constitution zukommen könne. A. Hantzsch hat schon selbst darauf hingewiesen, dass dem freien Benzsynaldoxim die Neigung, Benzonitril zu bilden, in geringerem Maasse zukommt als der Acetylverbindung. Daraus kann aber nicht ohne Weiteres auf verschiedene Constitution geschlossen werden; denn auch bei derselben Configuration braucht nach Hantzsch²⁾ die räumliche Entfernung der correspondirenden Gruppen nicht immer die gleiche zu sein.

An dieser Stelle mögen einige Beobachtungen über das Verhalten der Benzaldoxime in der Hitze Platz finden.

Beim Erwärmen von Benzsynaldoxim äussert sich zunächst keine erhebliche Anziehung zwischen der Hydroxylgruppe und dem typischen Aldehydwasserstoffatom. Im Gegentheil findet eine theilweise Umlagerung zu Antialdoxim statt, wo zwei gewöhnlich als negativ bezeichnete Gruppen Hydroxyl und Phenyl in correspondirender Stellung angenommen werden. Dem Versuche von Hantzsch zufolge ist »der Einfluss des Wasserstoffs auf die Configuration, wenigstens scheinbar, regellos und gegenüber den anderen kohlenstoffhaltigen Radicalen in hohem Maasse wechselnd«, weshalb dem Wasserstoff eine »Sonderstellung« eingeräumt wird.³⁾

Der leichte Uebergang der beiden Benzaldoxime in einander liess erwarten, dass diese in der Hitze zu denselben Producten führen würden. Petraczek³⁾ erhielt aus dem damals allein bekannten Benzantialdoxim am Rückflusskühler Benzoesäure, Ammoniak, Benzamid und einen nicht näher untersuchten, höher schmelzenden Körper. Benzsynaldoxim verflüssigt sich bereits bei Wasserbadtemperatur nach einiger Zeit in Folge theilweiser Umlagerung in die Antiform.

Erhitzt man weiter im geschlossenen Rohr einige Stunden auf etwa 200°, so verwandelt sich die Flüssigkeit in eine fast vollständig feste, nur ganz wenig gebräunte Masse; über derselben findet sich ein geringes Sublimat aus farblosen Krystallen und beim Oeffnen des Rohrs entweicht Ammoniak.

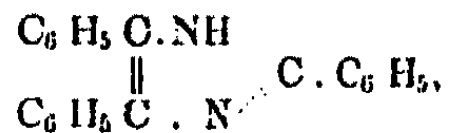
Das aus 3 g Synoxim erhaltene Product löste sich grösstentheils in Aether. Nach Schütteln mit Natronlauge hinterliess der Aether nach dem Verdunsten etwa 0.2 g Benzamid, Schmp. 126 – 129°. Aus der Natronlösung fällte Kohlensäure 0.28 g Synbenzaldoxim, darauf zugesetzte Schwefelsäure reichlich Benzoesäure.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2813.

²⁾ A. Hantzsch, diese Berichte, 25, 2164. Vergl. darüber weiter unten.

³⁾ Diese Berichte 16, 824.

Der im Aether nicht gelöste 0.7—0.8 g betragende Rückstand gab beim Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln vom Schmp. 270—280°, welche sich als identisch mit Lophin,



erwiesen, welches zum Vergleich dargestellt wurde.

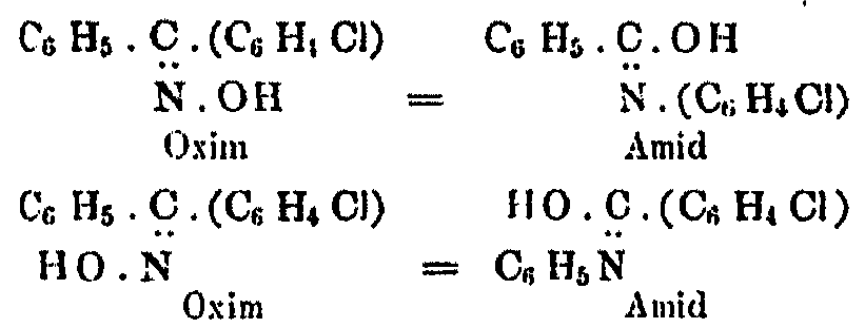
Bei dem gleichzeitigen Versuche mit Antialdoxim erhielt ich ebenfalls Lophin und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der von Petraczek gefundene hochschmelzende Körper mit diesem identisch gewesen ist.

Moleculargewicht in Eisessig: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$: 295.
Gef. „ „ 329.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass Reagentien, welche auf die Benzaldoxime erst bei erhöhter Temperatur einwirken, wie das von Minunni¹⁾ verwendete Phenylhydrazin, zu Constitutionsbestimmungen ungeeignet erscheinen. Bis jetzt dürften die Aldoximformeln von Hantzsch den beobachteten Thatsachen am besten entsprechen.

Zum Schluss mögen noch einige Bemerkungen über die Verwendbarkeit der Umlagerungsreaction zur Bestimmung der Configuration der Ketoxime Platz finden.

Hantzsch nimmt bekanntlich an, dass das Hydroxyl stets mit dem ihm räumlich nächsten Alkyl den Platz vertauscht und folgert aus der Natur des entstehenden Amids, welchem Radical das Hydroxyl benachbart gewesen ist.



Hantzsch hat bereits den Einwand gegen solche Verwerthung der Umlagerung, »deren Verlauf noch völlig in Dunkel gehüllt sei«, selbst zurückgewiesen²⁾ mit dem Bemerkens, dass so gewöhnliche Vorgänge wie die Esterspaltung mittels katalysirender Säuren ebenso dunkel sind.

Fasst man die Umlagerungsreaction als eine wesentlich durch katalytische Anregung erfolgende auf, so wird die Betrachtung sehr vereinfacht, weil von Zwischenphasen dann ganz abgesehen werden kann.

¹⁾ Minunni und Corselli, Gazz. chim. 22, 2, 139.

²⁾ Diese Berichte 26, 15.

Von vornherein ist kaum zu bezweifeln, dass die relative Lage der Atome auf das Resultat einer Umlagerung einen wesentlichen Einfluss hat, insbesondere wenn es dabei nur zum Platzwechsel einzelner Atome bzw. Atomgruppen kommt. Da aus zwei isomeren asymmetrischen Ketoximen zwei verschiedene Amide und den drei Benzildioximen drei verschiedene Amide entstehen¹⁾, so deutet dies jedenfalls sehr entschieden darauf hin, dass in den Oximen zwei bzw. drei verschiedene metastabile Zustände vorliegen oder, wie ich mich in meiner ersten bezüglichen Abhandlung²⁾ ausdrückte, »die atomistische Lagerung keine übereinstimmende (»correspondirende«) sein kann.

Gegen die Anwendbarkeit der Umlagerungsreaction überhaupt spricht entgegen der Meinung von Dunstan und Dymond³⁾ keineswegs der Umstand, dass man bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid bisweilen aus verschiedenen Oximen dasselbe Umlagerungs-product erhält.

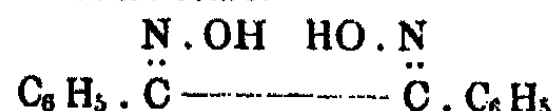
Es erscheint nicht befremdend, dass bisweilen zunächst ein mehr oder minder vollständiger Uebergang der Oxime in einander und erst dann die Umlagerung in Säure und Amid stattfindet. Meines Wissens giebt es kaum eine chemische Reaction, welche allein und ohne Weiteres einen untrüglichen Rückschluss auf die Constitution einer organischen Verbindung zu machen gestattet.

Das neue stabilere Gleichgewicht wird aber ausser durch die Lage der Atome jedenfalls auch durch andere Umstände, wie Art der Atombewegung, Raumerfüllung und damit auch den Energiegehalt bedingt werden. Bei den Benzildioximen hat sich herausgestellt, dass der Austausch der Alkyle gegen Hydroxyle bei der Umlagerung zu einer anderen stereochemischen Formel führen kann, als man nach dem von Hantzsch benutzten Princip der leichteren Anhydridbildung bei grösserer Nachbarschaft der das Wasser gebenden Gruppen erwarten sollte⁴⁾.

Das γ -Benzildioxim giebt nach Einführung von Acetylgruppen und Wiederabspaltung derselben durch Einwirkung von Natronlauge

ein Anhydrid,
$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{O} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \quad \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 während die isomeren Ver-

bindungen die ursprünglichen Dioxime zurückliefern. Daraus würde für das γ -Dioxim die Raumformel



zu folgern sein.

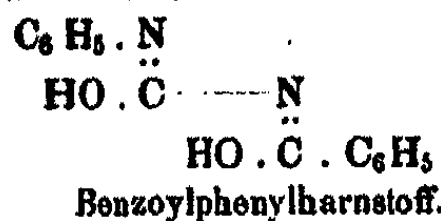
¹⁾ Beckmann und Köster, Ann. d. Chem. 274, 1.

²⁾ Ann. d. Chem. (1889) 252, 72.

³⁾ Chem. Centralblatt (Refer.) 1893, I. 931.

⁴⁾ A. Hantzsch, diese Berichte 24, 13.

Aus dem Umlagerungsproduct



würde sich dagegen die folgende Raumformel,



mit nicht benachbarten Hydroxylen ableiten.

Zur Erklärung dieser Widersprüche kann man mancherlei anführen. Bei Besprechung der Benzaloxime ist schon angedeutet, dass die räumliche Auffassung der Acetverbindung für die Raumformel der freien Oxime nicht unbedingt massgebend ist. Bei den freien Benzildioximen erkennen wir wieder die relativ geringe Neigung zur Wasserabspaltung daran, dass dieselben beim Erhitzen zunächst in β -Dioxim,

$\text{HON} \quad \text{NOH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{C}}\text{---}\ddot{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5$, d. i. diejenige Form übergehen, bei welcher die Hydroxylgruppen am weitesten entfernt von einander angenommen werden. Dass die Acetverbindung des γ -Dioxims im Gegensatz zum freien Oxim leicht zum Anhydrid führt, könnte darin begründet sein, dass durch entgegengesetzte Drehung der einwertig gebundenen mittleren Kohlenstoffatome um die Verbindungsachse die Acet- bzw. Hydroxylgruppen weniger bzw. mehr von einander entfernt würden (vergl. Hantzsch, diese Ber. 25, 706 sowie Beckmann u. Köster, Ann. d. Chem. 274, 34). Die Resultate der Umlagerung hängen aber nach den bisherigen Annahmen wesentlich von der Stellung des *N*-Hydroxyle in Bezug auf die Substituenten des zugehörigen Kohlenstoffs ab und diese wird durch die erwähnte Drehung nicht verändert.

Die Formeln $\begin{array}{c} \text{NOH} \quad \text{HON} \\ \text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{C}} \text{---} \ddot{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{C}} \text{---} \ddot{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HON} \end{array}$

würden in normaler Weise nicht zu Benzoylphenylharnstoff (s. o.) führen. Zunächst werde ich mit Herrn Meister die Umlagerung der Oxime substituierter Benzile studiren.

Bei der überaus grossen Beweglichkeit von Wasserstoff und Hydroxyl im nascirenden Zustande, die sich darin zeigt, dass beide als Ionen die bei weitem grösste Wanderungsgeschwindigkeit ¹⁾ aufweisen, dürften sich beide auch aus etwas grösserer Entfernung besonders

¹⁾ Die grössten Ionengeschwindigkeiten sind die folgenden: $\text{H}^+ = 325$; $\text{K}^+ = 70.6$; $\text{OH}^- = 170$; $\text{Cl}^- = 70.2$.

leicht zusammenfinden. Für die grössere Leichtigkeit der Wasserabspaltung müssen in erster Linie, ausser Stabilitäts- und Energieverhältnissen, die den Verband des Wasserstoffes und des Hydroxyla lockernden Einflüsse verantwortlich gemacht werden. Zu diesen ist ja auch die »Syn«-Stellung (im Gegensatz zur »Anti«-Stellung) zu rechnen, da bei grösserer Annäherung der wirkenden Gruppen Anziehungen sowohl als auch Abstossungen an Intensität zunehmen dürften. Dass aber, wenn nur disgregirende Einflüsse wirken, die das Wasser aufbauenden Bestandtheile auch aus mathematisch entfernten Theilen des Moleküls zusammentreten können, zeigen auffällig die Anhydridbildung, welche A. von Baeyer an Transhexahydrophthal-säure und bei der Hexahydroisophthal-säure beobachtet hat ¹⁾, die Bildung von Farbstoffen aus Carbinolbasen u. s. w.

Mit der grossen Beweglichkeit von Wasserstoff und Hydroxy! liesse sich auch erklären, dass bei Antialdoximen unter gewissen Umständen ebenfalls ziemlich leicht Wasserabspaltung erfolgt. Hantzsch ²⁾ hat bereits eine Beziehung vermuthet zwischen der Kleinheit und Beweglichkeit des Wasserstoffatoms und der Sonderstellung, welche dem Aldehydwasserstoff in den Oximen zukommt.

Als disgregirend kann man sowohl die Wirkung wasserentziehender Agentien als auch der Katalysatoren ansehen. Auch Alkoholradicale könnten z. Th. durch einen lockernden Einfluss die viel-erwähnte eine Anhydridbildung begünstigende Wirkung hervorbringen. Wie Zufuhr von Wärme oder anderer Energie Disgregation und damit Wasserabspaltung herbeiführen kann, ist ohne Weiteres verständlich. Erinnert man sich, dass verschiedene Licht- bzw. Schallwellen in verschiedenem Maasse und Sinne chemische Reactionen anregen, so wird die Vermuthung nahegelegt, dass auch die Art der Schwingungen der reagirenden Gruppen ³⁾, gleichviel ob sie in denselben oder in benachbarten Molekülen vorhanden sind, Bedeutung für den Eintritt einer Reaction gewinnen können. Schwingungen in gleichem Rhythmus werden dem Eintritt einer solchen günstig sein.

In der chemischen Literatur zeigt sich immer deutlicher, dass eine Abneigung, Atombewegungen — von deren Existenz man ja schon lange überzeugt ist — zur Erklärung chemischer Erscheinungen heranzuziehen, heutzutage nicht mehr besteht.

Endlich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass die neueren Forschungen auf physikalisch-chemischem Gebiet mehr und mehr da-

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 177; 276, 264. Vergl. darüber Claus, Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 555.

²⁾ Diese Berichte 25, 2174.

³⁾ An Stelle der Schwingungen der Atome kann man auch Verschiebungen der Valenzladungen annehmen. Siehe unten.

für sprechen, dass die sogenannte chemische Affinität schliesslich fast ganz in eine Elektrizitätswirkung aufgehen wird. Vor Kurzem ist von W. Nernst¹⁾ gezeigt worden, dass die dissociirende Kraft eines Mediums mit dessen Dielektrizitätsconstante parallel geht und jüngst hat H. Ebert²⁾ im Anschluss an die Vorstellungen von H. v. Helmholtz über »Valenzladungen« den überaus interessanten rechnerischen Nachweis geführt, dass zur Zerlegung einer Wasserstoff bzw. Jodmolekel in Atome wesentlich dieselbe Arbeit erforderlich ist, als wenn man die elektrischen Ladungen, welche die beiden Atome als negatives bzw. positives Ion haben, von einander trennen wollte. Wird man aber annehmen müssen, dass ein und dasselbe chemische Atom in einem Falle positiv, im anderen negativ geladen sein kann und möglicherweise sogar bei chemischen Reactionen Valenzladungen auf Kosten freiwerdender Energie ihr Vorzeichen ändern, so ergeben sich daraus ganz neue Gesichtspunkte zur Beurtheilung der Isomerieerscheinungen und der gegenseitigen Beeinflussung der Atome.

Weitergehende Beobachtungen würden zur Zeit noch verfrüht sein. Eine elektrische Theorie der chemischen Verwandtschaft, wie sie H. von Helmholtz zu entwickeln versucht hat, begegnet nach den Auseinandersetzungen Ostwald's³⁾ erheblichen Schwierigkeiten, von denen man noch nicht weiss, ob sie überwindlich sein werden.

Zur Kenntniss der Umlagerung von Oximidoverbindungen werde ich später weiteres Beobachtungsmaterial mittheilen. Wenn ich im Vorstehenden darauf hingewiesen habe, dass die Umlagerung zum Theil auf katalytische Ursachen zurückzuführen sein wird und diesen erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden ist, so bin ich doch der Ansicht, dass man sich durch solche Betrachtungen nicht abhalten lassen soll, nach Zwischenproducten zu suchen und deren Bedeutung für die Entstehung des Endproductes festzustellen.

55. A. Kreichgauer: Zur quantitativen, elektrolytischen Bestimmung des Bleis.

(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg.)
(Eingegangen am 27. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer vorläufigen Mittheilung hat Prof. Medicus zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung des Bleis im Bleiglanze vorgeschlagen⁴⁾. Nach beiden soll das Blei schliesslich als Superoxyd gewogen werden. Die erste Methode fällt elektrolytisch, die andere

¹⁾ Gött. Nachrichten 1893, No. 12.

²⁾ Wiedemann's Annalen (1893) 50, 255.

³⁾ Lehrbuch, 2 Aufl., II. 804, 1893.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 2490.

fällt aus alkalischer Lösung mit Brom. Ich habe nun dessen Vorschläge eingehender ausgearbeitet und werde bald an anderer Stelle ausführlicher über die erhaltenen Resultate berichten. Hier sei einstweilen nur vorläufig über einen Theil derselben kurz berichtet und zwar besonders über den Einfluss der Concentration der Salpetersäure auf die elektrolytische Fällung.

Zunächst arbeitete ich mit einem Concentrationsverhältniss von 1 Theil Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 auf 5 Theile Wasser. Ich erhielt bei der Elektrolyse von reinem Bleinitrat (= 62.54 pCt. Pb) bei einmaligem Waschen mit ungefähr 20 ccm absolutem Alkohol folgende Resultate:

	Pb(NO ₃) ₂	PbO ₂	entsprechend Pb in Procenten	Differenz
I.	0.177	0.1285	62.88	+ 0.32
	0.206	0.150	63.06	+ 0.52
	0.276	0.201	63.08	+ 0.54

Bei weiteren Versuchen wurden auf 1 Theil der Säure 6 Theile Wasser genommen und mit absolutem Alkohol einmal nachgewaschen.

II. a)	0.223	0.1615	62.72	+ 0.18
	0.265	0.192	62.87	+ 0.33
	0.4285	0.310	62.66	+ 0.08

Bei zweimaligem Waschen mit Alkohol und gleicher Concentration der Säure wurde erhalten:

b)	0.208	0.150	62.46	— 0.08
	0.7442	0.5372	62.52	— 0.02

Schliesslich ergaben 1 Theil Säure und 7 Theile Wasser folgende Resultate:

III. a)	ohne Waschen mit Alkohol			
	0.244	0.177	62.83	+ 0.29
	0.4565	0.3312	62.84	+ 0.3
b)	mit einmaligem Waschen			
	0.1495	0.108	62.57	+ 0.03
	0.666	0.4821	62.55	+ 0.01
	1.022	0.7371	62.47	— 0.07
c)	mit Alkohol zweimal nachgewaschen			
	1.5695	1.132	62.47	— 0.07
	1.6165	1.165	62.42	— 0.12

Es scheint sonach die Anwendung eines Salpetersäuregemisches von 1 Theil Säure (spec. Gew. 1.4) und 7 Theilen Wasser und zweimaliges Waschen mit Alkohol das Richtigste zu sein.

Ferner ergaben die angestellten Nebenversuche Folgendes:

1. hinsichtlich der Art des Trocknens.

Das nicht mit Alkohol gewaschene Bleisuperoxyd ist nach viertelstündigem Trocknen wägefertig und es ist völlig gleichgültig, ob man auf 110° oder 200° erhitzt.

Das mit Alkohol gewaschene Superoxyd ist, 5 Minuten lang bei 120° getrocknet, zur Wägung geeignet. Auch hier hat ein längeres Erhitzen bei höheren Temperaturen keinen Einfluss. Daraus ist ersichtlich, dass nicht die Art des Trocknens (s. Miller und Kiliani), sondern das Verhältnisse der Säure zum Wasser (man vergleiche die Analysen I, IIa und IIIb) und die Behandlung des Superoxyds mit Alkohol die Analysenresultate beeinflusst (IIa und IIb, ferner IIIa, b und c).

2. wurden die Versuche längere Zeit in Gang gehalten, da »zu lange Dauer der Analyse Blei wieder auflösen sollte« (Bericht des Münchener Laboratoriums).

Die Analysen IIIa und die erste von IIIb wurden 40, 42 und 48 Stunden einem Strome ausgesetzt, gleich 0.2 ccm Knallgas pro Minute. In der Lösung war kein Blei nachzuweisen. Es wurde

3. die Grösse der Wasseranziehung beobachtet.

Wie schon aus 1 ersichtlich, hat die Behandlung des elektrolytisch gefällten Bleisuperoxyds mit absolutem Alkohol zur Folge, dass die Wasseranziehung des Niederschlages — und mithin der Fehler bei der Elektrolyse — kleiner wird, wenn man zweimal mit Alkohol wäscht (IIa und IIb). Sie ist fast Null bei den Analysen unter IIIc.

Die Gewichtszunahme des Superoxyds war (je nach der relativen Luftfeuchtigkeit) nach 6—15 Minuten bei den Analysen sub II und IIIb beendet. Das Maximum bei IIIa und IIa war nach 45 Minuten erreicht, selbst dann, wenn man die Platinschale im Wagekasten (in dem sich Calciumchlorid befindet) stehen liess. Bringt man nach Erreichung des Gewichtmaximums die Schale aus dem Wagekasten und lässt sie 12—20 Stunden im offenen Zimmer stehen, dann bleibt das Gewicht gewöhnlich constant, manchmal nimmt es um einige Zehntel-Milligramm ab.

Was aber am meisten auffällt, ist dies, dass die Wasseranziehung nicht von der abgeschiedenen Menge Bleisuperoxyd abhängt. Sie beträgt z. B. bei den unter IIb angeführten Analysen im Maximum 1 mg, obwohl im einen Falle 0.15, im anderen 0.5372 g Bleisuperoxyd vorlagen. Ja die unter IIIb zuletzt angeführte Analyse nahm überhaupt nur um 0.5 mg zu.

Was ist die Ursache davon? Ein minimaler Gehalt an Salpetersäure. Die Salpetersäure lässt sich durch Waschen mit Wasser nicht leicht und nur unvollständig entfernen. Beweis dafür ist, dass die unter IIIb angeführten Niederschläge selbst beim Erwärmen mit Wasser auf 50° keine Salpetersäurereaction mit Brucin gaben, während die Reaction deutlich wurde, nachdem mit Kaliumcarbonat erwärmt war.

Der Gehalt an Salpetersäure im Niederschlag ist also die Ursache davon, dass unter anscheinend gleichen Bedingungen ausgeführte Analysen ungleiche Resultate geben. Je kleiner demnach die Menge des Superoxydes ist, desto grösser kann der Fehler bei der Analyse werden. Bei einem Niederschlage von 0.15 g Bleisuperoxyd (IIb) beträgt die procentuale Zunahme + 0.42 pCt. und der Maximalfehler $0.42 - 0.08 = + 0.34$ pCt. an Blei, während bei einem Niederschlage von 0.5372 g anstatt der Differenz $- 0.02$ erhalten wird + 0.1 (IIb).

Zum Schlusse bin ich zu einer Erklärung darüber genöthigt, wie die hauptsächlich sub IIIb und IIIc enthaltenen Resultate erlangt wurden.

Es wurde die abgekühlte Schale auf die Waage gebracht, dann die Gewichte aufgelegt und der erste gleiche Ausschlag notirt.

Bei den besonders unter IIIc angegebenen Analysen kamen, den bisherigen Erfahrungen gegenüber, hohe Bleimengen zur Elektrolyse. Classen sagt in seiner quantitativen Elektrolyse, dass man auch über 0.2 g Bleisuperoxyd sicher zur Wägung bringen könne, während v. Miller und Kiliani noch 1 g Bleinitrat elektrolysiren lassen. Letzteres allerdings mit der Vorsichtsmaassregel, dass die abfallenden Theilchen von Bleisuperoxyd auf einem Filter gesammelt und eigens gewogen werden. Grösste Reinlichkeit — wie bei allen elektrolytischen Arbeiten — vorausgesetzt (Erwärmen der Platinschale vor der Analyse mit conc. Kalilauge und dann mit conc. Salpetersäure) lassen sich bei 139 qcm Oberfläche bis zu 1.8 g (1877) Bleisuperoxyd festhaftend niederschlagen. Ausserdem scheint der ständige Gebrauch einer Schale bei der Abscheidung des Bleis als Superoxyd sehr günstig zu sein. Von grösster Wichtigkeit aber bei der Analyse grösserer Mengen von Blei ist die Stellung der Elektrode zur Schale. In diesem Falle stellt man die Elektrode ungefähr in halbe Schalenhöhe — besser höher als tiefer — wodurch erreicht wird, dass man (was auch bei den andern Analysen geschah) nach beendigter Fällung das Bleisuperoxyd bequem und ohne Verlust mittels des Hebers und ohne Stromunterbrechung auswaschen kann. Selbstverständlich muss der Strom bei diesen Analysen verstärkt werden. (Stromquelle 4 Meidinger). Es genügen aber im Anfange 0.2 ccm, später 0.4 ccm Knallgas pro Min.

Die Analysen wurden meistens während der Nacht ihrem Gange überlassen. Dauer bis zu 14 Stunden. — Verwendet wurde die bekannte Classen'sche Schale mit Scheibenelektrode. Die Dimensionen derselben sind folgende: Höhe 4.5 cm, Durchmesser 10.1, Gewicht nahezu 50.0 g. Bei einem Abstände des Niederschlages vom Rande der Schale = 9 mm betrug die belegte Oberfläche 138.6 qcm.

Ueber die Verwendung der elektrolytischen Fällung bei der Analyse des Bleiglanzes (über Einfluss des Antimons u. s. w.) soll später berichtet werden.

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Methode, die wir für die qualitative und quantitative Bestimmung des Alkyls am Stickstoff gefunden haben, geht von der von uns gemachten Beobachtung aus, dass sich die Jodalkylderivate des Pyridins und Chinolins beim Erhitzen glatt in Jodalkyl und die Basen zersetzen und dass der bekannte Zeisel'sche Apparat nur einiger kleiner Modificationen bedarf, um auch in diesem Falle zur quantitativen Bestimmung des Jodalkyls verwendet werden zu können. Wir erhielten so beim:

II. Jodäthylchinolin 9.87 „ „ „ 10.17 „

Mit Rücksicht auf den Umstand, dass der Apparat sowie das ganze Verfahren noch verbesserungsfähig sind und heute gewiss noch nicht in ihrer letzten Form vorliegen, unterlassen wir es, dieselben zu beschreiben, und wollen nur die Resultate mittheilen, die wir schon jetzt bei den oben erwähnten Alkaloiden erhalten haben. Wir fanden beim:

II.	»	Cocain	4.92	»	»	4.91	»	»	»	gerechnet.
III.	»	Atropin	4.48	»	»	5.18	»	»	»	»

Durch einen entsprechenden Versuch konnten wir uns ausserdem überzeugen, dass in der That nur Körper mit Methyl am Stickstoff im Apparat nennenswerthe Mengen von Jodsilber liefern. Wir wählten dazu ein Alkaloid mit einer relativ langen Seitenkette, das Coniin.

Jodwasserstoffsäures Coniin 2 Stunden erhitzt lieferte nur 0.3 pCt. auf Methyl umgerechnet. Ausserdem war die Substanz nahezu intact geblieben.

Wir gedenken nun diese Methode noch bei einer ganzen Reihe von Körpern anzuwenden, um einerseits die Brauchbarkeit des Verfahrens zu erproben und andererseits in einigen zweifelhaften Fällen eine Entscheidung treffen zu können.

Enthält eine Base ausserdem Methylgruppen, so werden beide Bestimmungen nach einander gemacht werden können, ohne dass die Nothwendigkeit vorläge, die sogen. Norverbindung rein darzustellen. Uebrigens könnte das Erhitzen der Hydrojodide zumal im Vacuum auch dazu verwendet werden, bei vielen Basen die entsprechenden alkylfreien Körper darzustellen, eine Aufgabe, die bis jetzt in einzelnen Fällen wohl gelöst wurde, für die wir aber noch keine allgemeine Methode besitzen.

Wir haben die begründete Hoffnung, die Methode in der Art ausarbeiten zu können, dass wir auch mehrere am Stickstoff gebundene Alkylgruppen werden quantitativ bestimmen können.

Vielleicht ergibt sich auch die Möglichkeit, den quaternären vom tertiären Stickstoff zu unterscheiden, und wir behalten uns diesbezügliche Versuche vor.

Schliesslich möchten wir noch bemerken, dass durch die oben angeführten Thatsachen die Erklärung, die Michaël¹⁾ von der sogen. Atomwanderung bei der Darstellung der Homologen des Pyridins und Chinolins gegeben hat, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Wien, I. Chem. Univ.-Laboratorium.

57. H. v. Pechmann: Ueber die Bildungsweisen der Formazylverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Formazylverbindungen, d. h. Körper, welche die einwerthige

»Formazylgruppe« $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N:NC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ enthalten, sind bis jetzt auf zwei Wegen erhalten worden:

1. Aus Phenylhydrazonen und Diazobenzol meist in alkalischer Lösung:

¹⁾ Diese Berichte 14, 2107.

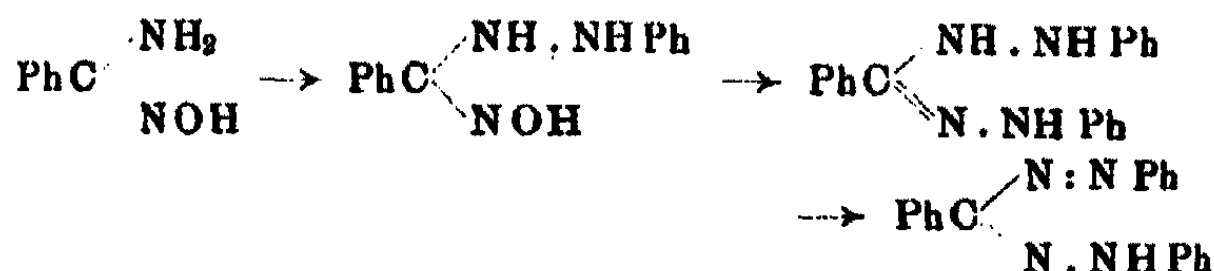


Nach dieser Reaction sind alle bisher beschriebenen Formazylverbindungen dargestellt worden. Die directe Bildung von Formazylderivaten aus Diazobenzol und gewissen Säuren, Ketonen, Aldehyden u. s. w. gehört in dieselbe Kategorie, weil dabei immer ein Phenylhydrazon als Zwischenproduct auftritt.

2. Aus Phenylhydraziden und Phenylhydrazin und spontaner, wohl auch durch Phenylhydrazin begünstigter Oxydation des zunächst entstehenden Hydrazides unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen. Hierher gehört die von mir²⁾ beobachtete Bildung von Formazylwasserstoff durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *s*-Formylphenylhydrazin oder Ameisenester, welcher dabei zuerst in jenes Hydrazid verwandelt wird:



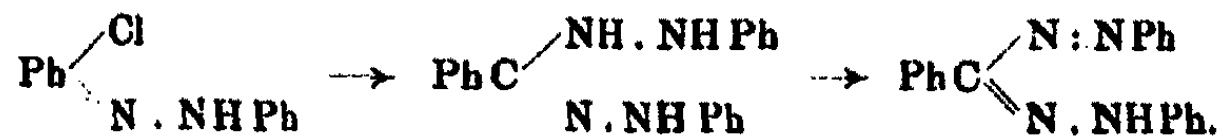
Analog verläuft wahrscheinlich auch die von Bamberger im vorletzten Heft dieser Berichte³⁾ beschriebene Bildung von Formazylbenzol aus Benzenylamidoxim und Phenylhydrazin:



Als Gegenstück zu der vorstehenden Reaction kann eine

3. Bildungsweise gelten, welche auf der Einwirkung gewisser Phenylhydrazone auf Phenylhydrazin beruht.

Dieselbe ist bisher an einem einzigen, leicht zu verallgemeinernden Beispiel verfolgt worden. Lässt man nämlich das Phenylhydrazon des Benzoylchlorides, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, auf Phenylhydrazin einwirken, so erhält man salzsaures Phenylhydrazin und ein Hydrazid, welches durch Verlust zweier Wasserstoffatome in Formazylbenzol übergeht:



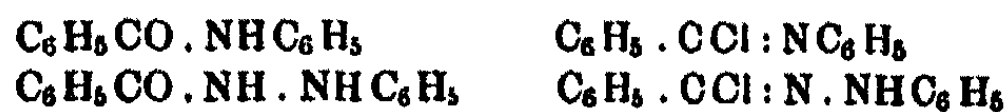
¹⁾ R repräsentirt ein beliebiges Radical, X ein Wasserstoffatom oder eine durch alkalisches Diazobenzol abspaltbare Atomgruppe, wie COOH u. a., $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$.

²⁾ Diese Berichte 25, 3179.

³⁾ Diese Berichte 27, 160.

Chloromethylbenzenphenylhydrazon ¹⁾,
 $C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot NHC_6H_5$.

Dieser Körper, das Phenylhydrazon des Benzoylchlorides, steht zum *s*-Benzoylphenylhydrazin in denselben Beziehungen wie das Benzanilidimidechlorid zum Benzanilid, weshalb er auch als *s*-Benzoylphenylhydrazinimidechlorid bezeichnet werden könnte:



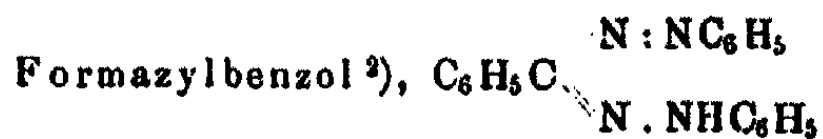
Demgemäss erhält man ihn auch durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf *s*-Benzoylphenylhydrazin. Das als Nebenproduct entstehende Phosphoroxychlorid kann selbst im Vacuum nicht abdestillirt werden, weshalb das Reactionsproduct vorsichtig mit Alkohol oder Phenol behandelt wird. Dabei können vier Verbindungen entstehen: 1) das obige Chlorid, 2) ein in Prismen oder verfilzten Nadeln krystallisirendes chlorfreies Product, Schmp. 131°, 3) ein in verfilzten Nadeln krystallisirender, phosphorhaltiger Körper, Schmp. 161°, 4) *s*-Benzoylphenylhydrazin.

Das Chlorid krystallisirt aus Aceton in durchsichtigen, farblosen Prismen, Schmp. 131°.

Ber. für $C_{13}H_{11}N_3Cl$.

Procente: C 67.7, H 4.8, N 12.1, Cl 15.4,
 Gef. » » 67.8, 67.3, » 5.1, 4.9, » 12.1, 12.1, » 15.8, 15.2, 15.5.

Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ist es gegen diese Agentien ziemlich beständig. Beim Kochen damit verhält es sich wie ein Säurechlorid und liefert, am glattesten mit Alkalien, *s*-Benzoylphenylhydrazin, vom Schmp. 168°. Es giebt die Bülow'sche Reaction.



fällt quantitativ in rothen Krystallen aus, wenn man das Chlorid in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden mit überschüssigem Phenylhydrazin stehen lässt. Es besitzt Habitus, Schmelzpunkt (174.5°) und alle Eigenschaften des aus Benzylidenphenylhydrazon und alkalischem Diazobenzol dargestellten Formazylbenzols, welches gegenwärtig untersucht und bei einer anderen Gelegenheit beschrieben werden wird.

Die vorstehenden Versuche hat Hr. Dr. L. Seeberger im Juli 1893 ausgeführt, wofür ich ihm bestens danke. Hr. Paul Runge wird die Untersuchung fortsetzen.

¹⁾ Neue Nomenclatur.

²⁾ Diese Bezeichnung ist consequenter als Phenylformazyl.

36. H. v. Pechmann und Paul Runge: Oxydation der Formazylverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 1. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Formazylverbindungen nehmen unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln ein Sauerstoffatom auf und gehen in farblose Ammoniumbasen über.

Aus Formazylbenzol, $C_{19}H_{15}N_4$, entsteht eine gut charakterisirte Base, welche auf Grund ihres bisher analysirten Chlorides und Bromides die Formel $C_{19}H_{15}N(OH)$ besitzt. Ihre wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, neutralisirt Säuren und fällt Metallsalze, löst Zinkhydroxyd u. s. w. Sie ist unlöslich in Aether.

Die Base bildet selbst mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, salpetrige Säure, beständige, farblose Salze, welche prächtig krystallisiren.

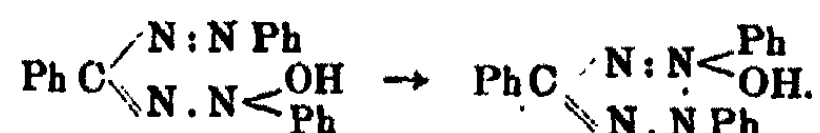
Durch Silberoxyd wird daraus die Base in Freiheit gesetzt. Das Chlorid besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{15}N_4Cl$ und krystallisirt je nach den Lösungsmitteln mit 1 Mol. Wasser, Alkohol oder Chloroform. Das Bromid, $C_{19}H_{15}N_4Br$, verhält sich ähnlich.

Durch Reductionsmittel wird die Base in Formazylbenzol zurückverwandelt.

Ueber Bildung und Constitution der Base vermuthen wir, dass der Imidowasserstoff des Formazylbenzols zunächst zu Hydroxyl oxydirt wird ($Ph = C_6H_5$):



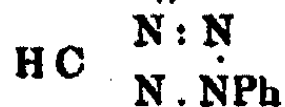
Hierauf findet eine Umlagerung statt, indem die Hydroxylgruppe an das endständige Stickstoffatom der Azogruppe wandert und gleichzeitig durch Vereinigung der beiden endständigen Stickstoffatome Ringschluss stattfindet, ein Vorgang, welcher natürlich die Bildung eines fünfwerthigen Stickstoffatoms und einer Ammoniumbase zur Folge hat:



Diese Annahme gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass die beiden den Ringschluss bewerkstelligenden Stickstoffe einander räumlich sehr nahe treten können, was bei der Betrachtung des Modelles ohne Weiteres ersichtlich ist.

Wie ein Vergleich obiger Formel der Base mit dem Bladinschen Phenyltetrazol ergibt — welches nach den Versuchen von

Andreocci, Widmann, Bamberger und de Gruyter die Formel



besitzt —, ist das Oxydationsproduct ein Derivat des Phenyltetrazols und kann demnach als Triphenyltetrazoloniumhydroxyd bezeichnet werden.

Wir sind damit beschäftigt, diese Auffassung experimentell zu prüfen und geben sie einstweilen noch mit allem Vorbehalt.

Wie Formazylbenzol verhalten sich Formazylameisenester und Formazylameisensäure¹⁾. Unter denselben Erscheinungen liefern sie Basen, welche durch die Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze ausgezeichnet sind.

Daraus kann geschlossen werden, dass die geschilderte Reaction allen Formazylverbindungen zukommt. Wir bemerken einstweilen noch, dass das Oxydationsproduct des Formazylameisenesters beim Verseifen mit Salzsäure dieselbe Verbindung liefert, welche bei der Oxydation der Formazylameisensäure entsteht. Letztere zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und das dem Formazylwasserstoff entsprechende Diphenyltetrazoloniumhydroxyd.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

59. F. W. Küster: Ueber Löslichkeitsverminderung.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg].

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In seiner Arbeit: Ueber ein neues Princip der Moleculargewichtsbestimmung²⁾ hat W. Nernst Gesetzmässigkeiten kennen gelehrt, die gestatten, eine Methode der Moleculargewichtsbestimmung an gelösten Körpern auf Titration zu gründen. Das fragliche Verfahren stützt sich auf die Thatsache, dass z. B. aus reiner Valeriansäure beim Schütteln mit Wasser mehr Säure in das Wasser übergeht, als aus einer mit einer fremden Substanz versetzten Valeriansäure. Der relative Betrag dieser Löslichkeitsverminderung ist nun, wie Nernst ableitete und experimentel belegte, bestimmt durch die Anzahl der fremden Moleküle, welche sich auf 100 Moleküle Valeriansäure in der Lösung finden, d. h. es ist

$$\frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{g_L}{M_L} \cdot \frac{M}{g} = \text{const.},$$

wenn bedeutet:

¹⁾ Früher als Formazylcarbonester und Carbonsäure beschrieben.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 16. (1890).

- L_0 die Löslichkeit der reinen Valeriansäure;
 L die Löslichkeit der Valeriansäure nach Zusatz der fremden Substanz, die sich im Wasser entweder gar nicht oder doch nur ganz untergeordnet lösen darf;
 g_L die angewandten Gramme Lösungsmittel, hier also Valeriansäure;
 M_L das Moleculargewicht des Lösungsmittels;
 g die Gramme zugesetzter Substanz;
 M das Moleculargewicht der Substanz.

Die bei jedem einzelnen Versuch vom Wasser gelöste Menge Valeriansäure lässt sich nun ebenso sicher wie schnell durch Titration bestimmen, so dass auf diese Weise die Möglichkeit geboten wäre, durch die Beziehung

$$M = \text{const. } g \cdot \frac{M_L}{g_L} \cdot \frac{L}{L_0 - L}$$

Moleculargewichte von in Valeriansäure löslichen Verbindungen zu bestimmen, ohne dass dazu andere Hilfsmittel und andere Fertigkeiten erforderlich wären, wie sie jedem Chemiker jeder Zeit zur Verfügung stehen. Der allgemeinen Einbürgerung der sonst so empfehlenswerthen Methode steht nun aber nach der Angabe Nernst's zweierlei entgegen: Der widerwärtige Geruch der Valeriansäure und die Schwierigkeit, die zudem noch ziemlich theuere Substanz in grösseren Mengen rein zu erhalten.

Ich versuchte deshalb, die Valeriansäure durch Essigsäure zu ersetzen, indem ich einmal für Wasser concentrirte Lösungen verschiedener Salze und für die reine Säure Gemische von Eisessig z. B. mit Benzol anwandte. Bisher jedoch vergebens, immer noch ging ein zu bedeutender Bruchtheil der Säure auch in die concentrirtesten Salzlösungen über.

Weiter hatte Nernst die Löslichkeitsverminderung von Phenol in Wasser durch Zusatz von in das Phenol übergehenden Substanzen studirt¹⁾. Die hierbei erhaltenen Resultate liessen jedoch in Bezug auf Genauigkeit zu wünschen übrig, einmal weil sich Wasser und Phenol gegenseitig zu beträchtlich lösen, weiter wohl auch, weil die Bestimmung des in das Wasser übergegangenen Phenols auf optischem Wege vielleicht nicht scharf genug ist. Da nun Phenol bekanntlich wegen seiner stark dissociirenden Kraft und seines grossen Lösungsvermögens für die meisten organischen Stoffe ein für Moleculargewichtsbestimmungen sehr zu empfehlendes Lösungsmittel ist, so suchte ich es für die Nernst'sche Methode dadurch brauchbar zu machen, dass ich auch hier das Wasser durch gesättigte Kochsalzlösung, die optische Bestimmungsmethode aber durch Titration ersetzte; und zwar mit gutem Erfolge, wenn auch mit gewissen Einschränkungen. Das Phenol erwies sich in Salzwasser genügend schwer löslich, indem in

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 26.

10 ccm der Lösung nur etwa 0.09 g der organischen Verbindung enthalten waren und die Titration mit Brom in bekannter Weise¹⁾ liess noch 0.0001 g mit grosser Sicherheit bestimmen.

Meine ersten Versuche — in Bezug auf das Experimentelle vergleiche man die folgende Mittheilung — liessen mich alsbald erkennen, dass für den oben gegebenen Ausdruck

$$\frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{g_L}{M_L} \cdot \frac{M_s}{g_s}$$

bei beträchtlicher wachsender Substanzmenge keine Constanz zu erreichen war, wohl aber führte der Ausdruck

$$\frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{g_L}{M_L} \cdot \frac{M_s}{g_s} \cdot \frac{V}{V_0}$$

zu einer vorzüglichen Constanz, wenn V_0 das ursprüngliche Volumen des Phenols, V das Volumen des Phenols nach dem Auflösen der zugesetzten Substanz bedeutet. In der folgenden Tabelle sind die Werthe k , welche für obigen Ausdruck erhalten wurden, zusammengestellt, als wechselnde Mengen Benzol, Chloroform und Vinyltribromid in je 10 g Phenol gelöst wurden:

Phenol	Benzol	V	k
10 g	0.2533 g	10.29	1.155
	0.5157 »	10.59	1.108
	0.7341 »	10.83	1.078
	1.0705 »	11.22	1.105
	1.2039 »	11.37	1.126
	1.5740 »	11.79	1.085
	1.8401 »	12.09	1.070
	2.8852 »	13.28	1.154
	3.3865 »	13.85	1.164
	3.4813 »	13.96	1.060
	4.3272 »	14.92	1.102
	7.3492 »	18.35	1.148
	10.9144 »	22.40	1.181
	15.1708 »	27.24	1.201
	Chloroform.		
	0.1123 g	10.08	0.903
	0.2793 »	10.18	1.118
	1.0727 »	10.72	1.118
	1.7358 »	11.16	1.106
	3.4879 »	12.32	1.139
	Vinyltribromid.		
	0.2876 g	10.11	1.178
	0.6552 »	10.25	1.085
	1.2296 »	10.47	1.159
	3.0464 »	11.17	1.239

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 17, 390.

Nernst hat bekanntlich für eine ganze Anzahl anderer Systeme, bei welchen die organischen Lösungsmittel Aether und Aethylacetat waren, die Löslichkeitsverminderungen gegen Wasser theils aus dem specifischen Gewicht, theils aus der Gefrierpunktslage der wässrigen Lösungen bestimmt. Zum Vergleich berechnete ich aus einer Anzahl dieser Messungen¹⁾, und zwar hauptsächlich aus denen, welche auch auf concentrirtere Lösungen ausgedehnt worden waren, die Werthe k wie folgt:

1. Lösungsmittel: 100 g Aether; gelöst: Benzol, bei 2.04 g $k = 1.090$; bei 5.88 g $k = 1.077$; bei 13.20 g $k = 1.158$.

2. Lösungsmittel: 100 g Aether; gelöst: Naphtalin, bei 3.42 g $k = 1.102$; bei 6.60 g $k = 1.111$; bei 10.50 g $k = 1.146$.

3. Lösungsmittel: 100 g Aethylacetat; gelöst: Benzol, bei 4.49 g $k = 1.223$; bei 6.60 g $k = 1.201$; bei 10.11 g $k = 1.213$.

4. Lösungsmittel: 100 g Aethylacetat; gelöst: Toluol, bei 2.90 g $k = 1.077$; bei 7.24 g $k = 1.218$; bei 13.63 g $k = 1.226$.

5. Lösungsmittel: 100 g Aethylacetat; gelöst: Xylol, bei 3.77 g $k = 1.237$; bei 7.33 g $k = 1.203$; bei 14.10 g $k = 1.229$; bei 18.00 g, wo z. B. $V : V_0 = 129 : 108$ ist, $k = 1.238$.

6. Lösungsmittel: 100 g Aether; gelöst: Kampfer, bei 3.70 g $k = 1.132$; bei 12.37 g $k = 1.097$.

7. Lösungsmittel: 100 g Aether; gelöst: Amylbenzoal, bei 14.92 g $k = 1.034$.

8. Lösungsmittel: 100 g Aether; gelöst: Diphenylamin, bei 8.45 g $k = 1.117$; bei 20.08 g $k = 1.228$.

9. Lösungsmittel: 100 g Aether; gelöst: Schwefelkohlenstoff; bei 3.52 g $k = 1.148$; bei 12.52 g $k = 1.138$.

Wie ersichtlich, liegen die Werthe für k alle in der Nähe von etwa 1.15; und zwar sind die bei Anwendung von Aether erhaltenen Werthe deutlich die kleinsten, während Aethylacetat die grössten ergibt. Die Abweichungen sind beträchtlich grösser, als es die Fehler der Messungen erwarten lassen; es müssen demnach irgend welche störenden Begleiterscheinungen vorhanden sein, und ich suche diese in erster Linie in der Wasser ausfällenden Kraft der den Lösungsmitteln zugesetzten Substanzen. Es lässt sich sogar der Fall der Löslichkeitsvermehrung denken, wenn nämlich für jedes fremde Molekül, welches vom Lösungsmittel aufgenommen wird, aus diesem mehr als ein Molekül Wasser ausscheidet; dieser Fall wird beinahe erreicht bei sehr verdünnten Lösungen von Azobenzol in Phenol.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 31, 32, 575, 576.

Mit dem Studium dieser Erscheinungen sowie mit Versuchen, ihren störenden Einfluss möglichst einzuschränken, bin ich gegenwärtig noch beschäftigt und ich hoffe an anderer Stelle darüber bald ausführliche Mittheilung machen zu können.

60. F. W. Küster: Ueber eine auf Titration gegründete Methode der Moleculargewichtsbestimmung an gelösten Substanzen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Obwohl Moleculargewichtsbestimmungen von gelösten Körpern bereits in vielen Hunderten von Fällen mit bestem Erfolge sowohl durch Gefrierpunktserniedrigung, wie auch durch Siedepunktserhöhung und Löslichkeitsverminderung ausgeführt worden sind, so haben die fraglichen Methoden doch noch nicht die allgemeine Einbürgerung gefunden, welche man eigentlich erwarten sollte. Der Grund hierfür ist sicherlich weniger in der Unbekanntschaft mit dem Gegenstande zu suchen, als vielmehr darin, dass zur Ausführung der nöthigen Messungen ein, wenn auch nicht gerade kostspieliger, so doch nicht immer gleich vorhandener Apparat und eine gewisse Fertigkeit im Benutzen dieses Apparates erforderlich ist; und diese Fertigkeit will auch erst erworben sein. Es wäre deshalb sehr wünschenswerth, eine zuverlässige Methode der Moleculargewichtsbestimmung an gelösten Körpern zu besitzen, die jeder Chemiker ohne Weiteres und ohne jede Vorübung mit Hülfe der ihm tagtäglich dienenden Geräthschaften benutzen könnte.

Eine Grundlage für derartige Methoden gewähren nun die Nernst'schen Arbeiten über »Löslichkeitsverminderung«¹⁾, wie in diesen Arbeiten und in der vorstehenden Mittheilung des Näheren ausgeführt ist. Hier soll nur kurz das Verfahren geschildert werden, dessen ich mich bisher bediente und das gestattet, mit Hülfe von Titration an einem Tage bequem 15 bis 20 einzelne Moleculargewichtsbestimmungen zu vollenden.

Man beschickt eine Anzahl kleiner Schütteltrichter von etwa 100 ccm Inhalt — einen mehr, als man Einzelbestimmungen an dem fraglichen Tage auszuführen gedenkt — mit je 25 ccm einer wässrigen Lösung, die bei Zimmertemperatur für Chlornatrium und Phenol gesättigt ist, und mit 10 ccm Phenol, das sich aus concentrirter Kochsalzlösung mit Wasser gesättigt hat; beide Flüssigkeiten

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6.

sind also von vornherein mit einander im Gleichgewicht, wodurch Correcturen erspart bleiben.

Nun giebt man in die einzelnen Schütteltrichter, nur in den ersten nicht, gewogene Mengen der auf ihr Moleculargewicht zu untersuchenden Substanzen, die sich genügend im Phenol, möglichst wenig oder gar nicht aber in Wasser lösen müssen. Ist dies geschehen, so schüttelt man alle Trichter, unmittelbar hinter einander, kräftig durch, jeden etwa 2 Minuten lang. Da die Menge des von der Kochsalzlösung aufgenommenen Phenols mit der Temperatur steigt, darf man die Trichter während des Schüttelns nur am Halse halten, um den Inhalt nicht durch die Hand zu erwärmen. Nun lässt man etwa eine halbe bis eine Stunde lang ruhig stehen, damit sich das in feinen Tröpfchen in der ganzen Flüssigkeit vertheilte Phenol wieder auf der Salzlösung sammle, schiebt in die Röhre des Trichters einen Bausch reiner Watte und filtrirt durch sie die wässrige Lösung in ein luftdicht zu verkorkendes Kölbchen von etwa 50 ccm, wobei man aber die ersten Cubiccentimeter fortlaufen lässt, um vor etwaigen Concentrationsveränderungen durch die Watte geschützt zu sein. Dann giebt man je 10 ccm (sehr sorgfältig zu messen!) der Filtrate in mit Glasstopfen gut verschliessbare Flaschen von etwa 250 ccm Inhalt, setzt dazu je 25 ccm Bromid-Bromat-Lösung und je 10 ccm Salzsäure von etwa 10 pCt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde bringt man in die Flaschen 10 ccm Jodkaliumlösung und titrirt nach einviertelstündigem Stehen in bekannter Weise mit Thiosulfat zurück¹⁾.

Es ist zwecklos, den Gehalt der benutzten Lösungen zu kennen, weil nur die relative Concentration der einzelnen Flüssigkeiten in Bezug auf Phenol bestimmt zu werden braucht.

Die Bromid-Bromatlösung enthielt im Liter das aus 100 g Natriumhydroxyd mit überschüssigem Brom entstehende Salzgemisch. Von dieser Lösung wurden zum Gebrauch immer 100 ccm auf 1000 aufgefüllt, so dass 100 g Natriumhydroxyd und 200 g Brom für 400 Moleculargewichtsbestimmungen genügen.

Die Jodkaliumlösung enthielt etwa 42 g Salz im Liter.

Zur Darstellung der Thiosulfatlösung wurden etwa 125 g Salz im Liter gelöst, zum Gebrauch aber noch auf das zehnfache Volum verdünnt, so dass die Lösung etwa $\frac{1}{20}$ normal war.

25 ccm der obigen Bromlösung machten nach dem Ansäuern so viel Jod aus Jodkalium frei, dass zum Zurücktitriren 127.35 (gefunden 127.3 und 127.4) ccm der Thiolösung erforderlich waren. War aber bei Gegenwart von Phenol Brom zur Bildung von Tribromphenol verbraucht, so war der Minderverbrauch an Thiosulfat augenscheinlich

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 17, 390.

proportional der Concentration der stets in gleicher Menge zugesetzten Phenollösung. Diese Bestimmung des Phenols ist so scharf, dass man nie über den Mehr- oder Minderzusatz auch nur eines Tropfens der nur $\frac{1}{50}$ normalen Thiolösung im Zweifel sein kann, und bei der Titration mehrerer Proben derselben Lösung erhielt ich fast niemals grössere Differenzen als 0.1 ccm.

Es mag genügen, hier die Einzelheiten einer Bestimmungsreihe anzuführen, welche mit Chloroform erhalten wurde:

	Chloroform		V	Thiosulfat ccm
	g	ccm		
0	—	—	10.00	19.25
1	0.1123	0.08	10.08	20.10
2	0.2793	0.18	10.18	21.80
3	1.0727	0.72	10.72	28.00
4	1.7358	1.16	11.16	32.15
5	3.4879	2.32	12.32	41.15

Hieraus ergibt sich

$$L_0 = 108.10$$

$$L_1 = 107.25 \quad L_0 - L_1 = 0.85 \quad K_1 = 0.903$$

$$L_2 = 105.55 \quad L_0 - L_2 = 2.55 \quad K_2 = 1.118$$

$$L_3 = 99.35 \quad L_0 - L_3 = 8.75 \quad K_3 = 1.118$$

$$L_4 = 95.20 \quad L_0 - L_4 = 12.90 \quad K_4 = 1.106$$

$$L_5 = 86.20 \quad L_0 - L_5 = 21.90 \quad K_5 = 1.139$$

Auf Grund der zahlreichen Bestimmungen, welche ich mit einer grossen Anzahl der verschiedensten Substanzen bisher ausführte, darf ich als Mittelwerth für K etwa 1.12 oder 1.13 angeben. Man würde dann die Moleculargewichte bei Innehaltung der gegebenen Bedingungen finden aus der Gleichung

$$M = 1.125 \cdot g_s \cdot \frac{94}{10} \cdot \frac{L}{L_0 - L}$$

worin g_s die angewandten Gramme Substanz, 94 das Moleculargewicht des Phenols, 10 die Menge desselben und $\frac{L_0 - L}{L}$ die »relative Löslichkeitsverminderung« ist.

Ich fand so z. B.

für Benzol: 80.1, 76.8, 74.7, 76.6, 78.1, 75.2, 80.0 und 80.1 statt 78;

für Chloroform: 95.9, 118.8, 117.5, 118.8 und 121.0 statt 119.5;

für Vinyltribromid: 279.6, 257.5, 275.1 und 294.0 statt 267.

Ausser diesen und ähnlichen, durchaus zufriedenstellenden Resultaten erhielt ich jedoch auch nicht selten solche, welche mehr oder

weniger beträchtlich von den zu erwartenden abweichen, ich hoffe jedoch bald über Mittel berichten zu können, welche diese Abweichungen so klein werden lassen, dass die auf Titration gegründete Methode der Moleculargewichtsbestimmung als in jedem Falle zuverlässig empfohlen werden kann.

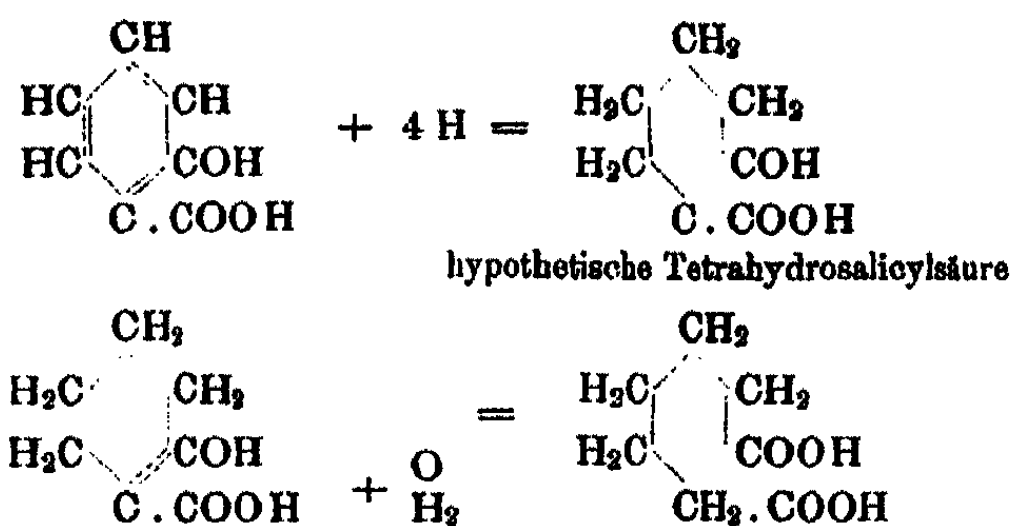
61. Alfred Einhorn und Richard Willstätter: Berichtigung.
(Eingegangen am 3. Februar.)

Vor Kurzem haben wir¹⁾ mitgeteilt, dass sich Phenolcarbonsäuren und Amidobenzoësäuren mit Natrium in amylalkoholischer Lösung reduciren lassen.

Unter Anderem wurde aus der Salicylsäure und der Anthranilsäure ein bei 105° schmelzendes Reactionsproduct erhalten, welches wir als Hexahydrosalicylsäure ansprachen.

Bei der Analyse dieser Verbindung ist, wie jetzt constatirt wurde, bedauerlicherweise ein unerklärbarer Fehler gemacht worden. Neuere richtige Analysen, vereint mit einem genauen Studium der Substanz, haben gezeigt, dass die vermeintliche Hexahydrosalicylsäure nichts anderes als Pimelinsäure ist.

Die Bildung dieser Verbindung aus der Salicylsäure lässt sich unschwer erklären, wenn man annimmt, dass in der ersten Phase des Reactionsverlaufs sich Tetrahydrosalicylsäure bildet, welche hernach hydrolytisch gespalten wird.



Der Eine von uns wird in Gemeinschaft mit Hrn. Lumsden über die Reduction der Salicylsäure demnächst ausführlich berichten.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2913.

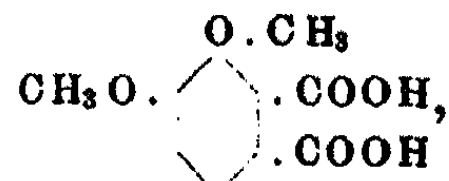
62. Martin Freund und Fritz Horst: Zur Kenntniss der Norhemipinsäure¹⁾.

(Vorgetragen von Hrn. M. Freund in der Sitzung am 26. Juni 1893.)

Während die von G. Goldschmidt beim Abbau des Papaverins aufgefundenen Metahemipinsäure²⁾,



sich nach Versuchen Rossin's³⁾ durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Abspaltung von Jodmethyl in die entsprechende Dioxyphthalsäure überführen lässt, erleidet die isomere Hemipinsäure,

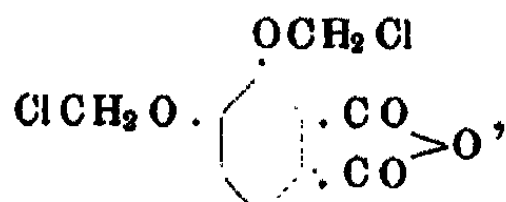


wie von verschiedenen Seiten⁴⁾ beobachtet worden ist, dabei eine weitergehende Zersetzung. Die zuerst gebildete Methylnorhemipinsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOH}$,

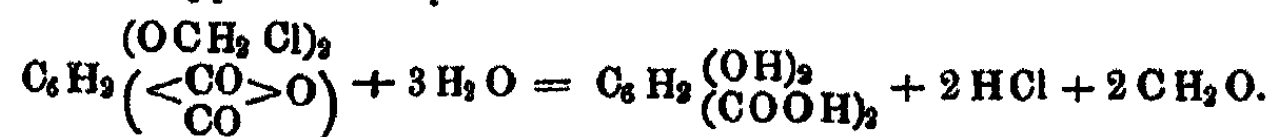
verliert Kohlensäure und geht in Isovanillinsäure resp. Protocatechusäure über.

Wir haben daher den Abbau der Hemipinsäure in anderer Weise zu bewerkstelligen gesucht und sind durch Erhitzen derselben mit Phosphorpentachlorid zum Ziele gelangt.

Die Säure verwandelt sich zunächst in ihr Anhydrid, welches in eine Reihe gechlorter Produkte übergeht. Bei Einhaltung gewisser Bedingungen entsteht hauptsächlich die Verbindung



welche beim Kochen mit Wasser sich glatt in Salzsäure, Formaldehyd und Dioxyphthalsäure spaltet:



¹⁾ Vergl.: Zur Kenntniss der Norhemipinsäure, Fritz Horst, Inaug.-Diss., Berlin 1893.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 9, 780.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 12, 986.

⁴⁾ Mathiesen und Foster, Ann. d. Chem., Suppl. I, 333; Liechti, Ann. d. Chem. Suppl. VII, 151; Beckett und Wright, Journ. Chem. Soc. 1876; Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 3, 380.

Die nebenbei sich bildenden, höher gechlorten Körper konnten nicht isolirt werden. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass dieselben durch weiteren Eintritt von Halogen für Wasserstoffatome der Methylgruppen oder auch vielleicht durch Ersatz von Carboxylsauerstoff gegen Chlor entstehen, denn beim Digeriren mit Wasser gehen sie ebenfalls in Dioxyphthalsäure über. Der Abbau der Hemipinsäure vollzieht sich daher in ganz ähnlicher Weise, wie derjenige der Piperonylsäure¹⁾ und Hydrastsäure²⁾.

Die Norhemipinsäure ist eine gut krystallisirte Verbindung, welche durch Darstellung einiger Salze näher charakterisirt wurde. Beim Erhitzen geht sie glatt in ihr Anhydrid über; letzteres besitzt saure Eigenschaften und bildet intensiv gelb gefärbte Salze von der Zusammensetzung $C_8 H_5 O_5 Me$.

Experimenteller Theil.

Die für die vorliegenden Versuche verwendete Hemipinsäure wurde aus dem Säuregemisch bereitet, welches bei der fabrikmässigen Darstellung des als Arzneimittel dienenden Hydrastinins aus Hydrastin als Nebenproduct gewonnen wird³⁾. Dies Gemisch besteht zum grössten Theil aus Opiansäure neben geringeren Mengen von Hemipinsäure und lässt sich durch Auflösen in Soda und Oxydation mit Permanganat leicht in reine Hemipinsäure verwandeln.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Als 1 Mol. getrockneter Hemipinsäure mit etwa 4 Mol. Pentachlorid im Rohr zwei Stunden auf 140° erhitzt wurde, lieferte das flüssige Reactionsproduct beim Eingiessen in Wasser einen festen Körper, der aus nichts anderem wie dem Anhydrid der Hemipinsäure bestand⁴⁾.

Nach dreistündigem Erhitzen auf 150° liess sich durch Behandeln des Rohrinhaltes mit Wasser eine gut krystallisirte Säure vom Schmp. $150-155^\circ$ isoliren, die alle Reactionen der Norhemipinmethylläthersäure, $C_6 H_2 (OCH_3)(OH)COOH$, 1. 2. 3. 4, zeigte.

Nunmehr wurde Hemipinsäure (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (5 Mol.) 5 Stunden auf $170-175^\circ$ erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Beim Eintragen in Eiswasser zersetzte sich dieselbe nur langsam und es hinterblieb ein dickflüssiges Oel, das selbst nach zwei Tagen noch nicht fest geworden war.

¹⁾ Fittig und Remsen, Ann. d. Chem. 159, 129.

²⁾ Freund und Dormeyer, Ann. d. Chem. 271, 383.

³⁾ Wir verdanken dieses Präparat der Firma E. Merck in Darmstadt.

⁴⁾ Siehe Prinz, Journ. f. prakt. Chem. [2] 241 370.

Wurde die Flüssigkeit hingegen in Wasser von Lufttemperatur ohne Kühlung gegossen, so ging die Zersetzung unter starker Erwärmung schnell vor sich und das anfänglich abgeschiedene Oel wurde nach 10—15 Minuten fest.

Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass das so erhaltene Product aus einem Gemenge von noch unzersetztem Oel und einem weissen, krystallinischen Körper bestand. Die Masse wurde auf Thon gestrichen, darauf mit Aether erst verrieben und dann damit ausgekocht. Die dabei zurückbleibenden weissen Krystalle zeigten den Schmp. 156°. Aus siedendem Benzol, worin die Substanz nicht sehr löslich ist, erhält man farblose, rhombische Täfelchen, welche bei 166° schmelzen, aber schon bei 160° zu erweichen beginnen. Dieselben erleiden beim Trocknen keinen Gewichtsverlust.

Die Analysen führten zur Formel $C_{10}H_6Cl_2O_5$.

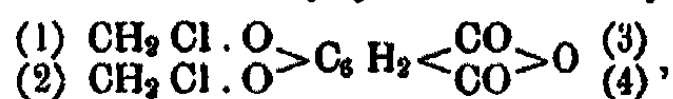
Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6Cl_2O_5)$.

Procente: C 43.32, H 2.17, Cl 25.63.

Gef. " " 43.39, " 2.29, " 25.22.

Dass der vorliegende Körper als

O-di-chlormethoxy-phtalsäureanhydrid,



aufzufassen ist, ergibt sich aus seinen Reactionen.

Beim Kochen mit Wasser tritt intensiver Geruch nach Formaldehyd auf, welcher letzterer zur Identificirung in Hexamethylentetramin übergeführt wurde. Die nach mehrstündigem Digeriren entstandene klare Lösung enthält neben Chlorwasserstoff Norhemipinsäure, die nach dem Eindampfen sich in Krystallen vom Schmp. 208 bis 210° abscheidet. Hiermit ist bewiesen, dass die Chloratome sich nicht im Kern der Verbindung befinden.

Als Anhydrid charakterisirt sich der Körper durch seine Unlöslichkeit in kalter Soda. Beim Zusammenschmelzen mit Resorcin entsteht eine dunkelrothe Masse, welche sich in Alkali mit braunrother Farbe ohne Fluorescenz auflöst; beim Uebersättigen dieser Lösung mit Salzsäure fällt ein gelbrother, flockiger Niederschlag aus. Wird das Dichlorproduct mit alkoholischem Ammoniak gekocht, so löst es sich nach kurzer Zeit mit schwachgrüner Fluorescenz; bei weiterem Kochen wird die Lösung trübe und sondert ein gelblichgrünes Harz ab.

Bei einem anderen Versuche wurde statt des eben beschriebenen Dichlorkörpers ein bei 130—135° schmelzendes, gut krystallisirtes Product erhalten, dessen Analysen auf die Formel $C_9H_6O_4Cl$ stimmen.

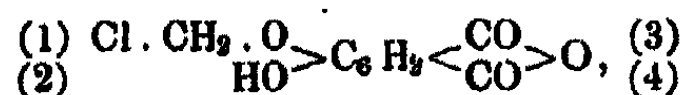
Analyse: Ber. für $C_9H_5O_5Cl$.

Procente: C 47.2, H 2.2, Cl 15.5.

Gef. » » 47.7, » 2.7, » 16.3.

Die Bildung einer solchen Verbindung ist ohne Weiteres verständlich, wenn man sie als

Chlormethoxyl-oxyphtalsäureanhydrid,



betrachtet.

Norhemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6 + H_2O$.

Zur Bildung des Zwischenproductes von der Formel $C_{10}H_6Cl_3O_5$ sind der Theorie nach auf 1 Mol. Hemipinsäure 3 Mol. Phosphor-pentachlorid erforderlich. Indessen hat es sich gezeigt, dass, wenn man von letzterem einen grösseren Ueberschuss anwendet, die Ausbeuten bessere sind. Zur Gewinnung reiner Norhemipinsäure ist übrigens die Isolirung des gechlorten Anhydrids nicht nöthig. Der Inhalt mehrerer Röhren, welche, mit je 5 g trockner Hemipinsäure und 25 g Pentachlorid beschickt, 5 Stunden auf 170—175° erhitzt worden sind, wird, ohne zu kühlen, in Wasser gegossen.

Unter heftiger Reaction scheidet sich dabei ein Oel ab, welches sich nach einiger Zeit in eine halb feste Masse verwandelt.

Versuche, dieses Product durch Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kalihydrat zu zersetzen, führten zu keinem günstigen Resultat. Die Flüssigkeit färbte sich dabei ganz dunkel, und es schied sich schliesslich ein Harz ab. Ziemlich glatt vollzieht sich dagegen die Zerlegung, wenn man jenes Product mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit Wasser digerirt. Unter starker Entwicklung von Formaldehyd geht die Hauptmenge allmählich in Lösung; jedoch ist es nöthig, die abfiltrirte Flüssigkeit noch lange unter Rückfluss im Sieden zu erhalten, da sonst nach der Concentration halogenhaltige Substanz mit auskrystallisirt.

Aus der mit Thierkohle behandelten, grünlichgelb gefärbten, concentrirten Lösung schied sich beim Erkalten die Substanz in gefärbten Krystallkrusten ab. Bei weiterem Eindampfen der nur noch wenig gefärbten Mutterlauge wurde ein etwas reineres Material erhalten.

Zur Reinigung löst man die Substanz am besten im heissen Wasser, kocht mit etwas Thierkohle und lässt die filtrirte Lösung in conc. Salzsäure laufen. Auf diese Weise wurde schliesslich ein Material erhalten, das nur noch schwach gelb gefärbt war.

Rein weiss gewinnt man die Säure, wenn sie aus ihrem gut krystallisirenden Ammonium- oder Baryumsalz abgeschieden wird.

In reinem Zustande krystallisirt sie aus wässriger Lösung in langen, schmalen, farblosen, rhombischen Tafeln oder in dicken rhombischen Säulen. Bei der Zersetzung von Salzlösungen wurden gewöhnlich prachtvoll ausgebildete Rhomboëder erhalten.

Die Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 105° leicht entweicht.

Analyse: Ber. für $C_8H_6O_6 + H_2O$.

Procente: C 44.44, H 3.70, H_2O 8.33.

Gef. » » 44.52, 44.66, » 3.57, 3.66, » 8.57.

Ber. für $C_8H_6O_6$.

Procente: C 48.48, H 3.03.

Gef. » » 48.27, » 3.09.

In Schmelzröhren erhitzt, wird die Substanz bei $170-175^{\circ}$ etwas trübe, klärt sich aber dann wieder und schmilzt bei $210-212^{\circ}$ unter Aufschäumen zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche sehr bald zu schwach gefärbten Krystallen erstarrt. Letztere bestehen, wie ihr Schmp. $237-238^{\circ}$ beweist, aus dem Anhydrid der Norhemipinsäure.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, weniger in kaltem; ziemlich löslich in heissem Eisessig, verdünnter Essigsäure und Salzsäure, kaum löslich in Aether, Benzol oder Ligroin.

Ihre wässrige Lösung wird durch Silbernitrat nicht gefällt. Eisenchlorid ruft eine tiefblaue Färbung hervor.

Das neutrale Ammoniumsalz, $C_8H_2(OH)_2(COONH_4)_2$, wurde durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Eindampfen der Lösung erhalten. Es krystallisirt aus der Lösung in Ammoniak in prachtvollen, sehr flächenreichen Säulen, aus wässriger stark concentrirter Lösung bei schnellem Erkalten in haarfeinen Nadeln. Man erhält es am besten aus der wässrigen Lösung durch Ausfällen mit Alkohol.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, fängt es bei $175-180^{\circ}$ an gelb zu werden und schmilzt bei 202° unter heftigem Aufschäumen zu einer gelben Flüssigkeit, welche alabald zu strahlenförmig gruppirten Nadeln erstarrt.

Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_6$.

Procente: C 41.38, H 5.27.

Gef. » » 41.58, » 5.32.

Eine wässrige Lösung des Salzes gab mit:

1. Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich aber beim Erwärmen sofort, in der Kälte langsam unter Dunkelfärbung zersetzte;

2. Baryumchlorid einen weissen flockigen Niederschlag, der sehr bald krystallinisch wurde und beim Erwärmen mit Essigsäure sich

löste; unter dem Mikroskop erschienen beiderseits lancettförmig zugespitzte, zu Sternen gruppierte Plättchen;

3. Calciumchlorid einen weissen gelatinösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit Wasser sehr schwer löste und beim Erkalten wieder amorph abschied;

4. CuSO_4 rothbraune Flocken;

5. FeCl_3 eine schwarzviolette Färbung, die bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid in tiefviolett überging und beim Zufügen von Soda rothviolett wurde;

6. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ einen weissen flockigen Niederschlag, der beim Digeriren mit Wasser krystallinisch wurde und aus sehr kleinen, zuweilen kreuzförmig durchwachsenen Nadelchen bestand;

7. Salzsäure bei vorsichtigem Zusatz zuerst das saure Ammoniumsalz (feine verfilzte Nadeln); bei weiterem Zusatz entsteht klare Lösung woraus die Säure in prachtvollen Rhomboëdern krystallisirt.

Bei einem Versuch durch Erhitzen des Ammonsalzes zum Imid der Norhemipinsäure zu gelangen, wurde nur eine sehr kleine Menge eines Körpers gewonnen, der aus heissem Wasser in langen, schwach grünlichen Nadeln krystallisirte. Letztere schmolzen bei 320° noch nicht; in Wasser lösten sie sich mit starker Fluorescenz; mit Ammoniak und Natronlauge bildeten sie intensiv gelb gefärbte Salze.

Das saure Ammoniumssalz, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6 \cdot \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, wird aus dem neutralen erhalten, indem man zur wässrigen Lösung die berechnete Menge freier Säure hinzufügt und eindampft. Es ist in Wasser schwerer löslich wie die neutrale Verbindung und krystallisirt in zu Rosetten vereinigten, langen, feinen Nadelchen, welche sich gegen 200° gelb färben und bei 211° zu einer, zu Krystallen erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Die Substanz verliert bei 105° ihr Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6 \cdot \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 7.72.

Gef. " " 8.16.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{NH}_4$.

Procente: C 44.65, H 4.19.

Gef. " " 44.28, " 4.34.

Eine wässrige Lösung des Salzes giebt mit:

1. Silbernitrat einen weissen, anfangs sehr feinen amorphen Niederschlag, der sich allmählich zu Flocken zusammenballt und bald unter Braunfärbung zersetzt;

2. Baryumchlorid in der Kälte keine Fällung; aus der erwärmten Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose, radial vereinigte Nadelchen aus;

3. Calciumchlorid keinen Niederschlag;engt man die Lösung stark ein, so scheiden sich beim Erkalten sehr kleine, krenzförmig durchwachsene Säulen aus;

4. CuSO_4 eine schwach grüngefärbte Lösung, aus welcher erst auf Zusatz von Alkohol schön blaugefärbte kreuz- oder strahlenförmig durchwachsene Säulen auskrystallisiren, deren wässrige Lösung grüngefärbt ist;

5. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sofort einen weissen flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen (mit Wasser) krystallinisch wird: unter dem Mikroskop erscheinen sehr kleine, wetzstein- oder schiff förmige Krystalle, die in Essigsäure löslich sind.

Das Baryumsalz, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich, wenn man zur heissen Lösung des Ammoniums Salzes Chlorbaryum hinzufügt, in Flocken ab, die sich beim Kochen in beiderseits zugespitzte Plättchen verwandeln. Das Krystallwasser entweicht bei 120° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 9.75, Ba 37.1.

Gef. » » 8.42, » 36.6.

Das Calciumsalz, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$,

entsteht in derselben Weise, wie das Baryumsalz, krystallisirt aber nicht so leicht und so gut wie dieses; es wurde in farblosen, dünnen, sehr kleinen Säulen erhalten. Sie wurden bei $125-130^\circ$ getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 18.62.

Gef. » » 18.43.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca}$.

Procente: Ca 16.95.

Gef. » » 17.10.

Norhemipinsäureanhydrid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Erhitzt man die entwässerte Säure etwa 1 Stunde auf $205-210^\circ$, so verwandelt sie sich, ohne zusammen zu schmelzen, in eine graubraune Masse. Wird letztere in wenig absolutem Alkohol gelöst, so scheiden sich auf Zusatz von Wasser grauweisse Säulen ab, welche zwei Moleküle Wasser enthalten und bei 238° schmelzen. Bei 105° getrocknet, verloren sie 16.96 pCt., an Gewicht (ber. 16.67 pCt.).

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5$.

Procente: C 53.33, H 2.22.

Gef. » » 53.36, » 2.29.

Das Anhydrid ist in viel Wasser mit prachtvoller grüner Fluorescenz, in Toluol und Xylol wenig, in Benzol fast nicht löslich.

Auf Zusatz von Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung intensive Grünfärbung. Beim Zusammenschmelzen des Anhydrids mit Resorcin entsteht eine braunrothe Masse, die sich ohne Fluorescenz ¹⁾ in Alkali löst und auf Zusatz von Salzsäure wieder in rothgelben Flocken ausfällt.

¹⁾ Vergl. v. Baeyer, diese Berichte 10, 1079.

Das Anhydrid besitzt stark saure Eigenschaften; mit Soda giebt es in der Kälte unter Entwicklung von Kohlensäure eine gelbe Lösung, welche sehr bald zu einem Brei intensiv gefärbter Nadeln erstarrt. Letztere dissociiren beim vorsichtigen Auflösen in warmem Wasser unter Abscheidung des Anhydrids; beim Kochen mit Soda geht die gelbe Farbe der Lösung in Braun über und es scheiden sich reinweisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle aus, die auf Zusatz von Salzsäure Norhemipinsäure liefern. Ein klares Bild von der Zusammensetzung der Natriumverbindung des Anhydrids konnte nicht gewonnen werden, da Präparate verschiedener Darstellung bei der Analyse abweichende Resultate ergaben.

Das Baryumsalz, $(C_8H_3O_5)_2Ba + 4aq$, wurde hergestellt, indem man zu einer Suspension des Anhydrids in Wasser etwas Natronlauge setzte, wobei das Anhydrid unter intensiver Gelbfärbung in Lösung ging. Zu dieser Lösung wurde, noch bevor die Krystallisation des Natriumsalzes begann, Baryumchlorid gesetzt, worauf, falls Alkali im Ueberschuss vorhanden war, ein orangerother, amorpher Niederschlag entstand, der sich auf Zusatz von Essigsäure momentan löste. Aus dieser Lösung schieden sich sofort kleine hellgelbe sechsseitige Säulen ab. War kein Alkali im Ueberschuss vorhanden, so ging der im ersten Moment rothe Niederschlag auch ohne Zusatz von Essigsäure in den gelben über.

Suspendirt man das Baryumsalz in Wasser und setzt Salzsäure zu, so verschwindet die gelbe Farbe und aus der Lösung scheidet sich sofort das Anhydrid wieder aus.

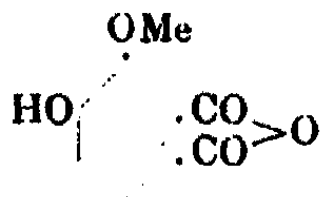
Das Salz verlor bei 110° 12.5 pCt. an Gewicht (ber. für $4H_2O$ 12.69 pCt.).

Analyse: Ber. für $(C_8H_3O_5)_2Ba$.

Procente: C 38.79, H 1.21, Ba 27.68.

Gef. » » 39.12, » 1.26, » 26.35, 26.65.

Die gelbe Farbe der eben beschriebenen Verbindungen erinnert an die ebenso gefärbten Salze des Orthooxybenzaldehyds; da von den beiden Hydroxylwasserstoffatomen des Norhemipinsäureanhydrids nur eines durch Metalle ersetzt wird, dürfte den Salzen die Constitution



zukommen.

63. A. Bach: Ueber die Herstammung des Wasserstoffhyperoxyds der atmosphärischen Luft und der atmosphärischen Niederschläge.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In seiner kürzlich veröffentlichten Mittheilung über das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen¹⁾ berührt Em. Schöne die Frage über die Herstammung desselben und äussert sich in dem Sinne, dass die Oxydation verschiedener flüchtiger, organischer, von Pflanzen ausgehauchter Substanzen unter dem Einflusse der Sonnenstrahlung eine der Quellen des Wasserstoffhyperoxyds der Luft sein möge. Seine Annahme begründet er darauf, dass das Sonnenlicht die *conditio sine qua non* des Vorkommens des Hyperoxyds zu sein scheint, und dass das Jahresmaximum desselben auf die Sommermonate (Juli) fällt, also mit der vollen Entwicklung der Pflanzen coincidirt.

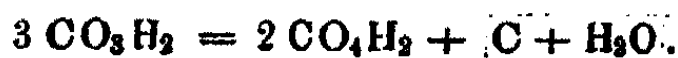
Ohne dieser Annahme, sowie einigen anderen, die früher geäussert wurden, näher zu treten, erlaube ich mir die von Em. Schöne festgestellten Thatsachen zu benutzen, um dieser Erscheinung eine andere Erklärung zu geben.

In zwei im vergangenen Jahre veröffentlichten Mittheilungen²⁾ stellte ich für den chemischen Vorgang der Zersetzung der Kohlensäure durch die Sonnenstrahlung eine neue Hypothese auf, die ein deutliches Licht auf das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft wirft.

Verschiedene Aufschlüsse, die hier nicht der Ort ist zu ermitteln, führten mich zu der Ansicht, dass, analog mit der schwefligen Säure, die bekanntlich durch die Sonnenstrahlung nach der Gleichung:



zersetzt wird, die Kohlensäure (das Hydrat, und nicht das Anhydrid: in Gegenwart von Wasser wird ein Theil des Kohlensäureanhydrids gebunden) unter denselben Bedingungen eine Zersetzung erleidet im Sinne der Gleichung:



Die Gruppe $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O}$ ist offenbar der Formaldehyd. Was die Verbindung CO_4H_2 , welche der Schwefelsäure SO_4H_2 analog

¹⁾ Diese Berichte 26, 3011.

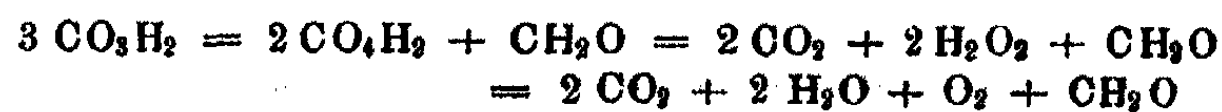
²⁾ Contribution à l'étude des phénomènes chimiques de l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes à chlorophylle. Compt. rend. 116, 1145; — Recherches sur le mécanisme chimique de l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes à chlorophylle. Moniteur Scientifique, septembre 1893, pp. 669—685.

ist, betrifft, so stellt sie nichts anderes dar als das Ueberkohlen-säurehydrat, das dem zuerst von Berthelot¹⁾ erwähnten Ueberkohlen-säureanhydrid CO_3 (anhydride percarbonique) entspricht.

Schon die Zusammensetzung der Ueberkohlen-säure selbst lässt voraussehen, dass dieselbe äusserst leicht zersetzbar sein muss, und zwar unter Regenerirung von Kohlen-säureanhydrid und Ausscheidung von Wasser und Sauerstoff, sehr wahrscheinlich auch unter Bildung von Sauerstoffhyperoxyd als Zwischenproduct:



Sämmtliche Reactionen:



ergeben ein Resultat, das mit der berühmten Baeyer'schen Gleichung:



völlig übereinstimmt. Von den drei Molekülen CO_3H_2 , die an der Hauptreaction betheiligt sind, erleiden zwei eine Art intramolecularer Oxydation durch zwei Sauerstoffatome des dritten, das dadurch zum Formaldehyd reducirt wird. Die so entstandene Ueberkohlen-säure zersetzt sich weiter, wie oben angegeben ist.

Ich kann hier weder die Folgerungen, welche aus der Analogie zwischen der Zersetzung der beiden Säuren SO_3H_2 und CO_3H_2 zu ziehen sind, noch die Versuche, durch welche ich die Zersetzung der Kohlen-säure durch Sonnenstrahlung in einen oxydirenden und einen reducirenden Körper festgestellt habe, anführen.

Es sei mir indessen gestattet, auf den Versuch, welcher die Bildung des Formaldehyds als Zersetzungsproductes der Kohlen-säure unter dem Einflusse der Sonnenstrahlung bespricht, kurz hinzudeuten.

Zu einer kaltgesättigten und filtrirten Uranacetatlösung²⁾ wurde 1 pCt. reines und frisch destillirtes Diäthylanilin zugesetzt, das Gemisch in drei Erlenmeyer'sche Kolben vertheilt und starkem Sonnenlichte ausgesetzt. Der erste Kolben (a) wurde gut verschlossen und als Zeuge bewahrt; durch die zwei anderen (b und c), von denen der letzte in graues Papier eingehüllt war, wurde ein Strom von gut gereinigtem Kohlen-säureanhydrid geleitet. Nach 20—25 stündiger intensiver Belichtung zeigte der Inhalt des Kolbens b (Einwirkung der Strahlung und der Kohlen-säure) eine intensive blauviolette Färbung, während c (Einwirkung von CO_2 unter Lichtabschluss) unverändert

¹⁾ Ann. de Chimie et de Phys. 1878, t. 5, p. 17.

²⁾ Die Gründe, aus welchen ich dieses Salz angewendet, sowie die Versuche, welche ich mit denselben angestellt habe, sind ausführlich in dem experimentellen Theile meiner zweiten Mittheilung angegeben. Moniteur Scientifique, 1893, pp. 676—685.

blieb (hellgelber Niederschlag, wahrscheinlich eine Verbindung von Uranacetat und Diäthylanilin) und a eine braune harzartige Masse und eine gelbe Flüssigkeit enthielt; in keinem dieser zwei Kolben war die mindeste Spur einer blauen oder violetten Färbung wahrnehmbar. Die blauviolette Färbung in b war also durch die combinirte Einwirkung der Sonnenstrahlung und der Kohlensäure, d. h. durch die Zersetzungsproducte der letzteren, hervorgerufen.

Da, wie Noelting ausführlich gezeigt hatte, das Diäthylanilin selbst durch Oxydation keinen Formaldehyd, also keinen violetten Farbstoff liefert, und andererseits nur der Formaldehyd im Stande ist, sich mit dem Diäthylanilin zu einer Leucobase resp. zu einem violetten Farbstoffe zu combiniren, so ist es klar, dass in meinem Falle die Kohlensäure durch die Sonnenstrahlung in Formaldehyd und in einen oxydirenden Körper, der die gebildete Leucobase (Hexäthyl-triamido-triphenyl-methan) in einen violetten Farbstoff überführte, zersetzt wurde. Im Sinne meiner Hypothese könnte dieser oxydirende Körper nur die Ueberkohlensäure oder ihr Zersetzungsproduct, das Wasserstoffhyperoxyd, sein.

Nun, wenn diese Hypothese, wie ich es glaube, richtig ist, so bekommt der Ursprung des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft eine ganz einfache Erklärung. Das Wasserstoffhyperoxyd stammt von der Reduction resp. Hyperoxydation der Kohlensäure unter dem Einfluss der Sonnenstrahlung und der nachträglichen Zersetzung der gebildeten Ueberkohlensäure her. Die Bedingungen, die Em. Schöne für das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft erörterte, sind auch für die Zersetzung der Kohlensäure gültig. Je intensiver die Belichtung ist, je länger sie dauert, desto mehr Kohlensäure zersetzt sich und desto mehr Wasserstoffhyperoxyd wird in der Luft gefunden. Es ist ja möglich, dass die Fähigkeit einiger organischer Substanzen, Wasserstoff unter Belichtung zu liefern, auf die Anwesenheit und Zersetzung von Kohlensäure zurückgeführt werden kann. Wenigstens wurde dieser Factor bis jetzt ganz ausser Acht gelassen.

Unzersetzte Ueberkohlensäure muss, wenn sie überhaupt als solche existiren kann, voraussichtlich dieselben Reactionen wie das Wasserstoffhyperoxyd geben, und die beiden Körper sind daher leicht zu verwechseln, wie es wahrscheinlich auch mit dem Ueberkohlensäureanhydrid und dem Ozon der Fall ist. Was das Reductionsproduct der Kohlensäure, den Formaldehyd, betrifft, so muss er allem Nachweise in der Atmosphäre entzogen werden, erstens, weil es für diesen Nachweis keine genügend empfindliche Reaction giebt, und zweitens, weil er in hohem Grade die Fähigkeit besitzt, sich mit vielen Körpern, und namentlich mit Ammoniak, zu verbinden.

Gegen meine Erklärung des Vorkommens des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft kann indessen ein anscheinend wichtiger Einwand vorgebracht werden. Wenn meine Hypothese richtig ist, warum geht die Zersetzung der Kohlensäure in der Luft nicht in grossen Mengen vor sich, warum sind nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd in der Luft auffindbar?

Wie ich es in meiner zweiten, oben erwähnten Mittheilung ausführlich angedeutet habe, sind zur Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einfluss der Sonnenstrahlung zweierlei Bedingungen wesentlich nöthig: erstens, ein Medium, welches für bestimmte Strahlungen empfindlich ist, dieselben aufnimmt und deren Energie zu chemischer Wirkung benützt; zweitens, die Anwesenheit von Substanzen, die die Zersetzungsproducte der Kohlensäure — wenn auch nur um leicht zersetzbare Zwischenproducte zu bilden — fixiren und damit die Reaction im entgegengesetzten Sinne (Verbrennung des Formaldehyds zu Kohlensäure) verhindern. Obgleich die chlorophyllhaltigen Pflanzen als ein prächtiger Apparat zu relativ rascher Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einfluss der Sonnenstrahlung anzusehen sind, so sind doch in der Natur, ausserhalb der Pflanzen, nur sehr selten und in beschränktem Maasse die Bedingungen vereinigt, die einer wahrnehmbaren Zersetzung der Kohlensäure in der Luft günstig sind. Es liegt daher — von meiner Hypothese ausgehend — nichts sonderbares darin, dass Wasserstoffhyperoxyd nur in allerkleinsten Mengen in der Atmosphäre vorkommt. Dazu kommt noch, dass das gebildete Wasserstoffhyperoxyd durch das Sonnenlicht und auch von einer Menge von Körpern, die sich theils in der Luft befinden, zersetzt wird.

Zum Schlusse möchte ich Einiges über die Versuche, die ich behufs Darstellung des Natriumsalzes der Ueberkohlensäure angestellt habe, mittheilen.

Von der Annahme ausgehend, dass bei der Zersetzung des Baryumbioxyds durch Kohlensäure sich zuerst die Ueberkohlensäure bildet, die sich dann in Kohlensäureanhydrid und Wasserstoffhyperoxyd zersetzt, leite ich einen Kohlensäurestrom durch einen Wasser und Baryumbioxyd enthaltenden, in Eis gestellten Kolben. Nach 1- bis 2 stündiger Einwirkung wird die Flüssigkeit in einen gut abgekühlten Scheidetrichter abgegossen, mit stark abgekühltem Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wird durch ein mit Eis umgebenes Filter in ein in Eis eingestelltes Kölbchen rasch filtrirt und vorsichtig mit abgekühlter alkoholischer Sodalösung versetzt. Es scheidet sich dabei ein in feinen perlmuttartigen Blättchen krystallisirender Körper aus, der Kohlensäure und oxydirenden Sauerstoff enthält und sich auf Zusatz von Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Leider war es mir bisher unmöglich, eine genaue Analyse dieses Körpers auszuführen. Schon beim Abfiltriren des Aether-Alkohols zersetzt

sich der Körper unter Gasentwicklung und bleibt, nach dem Absaugen der Flüssigkeit, als eine poröse, schneeweisse Masse von Natriumcarbonat auf dem Filter zurück.

Ob dieser Körper das überkohlensaure Natrium oder nur ein mit Natriumcarbonat gemischtes Natriumhyperoxyd ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Paris, den 20. December 1893.

64. O. Doebner: Ueber das flüchtige Oel der Vogelbeeren, die Parasorbinsäure und ihre Isomerie mit der Sorbinsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingeg. am 29. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Saft der Vogelbeeren, der Früchte von *Sorbus aucuparia*, entwickelt sich neben der Aepfelsäure ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel von stechendem Geruch, das »Vogelbeeröl«, welches im Jahre 1859 von A. W. Hofmann¹⁾ zuerst untersucht wurde. Dieser Forscher wies nach, dass das Vogelbeeröl aus einer in reinem Zustande bei 221° siedenden schwachen Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$ und dem spec. Gew. 1.068 bei 15° besteht, welche er Parasorbinsäure nannte.

Hofmann machte die interessante Beobachtung, dass diese ölige Säure, deren nähere Untersuchung durch ihren wenig ausgeprägten sauren Charakter und die amorphe Beschaffenheit ihrer Salze erschwert wurde, beim Erwärmen mit Aetzalkalien oder mit concentrirter Schwefelsäure in eine krystallinische, wohlcharakterisirte Säure von gleicher Zusammensetzung, die Sorbinsäure, übergeht, deren Salze, Chlorid, Amid und Aethylester beschrieben wurden. Die Sorbinsäure ist später Gegenstand eingehender Untersuchungen von Fittig und Barringer²⁾, sowie Kachel und Fittig³⁾ gewesen, welche ihre Umwandlung in Hydrosorbinsäure, Dibrom- und Tetrabromcapronsäure u. a. kennen lehrten. Durch die vor wenigen Jahren von mir mitgetheilte⁴⁾ Beobachtung, dass die Sorbinsäure durch Oxydation mit Permanganatlösung bei niedriger Temperatur sich in Traubensäure und Acetaldehyd spaltet, konnte ich die Structurformel $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ für dieselbe begründen, eine Formel,

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 110, 129.

²⁾ Fittig und Barringer, Ann. d. Chem. 161, 307.

³⁾ Kachel und Fittig, Ann. d. Chem. 168, 276; 200, 42.

⁴⁾ Doebner, diese Berichte 23, 2376.

welche auch von Fittig ¹⁾ auf Grund seiner Untersuchungen angenommen wurde.

Dagegen ist die Structur des eigentlichen Bestandtheiles des Vogelbeeröls selbst, der von A. W. Hofmann als Parasorbinsäure bezeichneten flüssigen Säure bisher noch nicht erforscht. Nach den genauen Angaben Hofmann's konnte kaum bezweifelt werden, dass die flüssige Parasorbinsäure ein einheitliches chemisches Individuum darstellt, von gleicher Zusammensetzung aber verschiedenen Eigenschaften als die durch chemische Einwirkung aus ihr erst hervorgehende krystallinische Sorbinsäure, dass mithin hier ein Isomeriefall vorliege.

Im Anschluss an meine früheren Versuche über die Sorbinsäure schien es mir von Interesse, die Ursache dieser Isomerie durch eine erneute Untersuchung des Vogelbeeröls aufzuklären. Das zu meiner Untersuchung erforderliche Material verdanke ich Hrn. H. Münzel in Gernrode am Harz, welcher sich mit der Verarbeitung des Vogelbeersaftes auf Aepfelsäure und andere Bestandtheile desselben in grösserem Maassstabe befasst.

Hrn. Münzel bin ich auch zu bestem Danke verpflichtet für die nachfolgenden Mittheilungen über das Auftreten der einzelnen Bestandtheile des Vogelbeersaftes im Entwicklungsprozess der Pflanze. Das flüchtige Oel ist in den ganz unreifen, noch grünen Vogelbeeren überhaupt nicht vorhanden, erst wenn die Beeren einen Anflug von Gelbfärbung erhalten, entwickelt sich neben Aepfelsäure das flüchtige Sorbinöl und giebt sich beim Erhitzen des aus der Beere ausgepressten Saftes durch einen äusserst stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Dampf zu erkennen. Bei fortschreitender Reife, wenn die Farbe der Vogelbeeren in Rothgelb übergeht, verschwindet die Aepfelsäure gänzlich, während das Sorbinöl bestehen bleibt, und gleichzeitig der Sorbinzucker — Sorbinose, $C_6H_{12}O_6$, und Sorbit, $C_6H_{14}O_6$ — an Stelle der Aepfelsäure tritt. Die Aepfelsäure ist im Vegetationsprocess der Vogelbeeren nur ein vorübergehendes Product, während Sorbinöl, Sorbinose und Sorbit von beginnender Gelbfärbung der Beeren an stationär sind.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass für die Gewinnung der Aepfelsäure nur die unreifen Vogelbeeren das geeignete Material sind, während das flüchtige Oel aus den der Reife entgegengehenden und auch den ausgereiften Vogelbeeren erhalten werden kann.

Das mir zur Verfügung stehende Material war bei der Verarbeitung des Vogelbeersaftes auf Aepfelsäure als Nebenproduct gewonnen. Behufs Gewinnung der Aepfelsäure wird der Saft kochend

¹⁾ Fittig, diese Berichte 24, 85

mit Kalkmilch unvollständig gesättigt, das sich ausscheidende äpfelsaure Calcium getrennt, die hierdurch von Aepfelsäure fast befreite Flüssigkeit, welche das Sorbinöl und andere Stoffe enthält, mit Soda neutralisirt und auf dem Wasserbad eingedampft.

Aus diesem mir übersandten Material, welches eine braunschwarze, syrupöse, in Wasser lösliche Masse darstellt, wurde nach Zusatz der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure das Sorbinöl mit Wasserdampf abdestillirt, das Destillat mit reinem Natriumcarbonat genau neutralisirt und im Wasserbad zur Trockne eingedampft. Dieses Natriumsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) allmählich versetzt, eine sich anfangs ausscheidende braune Materie durch Filtriren getrennt. Beim Stehen der Flüssigkeit schied sich das Sorbinöl neben Natriumsulfat ab. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung durch Chlorcalcium getrocknet, sodann nach Abdestilliren des Aethers das Sorbinöl fractionirt. Die Hauptmenge ging zwischen 215 und 235° über, durch nochmaliges Fractioniren wurde ein bei 220 bis 225° siedendes farbloses, beim Aufbewahren sich allmählich gelb färbendes Oel erhalten, welches alle von Hofmann angegebenen Eigenschaften zeigte.

Oxydation des Sorbinöls.

Die leicht erfolgende Umwandlung des Sorbinöls in Sorbinsäure machte es mir zunächst wahrscheinlich, dass hier eine geometrische Isomerie ähnlich derjenigen der Fumarsäure und Maleïnsäure vorliege. Man konnte in diesem Falle erwarten, auf dem bei der Sorbinsäure mit gutem Erfolg eingeschlagenen Wege, durch Oxydation mit Permanganat, Aufschluss über die Structur der Parasorbinsäure zu erlangen. Wie die Sorbinsäure analog der Fumarsäure Traubensäure als Oxydationsproduct ergeben hatte, konnte aus dem Sorbinöl (Parasorbinsäure), wenn dasselbe der Maleïnsäure analog construiert war, inactive Weinsäure erwartet werden. Die Oxydation wurde mit 10 g Sorbinöl und 37 g Permanganat in alkalischer, 1 procentiger Lösung bei 0° genau unter den bei der Oxydation der Sorbinsäure ¹⁾ eingehaltenen Bedingungen ausgeführt, indess wurde weder Traubensäure, noch inactive Weinsäure, sondern ausschliesslich Oxalsäure als Oxydationsproduct erhalten. Die alkalische Flüssigkeit wurde nach mehrstündigem Stehen vom Mangansuperoxyd durch Filtriren getrennt, ziemlich weit eingedampft, mit Essigsäure und Chlorcalcium heiss übersättigt und sofort filtrirt. Der unlösliche Theil erwies sich als reines Calciumoxalat.

Analyse: Ber. für CaC_2O_4 .

Procente: Ca 31.25.

Gef. „ 31.64.

¹⁾ Fittig, diese Berichte 24, 85.

In dem erkalteten Filtrat wurde, auch nach weiterem Eindampfen, keinerlei Ausscheidung beobachtet; die so charakteristischen Calciumsalze der Traubensäure oder der inactiven Weinsäure¹⁾, die sich unter diesen Versuchsbedingungen hätten ausscheiden müssen, waren mithin nicht vorhanden; auch Rechtweinsäure liess sich nicht nachweisen. Dieses negative Resultat beweist einerseits, dass das Sorbinöl nennenswerthe Mengen von Sorbinsäure nicht enthielt, andererseits widerlegt es die Annahme, dass die Isomerie zwischen Sorbinöl und Sorbinsäure eine geometrische, derjenigen der Maleinsäure und Fumarsäure analoge sei.

Chemischer Charakter, optische Activität und Verbrennungswärme des Sorbinöls²⁾.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Erkenntniss der Structur des Sorbinöls wurde durch die Beobachtung erzielt, dass dasselbe überhaupt nicht die Kennzeichen einer wirklichen Säure, sondern diejenigen eines Lactons besitzt. Ein Versuch, die zur Neutralisation einer bestimmten Menge Sorbinöls erforderliche Menge Natrons durch Titriren mit Normalnatronlauge zu ermitteln, lieferte das überraschende Ergebniss, dass bereits neutrale Reaction eintrat, nachdem erst etwa der zehnte Theil der auf die Formel $C_8H_8O_2$ berechneten Menge Normalnatronlauge zugesetzt war; während die krystallisirte Sorbinsäure, wie ein Parallelversuch zeigte, genau die theoretisch erforderliche Menge Normalnatronlauge zur Sättigung verbrauchte.

Das Sorbinöl kann mithin keine normale Säure sein. In der That zeigte es sich, dass dasselbe sich zwar in verdünnter Natronlauge, sowie in einer Lösung von Natriumcarbonat ebenso wie in Wasser löst, aber ohne ein normales Salz zu bilden; denn aus der alkalischen Lösung lässt es sich grossentheils mittelst Aether wieder ausschütteln. Die Beobachtung Hofmann's, dass das Sorbinöl in Natriumcarbonat sich ohne Entwicklung von Kohlensäure löst, konnte vollständig bestätigt werden. Letztere tritt nur dann ein, wenn Sorbinsäure dem Oel beigemischt ist. Die Salzbildung tritt dagegen wie bei allen Lactonen auch bei reinem Sorbinöl unter Kohlensäureentwicklung ein, wenn dasselbe mit Alkalicarbonatlösung erhitzt wird. Durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung lässt sich das Sorbinöl von etwa beigemischter Sorbinsäure völlig befreien.

Das über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknete Sorbinöl — völlig frei von Sorbinsäure — siedet nach meinen mit denen Hofmann's übereinstimmenden Beobachtungen bei 221° bei gewöhnlichem

¹⁾ Vergl. auch diese Berichte 24, 1755.

²⁾ Die kürzere Bezeichnung »Sorbinöl« statt Parasorbinsäure erscheint mir zweckmässig, da es keine wirkliche Säure, sondern ein Lacton ist.

Luftdruck; bei 30 mm Druck bei 136°. Es hinterlässt bei der Destillation — selbst im luftverdünnten Raum — stets eine kleine Menge eines gelben Harzes. Das spec. Gewicht fand ich zu 1.0628 bei 21° C. (nach Hofmann 1.068 bei 15° C.). Das im frisch destillirten Zustande farblose Oel färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelb. Es besitzt bei gewöhnlicher Temperatur einen schwachen, angenehmen Geruch, im Dampfzustand dagegen wirkt es äusserst stechend auf Augen und Geruchsorgan. In einer Kältemischung konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. In Wasser ist es ziemlich reichlich löslich, noch leichter in Alkohol und Aether. Das reine Sorbinöl sowie seine Lösungen reagiren neutral, erst bei längerem Aufbewahren nimmt es eine schwache saure Reaction, offenbar unter theilweisem Uebergang in die Oxylsäure, an.

Das Sorbinöl dreht die Polarisationssebene des Lichts nach Rechts. Nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Professor Maercker ist das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +40.8$. Die optische Activität deutet auf das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Molekül des Sorbinöls, hin. Die isomere Sorbinsäure dagegen erwies sich als optisch inactiv.

Hr. Professor Stohmann in Leipzig hatte die Güte, die Verbrennungswärme der Parasorbinsäure zu bestimmen und mir darüber Folgendes mitzutheilen: »Dieselbe beträgt 758.4 Cal., die der festen Sorbinsäure dagegen 743.4 Cal. Die Verbrennungswärme des Sorbinöls ist mithin wie bei allen labilen Modificationen erheblich höher als bei der stabilen Sorbinsäure. Bei der Parasorbinsäure wird der Verbrennungswerth durch den flüssigen Aggregatzustand beeinflusst; die Schmelzwärme ist nach Analogie anderer Säuren zu 5.4 Cal. zu veranschlagen, demnach würde die den labilen Zustand bedingende Energiemenge der Parasorbinsäure einem Werthe von 9.6 Cal. entsprechen. Einen ähnlichen Unterschied zeigt die Verbrennungswärme der flüssigen Orlsäure (2682.0 Cal.) gegenüber der festen Elaidinsäure (2664.3 Cal.)«.

Salze der Parasorbinsäure.

Die bereits aus dem Verhalten des Sorbinöls gegenüber Alkalien und Alkalicarbonaten gefolgerte Annahme, dass dasselbe zur Klasse der Lactone gehöre, wird bestätigt durch die Zusammensetzung und die Eigenschaften seiner Salze.

Das Baryumsalz wurde dargestellt durch Kochen des reinen (zur Entfernung etwa beigemengter Sorbinsäure durch Natriumcarbonat gereinigten) Sorbinöls mit überschüssigem Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Eindampfen der vom Baryumcarbonat durch Filtriren getrennten Lösung zur Trockne. Das Baryumsalz bleibt als eine syrupöse, allmählich zu einer horn-

artigen Substanz eintrocknende Masse zurück. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes führt zur Formel $(C_6H_9O_3)_2Ba$.

Analyse: Ber. für $(C_6H_9O_3)_2Ba$ Procente: Ba 34.68.
 » » $(C_6H_7O_3)_2Ba$ » » 38.11.
 Gef. » » 34.73.

Das Baryumsalz leitet sich demnach analog den Salzen der Lactone von einer Oxysäure $C_6H_{10}O_3$ ab, welche 2 Wasserstoffatome weniger enthält, als die Oxycaprinsäure $C_6H_{12}O_3$ und als eine Oxyhydrosorbinsäure aufgefasst werden muss.

Das Calciumsalz, durch Kochen des Sorbinöls mit Kalkwasser in gleicher Weise wie das Baryumsalz gewonnen, bildet ebenfalls eine amorphe Masse, in Wasser leicht löslich. Auch das Strontium- und Magnesiumsalz sind amorphe, in Wasser lösliche Pulver.

Ein beständiges Silbersalz konnte nicht erhalten werden; bei Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Sorbinöls in Ammoniak tritt sehr bald Reduction zu metallischem Silber ein.

Aus den Salzen wird durch Zusatz einer Säure das ursprüngliche Sorbinöl wieder ausgeschieden.

Einen Aethylester der Parasorbinsäure durch Sättigen der kalt gehaltenen alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff darzustellen, gelang nicht. Der entstandene Ester zeigte vielmehr den Siedepunkt des Sorbinsäureesters von 195°¹⁾ und lieferte beim Verseifen nur die krystallinische Sorbinsäure. Es hatte mithin eine Umwandlung der Parasorbinsäure in Sorbinsäure stattgefunden.

Es wurde bereits erwähnt, dass bei der Destillation des Sorbinöls stets eine kleine Menge eines gelben Harzes im Siedegefass zurückbleibt. Dieses Harz ist offenbar ein Gemenge von Anhydriden der Parasorbinsäure, in Alkalien ist es nur zum Theil löslich. Ein Theil des Harzes wurde mit Barytwasser ausgekocht, der ungelöste Theil abfiltrirt, das Filtrat mittels Kohlensäure vom Ueberschuss des Baryts befreit, die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft. Die Baryumbestimmung in dem zurückbleibenden, amorphen Salze deutet auf die Formel $(C_{12}H_{13}O_3)_2Ba$ hin.

Analyse: Ber. Procente: Ba 25.04.
 Gef. » » 25.88.

Eine Säure von der Formel $C_{12}H_{14}O_3$ könnte ein durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus 2 Molekülen Sorbinöl entstandenes Anhydrid darstellen.

Dibromid der Parasorbinsäure.

Das Sorbinöl nimmt nicht, wie die Sorbinsäure, 4 Bromatome auf, sondern fixirt nur 2 Bromatome. 5 g Sorbinöl wurden — entsprechend den Angaben von Fittig und Barringer für die Bromirung

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 210, 137.

der Sorbinsäure — in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, dazu allmählich eine Lösung von 16 g Brom (2 Mol.) in Schwefelkohlenstoff unter Abkühlung zugesetzt, die Mischung bis zum anderen Tag in verschlossenem Gefäß sich selbst überlassen. Es schied sich kein krystallinischer Körper aus. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs und überschüssigen Broms blieb ein bromhaltiges Öl zurück, welches, im Vacuum getrocknet, bei der Analyse einen dem Dibromid, $C_6H_8O_2Br_2$, annähernd entsprechenden Bromgehalt ergab.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_2Br_2$. Procente: Br 58.82.

» » $C_6H_8Br_4$. » » 74.07.

Gef. » » 57.92.

Die Bromirung in Chloroformlösung gab dasselbe Resultat. Die Aufnahme von nur 2 Bromatomen spricht für das Vorhandensein nur eines doppelt gebundenen Kohlenstoffpaares im Sorbinöl.

Structur des Sorbinöls (Parasorbinsäure).

Die Ergebnisse der vorstehend mitgetheilten Versuche, in ihrer Gesamtheit betrachtet, liefern einen ziemlich sicheren Einblick in die Structur des Sorbinöls. Das Verhalten desselben gegen Alkalicarbonat, sowie die Eigenschaften der Salze deuten auf eine lactonartige Structur hin, die Aufnahme von nur zwei Bromatomen deutet nur eine Kohlenstoff-Doppelbindung an, das optische Drehungsvermögen endlich zeigt nach den bisherigen Erfahrungen die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms an. Diesen Bedingungen ent-

sprechen die beiden Structurformeln $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{\gamma}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}} \cdot CH:CH$ und $\overset{\delta}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}} \cdot CH_2 \cdot CH:CH$ und

$CH_3 \cdot \overset{\gamma}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}} \cdot CH_2 \cdot CH:CH$ und $\overset{\delta}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}} \cdot CH_2 \cdot CH:CH$, welche beide ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, die erstere in der γ -, die zweite in der δ -Stellung, enthalten und den leichten Uebergang in die isomere Sorbinsäure $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot COOH$ sehr einfach erklären. Das Sorbinöl würde demnach das Lacton einer γ - oder δ -Oxy-hydrosorbinsäure sein.

Zu Gunsten der ersteren Formel spricht die Thatsache, dass reines Sorbinöl, mit Wasser in Berührung, auch nach mehreren Tagen diesem keine saure Reaction erteilt, während δ -Lactone im Allgemeinen leichter unter Wasseraufnahme in die Oxysäuren übergehen. Erst nach Wochen zeigte die Lösung des Sorbinöls schwach saure Reaction.

Die Entscheidung zwischen beiden Formeln wird wohl die Reduction des Sorbinöls mit Natriumamalgam liefern, indem die erste Formel durch die Bildung von γ -Caprolacton, die zweite durch die Bildung von δ -Caprolacton als Reductionsproduct ihre Be-

stätigung finden würde. Diese Reduction hat bei einem in kleinem Maassstabe angestellten Versuche in der That ein lactonartiges, gegen Alkalicarbonaten indifferentes Oel geliefert, indess die geringe Menge gestattete keine Entscheidung, ob γ - oder δ -Caprolacton vorliegt. Ich behalte mir vor, diese Frage zu entscheiden, so bald ich wieder im Besitz einer grösseren Menge von Vogelbeeröl sein werde.

Umwandlung des Sorbinöls in Sorbinsäure.

Der Uebergang des Sorbinöls in die krystallinische Sorbinsäure vollzieht sich am glattesten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Sorbinöls und nachherige Verseifung des entstandenen Sorbinsäureesters (s. oben). Bis zu etwa 70 pCt. Ausbeute an Sorbinsäure wurden ferner beim kurzen Erhitzen des Sorbinöls mit festem Kalihydrat und sehr wenig Wasser erhalten. Weit geringer ist die Ausbeute an Sorbinsäure beim Digeriren des Sorbinöls mit verdünnter Natronlauge im Rohr bei 150° , sowie beim Kochen desselben mit etwa 20procentiger Salzsäure. Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck wird das Sorbinöl nicht verändert; durch Erhitzen mit Salzsäure im verschlossenen Rohr auf 150° dagegen findet Zersetzung des Sorbinöls in Kohlensäure und ein terpeninartig riechendes, sauerstoffhaltiges Oel statt, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist; anscheinend dasselbe Oel wird auch beim Erhitzen der Sorbinsäure mit Salzsäure unter denselben Bedingungen erhalten. Eine Rückverwandlung der Sorbinsäure in Sorbinöl konnte bis jetzt nicht bewerkstelligt werden.

Die Sorbinsäure ist im Vogelbeeröl sehr wahrscheinlich als solche gar nicht vorhanden, sondern entsteht erst bei der Operation der Isolirung des reinen Sorbinöls durch partielle Umlagerung desselben.

Physiologische Wirkung des Sorbinöls.

Der stechende und betäubende Geruch des dampfförmigen Sorbinöls gab Veranlassung, dasselbe auf seine physiologische Wirkung zu prüfen und dieselbe mit derjenigen der Sorbinsäure zu vergleichen. Nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Harnack wirkt 1 g Sorbinöl, einem kleinen Hund in den Magen gebracht, energisch emetisch und verursacht Salivation. Wird das Erbrechen verhütet, so tritt ein leichter Rauschzustand des Thieres ein, Unsicherheit in den Hinterextremitäten u. s. w., aber dieser Zustand geht bald vorüber, ohne irgend welche Nachwirkung zu hinterlassen. 1 g Sorbinsäure dagegen, in gleicher Weise dem Hunde eingeführt, erwies sich als ganz unwirksam.

65. O. Doebner: Die Synthese der α -Alkyl- β -naphthocinchoninsäuren, eine spezifische Reaction auf Aldehyde, insbesondere zum Nachweis derselben in ätherischen Oelen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

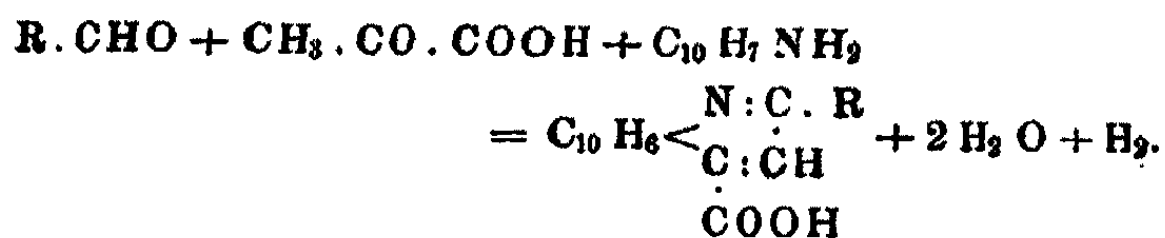
(Eingegangen am 29. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die bekannten Reactionen, welche zum Nachweis von Aldehyden Anwendung finden, treten, abgesehen davon, dass sie nicht in allen Fällen sichere Resultate liefern, mit wenigen Ausnahmen auch bei Ketonen ein, sind daher nicht als spezifische Reactionen auf Aldehyde anzusehen. Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die α -Alkylcinchoninsäuren¹⁾ habe ich in der Synthese der α -Alkyl- β -naphthocin-

choninsäuren, $C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{N} : \text{C} \cdot \text{R} \\ \text{C} : \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array}$, durch Wechselwirkung von Al-

dehyden mit Brenztraubensäure und β -Naphtylamin eine spezifische Reaction auf Aldehyde gefunden, welche die letzteren leicht und sicher als solche zu erkennen, sie von den nahe verwandten Ketonen scharf zu unterscheiden und sie auch in Gemischen mit anderen indifferenten Körpern selbst in kleinen Mengen nachzuweisen gestattet²⁾. Angesichts des verbreiteten Vorkommens von Aldehyden in pflanzlichen Secreten, besonders in ätherischen Oelen, bietet diese Reaction ein sehr brauchbares diagnostisches Hilfsmittel dar.

Die Bildung der α -Alkyl- β -naphthocinchoninsäuren findet stets statt, wenn irgend ein Aldehyd (1 Mol.) mit Brenztraubensäure (1 Mol.) und β -Naphtylamin (1 Mol.) in alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammentrifft, entsprechend der Gleichung:



Die Reaction geht schon in der Kälte, besonders in ätherischer Lösung, vor sich, wird aber durch Wärmezufuhr beschleunigt. Es ist zweckmässig, folgende Vorschrift zu befolgen:

Brenztraubensäure und der betreffende Aldehyd (je 1 Mol.), mit einem geringen Ueberschuss des letzteren — beziehungsweise eine hinreichende Menge des auf einen Aldehyd zu prüfenden Oels — werden in absolutem Alkohol gelöst, zu der Mischung wird β -Naphtylamin

¹⁾ Ann. d. Chem. 242, 265; 249, 98, 110; diese Berichte 23, 1228.

²⁾ Andere primäre Amine wie Anilin oder α -Naphtylamin liefern die betreffende Reaction ebenfalls, indess weniger glatt als β -Naphtylamin.

(1 Mol.), ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben, die Mischung etwa 3 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt.

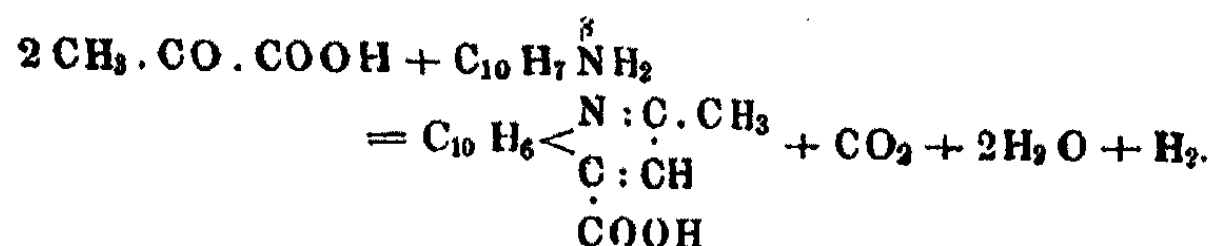
Nach dem Erkalten scheidet sich die α -Alkyl- β -naphtocinchoninsäure, welche das in dem Aldehyd, (R) CHO, vorhandene Radical enthält, in krystallinischem Zustande aus und wird durch Auswaschen mit Aether gereinigt. Nur in wenigen Fällen erwies es sich als erforderlich, die Säure durch Lösen in Ammoniak von indifferenten Nebenproducten zu trennen und aus der filtrirten ammoniakalischen Lösung wieder durch Neutralisiren mit einer Säure abzuscheiden.

Die α -Alkyl- β -naphtocinchoninsäuren sind in Wasser, absolutem Alkohol und Aether sehr schwer löslich, leichter in heissem Weingeist, und lassen sich daraus umkrystallisiren. Besonders gut krystallisiren sie aus einer heissen Mischung von Alkohol und concentrirter Salzsäure als salzsaure Salze aus; letztere besitzen meist eine citronengelbe bis orangegelbe Farbe und geben beim Kochen mit Wasser und auch beim Erhitzen auf etwa 120° ihre Salzsäure ab.

Die Schmelzpunkte der α -Alkyl- β -naphtocinchoninsäuren liegen meist zwischen 200 und 300° und sind für die einzelnen Aldehyde charakteristisch. Ein weiteres Kennzeichen bieten die Schmelzpunkte der aus den Säuren durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlensäure entstehenden α -Alkyl- β -naphto-

chinoline, $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N : C \cdot R \\ CH : CH \end{smallmatrix}$, welche grösstentheils gut krystallisiren und durch die Bildung gelbrother Bichromate als Chinolinbasen kenntlich sind. Nur wenige der Basen besitzen ölige Beschaffenheit.

Bei Ausführung der erwähnten Reaction ist zu berücksichtigen, dass bei Abwesenheit von Aldehyden die Brenztraubensäure allein unter partieller Spaltung in Acetaldehyd und Kohlensäure mit dem β -Naphthylamin reagirt unter Bildung der α -Methyl- β -naphtocinchoninsäure:



Letztere Säure krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 310° und geht beim Erhitzen in β -Naphtochinaldin (Schmp.

82°), $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} \beta \\ N : C \cdot CH_3 \\ CH : CH \end{smallmatrix}$, über. Sind aber andere Aldehyde als Acetaldehyd in hinreichender Menge zugegen, so findet die Bildung der Methyl- β -naphtocinchoninsäure nicht statt, vielmehr entstehen dann ausschliesslich die Säuren, welche das in den betreffenden Aldehyden enthaltene Alkoholradical in α -Stellung enthalten.

Durch eingehende Versuche wurde festgestellt, dass die genannte Reaction ausschliesslich den Aldehyden eigenthümlich ist, dass sie nicht bei den anderen Körpergruppen, die ebenfalls die Carbonylgruppe enthalten — den Ketonen, Lactonen und den Anhydriden zweibasischer Säuren —, eintritt. Wird ein Keton z. B. mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in Reaction gebracht, so wirken allein die beiden letzteren Reagentien unter Bildung der α -Methyl- β -naphtocinchoninsäure auf einander ein.

Die Reaction wurde bei einer grossen Zahl von Aldehyden, besonders den im Pflanzenkörper vorkommenden, mit stets gutem Erfolg erprobt. Die betreffenden Säuren wurden im hiesigen Laboratorium untersucht und soll darüber demnächst Näheres berichtet werden.

Es zeigte sich namentlich, dass in ätherischen Oelen, welche einen Aldehyd, gemischt mit anderen Substanzen, enthalten, derselbe mittelst dieser Reaction sich mit Sicherheit nachweisen, ja sogar annähernd quantitativ bestimmen lässt. So wurde aus Citronellaöl (Sdp. 200—250°) in guter Ausbeute der Citronellaldehyd als



abgeschieden. Letztere krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmp. 225°.

Die aus Citral, $C_{10}H_{16}O$, gewonnene Citryl- β -Naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_8 < \begin{array}{c} N : C \cdot C_9H_{15} \\ C : CH \\ COOH \end{array}$, bildet citronengelbe Blätter vom

Schmp 197°.

Aus Citronenöl wurde neben der Citryl- β -Naphtocinchoninsäure (Schmp. 197°) auch die Citronellon- β -naphtocinchoninsäure (Schmp. 225°) erhalten und damit das Vorkommen von Citronellaldehyd im Citronenöl nachgewiesen.

Es war von besonderem Interesse, die Reaction für die Beurtheilung der Frage nach der Aldehydnatur der Zuckerarten zu verwerthen. Es ergab sich das überraschende Resultat, dass keine der untersuchten Zuckerarten, welche als Aldehyde aufgefasst werden, weder Dextrose, noch Galactose, obwohl die Versuche in der mannigfachsten Weise variirt wurden, diese für die Aldehyde so charakteristische Reaction eingehen; es gelang in keiner Weise, eine β -Naphtocinchoninsäure mit dem Radical der Glucosen, $(C_6H_{11}O_5)$, zu gewinnen, vielmehr wurde stets nur α -Methyl- β -naphtocinchoninsäure erhalten, indem die Zuckerarten nicht an der Reaction sich betheiligten. Diese Beobachtung zeigt von neuem, dass die Zuckerarten von den wahren Aldehyden sich in mancher Beziehung abweichend verhalten.

66. A. Hantzsch: Ueber eine merkwürdige intramoleculare Umlagerung.

(Eingegangen am 8. Februar.)

Wie ich wiederholt unter Widerlegung entgegengesetzter Ansichten habe constatiren können, entsteht bei directer Bromirung des Acetessigäthers ausschliesslich γ -Bromacetessigäther, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, dagegen bei Bromirung des Kupferacetessigäthers ausschliesslich α -Bromacetessigäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Die letzte ausführliche Mittheilung hierüber von G. Epprecht und mir findet sich in den »Annalen«¹⁾ veröffentlicht. Bei Ausführung seiner Experimentaluntersuchung hatte bereits Epprecht einmal beobachtet, dass ein Rest des von ihm aus Kupferacetessigäther bereiteten Bromesters, der sich bei vorherigen Versuchen in normaler Weise als α -Derivat erwiesen hatte, nach monatelangem Stehen mit Thioharnstoff nicht zu Methylamidothiazolcarbonsäureäther vom Schmp. 174° , sondern zu Amidomethylthiazylessigäther vom Schmp. 94° condensirt wurde. Es hatte hiernach also unzweifelhaft γ -Bromacetessigäther vorgelegen, und man hätte darnach bereits vermuthen dürfen, dass der α -Bromester von selbst in den γ -Bromester umgewandelt worden wäre. Allein dies schien uns so unwahrscheinlich zu sein, dass wir eher an eine Verwechslung glauben wollten, obgleich eine solche geradezu ausgeschlossen war. Die Beobachtung musste erst nochmals gemacht werden, und dies ist inzwischen geschehen. Eine Probe des mir von Hrn. Epprecht überlassenen, unzweifelhaften Bromesters, welche von Anfang August vorigen Jahres bis Mitte Januar dieses Jahres bei gewöhnlicher Temperatur gestanden und sich äusserlich nicht verändert hatte, gab bei der Condensation mit Thioharnstoff damals nahezu quantitativ Methylamidothiazolcarbonsäureäther, jetzt aber nahezu quantitativ Amidothiazylessigäther, ohne dass in beiden Fällen irgendwie nachweisbare Mengen der isomeren Thiazolderivate vorhanden gewesen wären. Auch durch die Kupfersalze liessen sich beide Ester unterscheiden. Die Kupferverbindung des α -Bromesters ist dunkelgrün, in Alkohol sehr leicht löslich, und zersetzt sich bei 140° , aber auch schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder in alkoholischer Lösung; die Kupferverbindung des γ -Bromesters bildet grasgrüne Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind und sich erhitzt erst bei 164° zersetzen. Dem entsprechend erzeugte der direct aus Kupferacetessigäther bereitete Bromester zuerst ein Kupfersalz vom Zersetzungspunkt 140° , nach halbjährigem Stehen aber ein solches vom Zersetzungspunkte 164° .

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 61.

Danach ist es unzweifelhaft, dass sich α -Bromacetessigäther schon bei gewöhnlicher Temperatur in γ -Bromacetessigäther umwandelt; das Brom wandert von der Methylengruppe in die Methylgruppe:



Ob man sich diese höchst merkwürdige intramoleculare Umlagerung unter intermediärer Abspaltung von Bromwasserstoff, Bildung des ringförmigen Trimethylderivates $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOR}$ und

Wiederanlagerung von Bromwasserstoff im umgekehrten Sinne vollzogen zu denken habe, bleibt vorläufig dahingestellt. Ebenso vermag man bei der öligen Beschaffenheit und leichten Zersetzlichkeit dieser zwar »analyseureine« erhaltenen, aber doch des Kriteriums absoluter Reinheit ermangelnder Ester nicht zu sagen, ob diese Umwandlung nicht durch Spuren einer contactartig wirkenden Verunreinigung veranlasst werde.

Keinesfalls ist aber, wie man denken könnte, der Einfluss der Temperatur in erster Linie für die Umwandlung bestimmend. Der Bromester, an welchem diese letztere zuerst beobachtet worden war, war 4—5 Mal im Vacuum destillirt worden, und lieferte trotzdem, direct condensirt, stets nur das hochschmelzende Thiazolderivat, so dass er bei der Destillation noch nicht in den γ -Bromester übergegangen war. Dieser letztere hatte sich eben erst nach monatelangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gebildet. Die Controlbeobachtung wurde umgekehrt an einem gar nicht destillirten α -Bromester gemacht.

Es mag nur noch darauf hingewiesen werden, dass eine dieser Beobachtung einigermaassen vergleichbare Thatsache bereits bekannt ist: Nach L. Wolff ¹⁾ erhält man aus Dibromlävulinsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ durch siedendes Wasser Glyoxylpropionsäure $\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, welch' merkwürdige Reaction eben- ebenfalls ähnlich wie der hier beobachtete direkte Uebergang negativer Gruppen von der Mitte der Kohlenstoffkette an das Ende derselben erklärt worden ist.

Würzburg, im Februar 1894.

¹⁾ Ann. d. Chem. 260, 85.

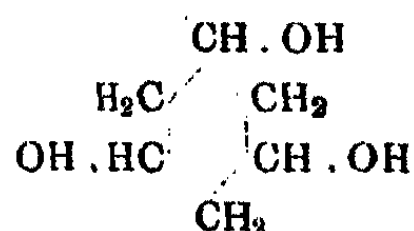
67. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Phloroglucit.

(Eingegangen am 7. Februar.)

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

In seinen Arbeiten über das Phloroglucin hat A. von Baeyer¹⁾ die nahen Beziehungen dieses Phenols zu den aliphatischen β -Diketonen bez. β -Ketonsäureestern aufgedeckt. Eine besonders weitgehende Aehnlichkeit scheint zwischen dem Oxaleessigester und dem Phloroglucin zu bestehen, indem z. B. beide im Stande sind, mit Phenylhydrazin zunächst salzartige Additionsproducte²⁾ zu liefern, die sich dann leicht in Hydrazone umwandeln lassen. Diese Aehnlichkeit veranlasste mich, die Reduction des Phloroglucins durch Natriumamalgam in stets annähernd neutral gehaltener Lösung zu versuchen — eine Methode, die von A. von Baeyer und E. Fischer mit dem bekannten Erfolge angewendet worden ist und die mir die glatte Reduction des Oxaleessigesters zu Aepfelsäure³⁾ ermöglicht hatte. Der Versuch hatte das gewünschte Resultat; ich fand aber dann beim Durchsehen der Literatur, dass A. von Baeyer bei Gelegenheit seiner Synthese des Chinits denselben Versuch bereits erwähnt hat⁴⁾. Auf meine briefliche Mittheilung hin hat Hr. Geheimrath von Baeyer mir die weitere Untersuchung, die er selbst nicht fortgesetzt hatte, gütigst überlassen, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Ich erwähne noch, dass ich auch die Reduction des Resorcins in Angriff genommen hatte, Versuche, die durch das Erscheinen der schönen Arbeit von Merling⁵⁾ gegenstandslos geworden sind.

Bei der Reduction des Phloroglucins entsteht das symmetrische Trioxyhexamethylen oder Cyclohexantriol, $C_6H_{12}O_3$:



Ich nenne den Körper der Kürze halber Phloroglucit. Durch diese Bezeichnung ist zugleich seine Zugehörigkeit zu der Gruppe des Inosits und des Chinits ausgedrückt, von denen der erste das Cyclohexanhexol, der zweite das Cyclohexan-1.4-diol ist.

Die Reduction des Phloroglucins wurde in derselben Weise bewerkstelligt, wie die angeführte Reduction des Oxaleessigesters. Je

¹⁾ Diese Berichte 18, 3454; 19, 159; 22, 2189.

²⁾ Baeyer und Kochendörfer, diese Berichte 22, 2190.

W. Wislicenus und Scheidt, diese Berichte 24, 3006.

³⁾ Diese Berichte 24, 3416; 25, 2448. ⁴⁾ Diese Berichte 25, 1039.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 278, 20.

10 g (Kahlbaum'sches Präparat) wurden in 150 g Wasser gelöst und im Verlaufe von 2—3 Stunden mit 400 g 2 $\frac{1}{2}$ proc. Natriumamalgam unter stetem Schütteln und zeitweisem Kühlen versetzt. Während dessen wurde die Reaction der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure annähernd neutral gehalten. Die vom Quecksilber abgegossene und neutralisirte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt, wodurch etwas Phloroglucin und 1—1 $\frac{1}{2}$ g einer Substanz, die sich bei 280°, ohne zu schmelzen, zersetzt, entfernt wurden. Die Lösung wurde dann (mit Vortheil unter stark vermindertem Druck) eingeengt, durch Versetzen mit reichlichen Mengen von Alkohol und Filtriren vom ausgeschiedenen Natriumsulfat befreit und abermals der Destillation im Vacuum unterworfen. Nach diesem Verfahren erhält man einen gelblich gefärbten Syrup, der nach einigem Stehen 1 bis 2 g Phloroglucit auskrystallisiren lässt. Die syrupartigen Mutterlaugen krystallisiren nicht mehr und sind noch nicht näher untersucht worden.

Phloroglucit (Cyclohexan-1-3-5-triol), $C_6H_{12}O_3$.

Der Phloroglucit krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in wohlausgebildeten, farblosen, würfelähnlichen Rhomboëdern, an denen man die spitzen Ecken oft abgestumpft findet. In dieser Form enthält er zwei Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}O_5$.

Procente: C 42.86, H 9.52.

Gef. » » 42.82, » 9.47.

Das Krystallwasser entweicht theilweise schon im Exsiccator und kann bei 85° vollständig ausgetrieben werden.

Wasserbestimmung: Analyse: Ber. für $C_6H_{12}O_3 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 21.43.

Gef. » » 21.47.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}O_3$.

Procente: C 54.55, H 9.09.

Gef. » » 54.25, » 9.21.

Beim Erhitzen des krystallwasserhaltigen Phloroglucits bemerkt man bei etwa 115° ein plötzliches Aufschäumen, während dessen die momentan geschmolzene Masse wieder erstarrt, um sich erst wieder bei 184—185°, dem eigentlichen Schmelzpunkte, zu verflüssigen. Bei noch höherem Erhitzen sublimirt der Phloroglucit theilweise in Nadeln und bei etwa 300° destillirt er — ohne starke Zersetzung, falls man recht kleine Mengen anwendet. In Aether und Benzol ist er unlöslich, in Essigester, aus dem die wasserfreie Verbindung in Nadeln krystallisirt, sehr schwer, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Der Geschmack ist ein schwacher, aber rein süsser. Die bekannten Farbenreactionen des Phloroglucins sind verschwunden. Ein Benzoat ist in

wässrig-alkalischer Lösung schwer zu erhalten, dagegen entsteht es beim directen Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 180--190°. Das Acetat scheint ölig zu sein.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. A. Jensen, der mich bei diesen Versuchen unterstützte, sage ich bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank.

68. Eug. Bamberger: Ueber die Diazobenzolsäure.

[III. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ wurde darzuthun versucht, dass die Diazobenzolsäure, das Oxydationsproduct des Diazobenzols, das Anilid der Salpetersäure ist. In der That findet ihre ausgeprägte Säurenatur (für welche man weitere Belege im experimentellen Theil findet), ihre Zerlegbarkeit in Anilin und Salpetersäure, endlich die überraschend leicht erfolgende Umlagerung in Nitrانilin einen befriedigenden Ausdruck in einer der beiden Formeln:



Phenylnitramin



Phenylimidosalpetersäure

von welchen die erste — wie bereits früher betont wurde — dem Gesamtverhalten der Säure entschieden besser Rechnung trägt.

Ich werde im Folgenden zu zeigen versuchen, dass die Phenylnitraminformel in der That allein in Betracht kommen kann.

Eine Lücke in der bisherigen Beweisführung war vor Allem der Misserfolg bei allen Versuchen, Diazobenzolsäure durch Reduction in Phenylhydrazin zu verwandeln. Derselbe beruhte indess, wie sich inzwischen herausgestellt hat, nur auf der ungeeigneten Auswahl²⁾ des Reductionsmittels: bedient man sich des Natriumamalgams bei niedriger Temperatur, so verwirklicht sich der Process



sehr leicht — freilich auch hier nicht ohne Begleitung von Nebenreactionen, als deren Producte neben dem Phenylhydrazin auftreten:

¹⁾ Diese Berichte 26, 482. Dort ist übrigens auf Zeile 1 der Fussnote vor »Schmp. 70°« das Wort »Diphenyl« ausgelassen.

²⁾ Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure, Zink und Kalilauge, Eisenvitriol und Ammoniak, Zink und Essigsäure etc... entsteht keine Spur Phenylhydrazin. Ebensowenig durch alkoholisches Schwefelammonium, welches Diazobenzolsäure bei halbstündigem Erhitzen auf kochendem Wasserbad überhaupt nicht (merkbar) verändert.

Anilin, etwas Diazobenzol und zwei weitere Substanzen, deren geringe Menge eine genauere Untersuchung nicht zulies.

Vor Allem galt es, die Bindungsart des einen — ausserhalb der Phenylgruppe befindlichen — Wasserstoffatoms festzustellen, denn darauf allein beruht der Unterschied der oben neben einander gestellten Säureformeln.

Diesem Zweck dienten die später beschriebenen Ester.

Das Verhalten des » α -Methylesters« sowohl gegen Kaliumhydrat wie gegen Reductionsmittel beweist, dass er das Methylanilid der Salpetersäure



oder »Phenylmethylnitramin« ist. Alkalien zerlegen ihn hydrolytisch in Methylanilin und Salpetersäure. Zink und Essigsäure führen ihn in asymmetrisches Methylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, über. Der Bildung des letzteren geht diejenige des Methylanilinnitrosamins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$ voran. Man hat es ganz in seiner Gewalt, dieses oder jenes zum Hauptproduct der Reaction machen — es kommt dabei lediglich auf die Menge des Zinkstaubs an. Durch weitergehende Reduction entsteht auch Methylanilin; Anilin aber niemals, auch nicht spurenweis.

Die damit vollzogene Umwandlung des Diazobenzols in Methylphenylnitrosamin:

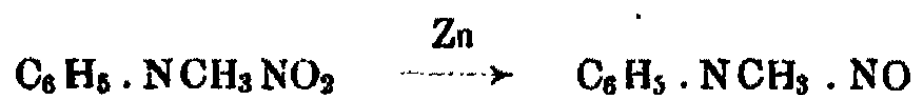
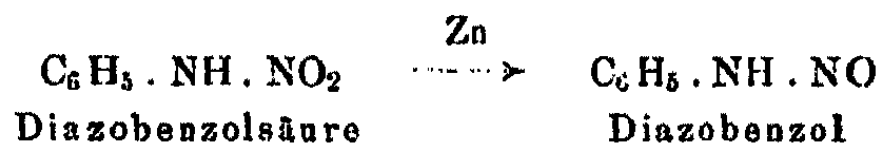


Diazobenzol



Methylphenylnitrosamin

ist von besonderem Interesse, denn dadurch erscheint das Diazobenzol als erstes Glied in der Reihe der aromatischen Nitrosamine. Die Homologiebeziehung beider Körper offenbart sich auch darin, dass sie auf völlig gleiche Weise aus zwei homologen Verbindungen, der Diazobenzolsäure und ihrem Methylester, entstehen:

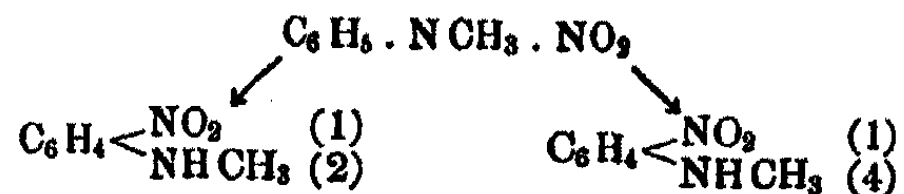


Diazobenzolsäuremethylester Methylphenylnitrosamin.

Es liegt natürlich nahe, das Homologieverhältniss durch Ueberführung des Diazobenzols in das Nitrosamin mittels Methyljodid auch direct zu erweisen, indess ist diese Umwandlung bisher nicht einwandfrei gelungen. In Gemeinschaft mit Hrn. Kötschet ausgeführte Versuche haben mich aber zu der Ueberzeugung gebracht, dass sie möglich ist.

Der Methylester gleicht der Diazobenzolsäure in mancher Beziehung — namentlich, was die Neigung zur Umlagerung betrifft. Es wurde früher gezeigt, dass die Säure sich unter den verschiedensten Bedingungen in ein Gemenge von Ortho- und Paranitranilin verwandelt. Ich kann hinzufügen, dass es zu dieser Atomwanderung nicht einmal eines chemischen Eingriffs bedarf: es genügt dazu bereits andauernde Belichtung (s. exper. Theil).

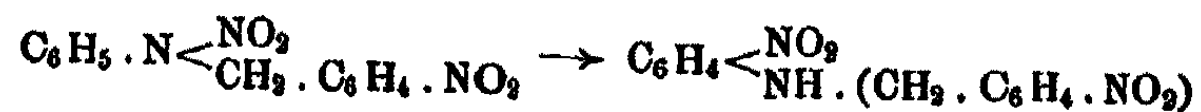
Ganz analog verhält sich der Diazobenzolsäuremethylester; er geht mit überraschender Leichtigkeit in ein Gemenge der zwei isomeren Methylnitraniline über:



unter welchen auch in diesem Fall die Orthoverbindung weitaus überwiegend ist.

Da beide Substanzen bisher noch nicht dargestellt sind, wurden sie auf anderem Wege — durch Methylierung von Ortho- resp. Paranitranilin — bereitet und mit den Umlagerungsproducten des Diazobenzolsäuremethylesters identificirt. (S. den Anhang.)

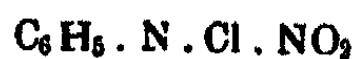
Ebenso leicht lagert sich der Paranitrobenzylester der Diazobenzolsäure in paranitrobenzylirtes Orthonitranilin um:



Die Ueberführung der Diazobenzolsäure in Phenylmethylnitramin (durch Methylierung) ist noch nicht ausreichend, um die Annahme einer Imidgruppe im Molekül der Säure zu rechtfertigen: man weiss, wie häufig Atomverschiebungen bei derartigen Alkylierungen beobachtet sind.

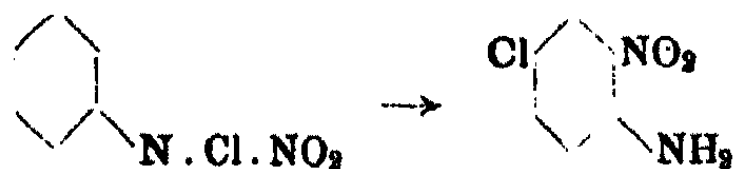
Die Anwendung der gewöhnlichen Mittel zum Nachweis des Imidradicals — Säureanhydride, Phenylsenföl, Phenylcyanat u. s. w. — scheitert in diesem Falle an der starken Acidität der Diazobenzolsäure; Phenylcyanat wirkt zwar augenblicklich ein, sogar mit explosionsartiger Heftigkeit — allein in ziemlich complicirter, im experimentellen Theil näher zu erörternder Weise.

Dagegen verräth sich die Imidgruppe bei der Behandlung mit Chlorkalk; derselbe erzeugt ein ölig ausfallendes, schnell dunkelndes Product

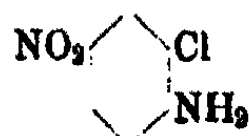


welches schon in der Kälte aus Salzsäure Chlor entbindet und mit aromatischen Basen die für Chlorimide charakteristischen Färbungen hervorruft. Das Chlorproduct zeigt die Umlagerungsfähigkeit seiner Muttersubstanz in gesteigertem Maasse: schon nach eintägigem Stehen —

es bedarf dazu garnicht der Beihülfe des Lichts — bleiben die Chlorimidreactionen aus und statt des ursprünglichen Körpers hat man nun das Umlagerungsproduct: Parachlororthonitranilin



in Händen. Sehr wahrscheinlich entsteht gleichzeitig auch hier (in geringer Menge) das stellungsisomere Paranitroderivat



Ich habe den bisher allein erwähnten, aus diazobenzolsaurem Natrium und Jodmethyl gewonnenen Methylester als α bezeichnet zum Unterschied von einem zweiten, welcher auf gleiche Weise aus dem Silbersalz entsteht. Leider ist es nicht gelungen, denselben frei von der α -Verbindung zu erhalten. Das erhaltene Oel zeigt zwar in einer Kältemischung entschiedene Neigung zur Krystallisation, allein das Erstarrte (vermuthlich nur beigemengter α -Ester) schmilzt schon bei Zimmertemperatur in dem umgebenden Oel. Destillation — selbst unter stark vermindertem Druck — ist ausgeschlossen, weil die Substanz sich bereits bei gelindem Erwärmen, sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, wie man an dem schnell zunehmenden Dunkeln beobachten kann; eine Probe, welche einige Monate in einem zugeschmolzenen Gläschen ruhig aufbewahrt worden war, explodirte unter heftigem Knall, als man dasselbe in die Hand nahm; das Gefäß war zu Staub zertrümmert.

Obwohl — wie gesagt — die Reindarstellung dieses mit dem α -Ester isomeren β -Esters nicht gelungen ist, glaube ich doch auf Grund seines Verhaltens die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass er ein Gemenge der beiden Verbindungen ¹⁾



darstellt. Was ihn vom α -Ester wesentlich unterscheidet und zu dieser Formulirung Veranlassung giebt, ist Folgendes:

- 1) Der angenehm blumenartige Geruch,
- 2) die schnelle Selbstzersetzung,
- 3) die stürmische Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd beim Erwärmen mit Mineralsäuren,

¹⁾ Auch bei der Behandlung von diazobenzolsaurem Natrium mit Jodmethyl bildet sich (sehr wenig) β -Ester neben dem Isomeren.

4) die rothviolette Färbung, welche er augenblicklich¹⁾ in einer Lösung von α -Naphtylamin in Eisessig hervorrufen und welche von der durch Diazoverbindungen bewirkten kaum zu unterscheiden ist. Diese Reaction ist vielleicht ein Hinweis auf das Vorhandensein der Diazo-Gruppe ($C_6H_5N:N$),

5) die Fähigkeit, bei der Behandlung mit Säuren oder gewissen Reductionsmitteln Anilin abzuspalten;

dass daneben gleichzeitig auch Methylanilin erhalten wird, führe ich auf den beigemengten α -Ester zurück.

Die Constitutionsfrage ist natürlich so lange als eine offene zu betrachten, als der β -Ester nicht in reinem Zustand isolirt ist.

Experimenteller Theil.

Diazobenzolsäure.

Handelt es sich lediglich um die Darstellung der Diazobenzolsäure, so vereinfacht sich die Aufarbeitung der mittels Ferridcyan-
kalium oxydirten Diazolösung wesentlich, da die Abscheidung der zahlreichen Nebenproducte unnöthig ist. Man verfährt nach den Angaben in diesen Berichten 25, 472. Sobald die Oxydationsflüssigkeit mit R-Salz nicht mehr reagirt, säuert man mit 30 proc. Schwefelsäure unter Eiskühlung an, bis Congopapier rein blau gefärbt wird; dann äthert man sofort erschöpfend aus und entzieht der ätherischen Schicht die Säure durch mehrmaliges Durchschütteln mit starkem Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung wird einige Zeit mit Thierkohle gekocht, durch Eindampfen concentrirt und unter Eiskühlung angesäuert; die Diazobenzolsäure scheidet sich als Krystallbrei aus, welcher abgesaugt, ausgewaschen und auf porösem Porzellan im Dunkeln getrocknet wird. Der geringe Rest, der im Filtrat verbleibt, kann mittels Aether gesammelt werden. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt in der Regel 55 pCt. vom angewendeten Anilin.

Der in der vorigen Abhandlung gegebenen Beschreibung der Säure ist noch hinzuzufügen, dass ihre Alkalisalze in Form glänzend-weisser Blättchen abgeschieden werden, wenn man die alkoholische Lösung mit alkoholischem Natrium- resp. Kaliumäthylat versetzt; das Natriumsalz ist in Alkohol weniger schwer löslich als das Kaliumsalz.

Diazobenzolsaures Kalium, $C_6H_5N_2O_3K$.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2O_3K$.

Procente: K 22.16.

Gef. » » 22.06.

¹⁾ Der α -Ester bleibt unter diesen Umständen vollkommen farblos; erst beim Erwärmen oder nach längerem Stehen (besonders am Licht) tritt Rothfärbung ein, vielleicht, indem er auf Naphtylamin oxydirend wirkt. Uebrigens färbt sich eine Eisessig-Naphtylaminlösung schon an und für sich nach längerer Zeit.

Diazobenzolsaures Natrium, $C_6H_5N_2ONa$.Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2ONa$.

Procente: Na 14.37.

Gef. » » 14.35.

Die Stärke der Diazobenzolsäure, die sich auch durch die verhältnissmässig grosse Beständigkeit des Ammoniumsalzes¹⁾ zu erkennen giebt, ist durch elektrische Widerstandsbestimmung ermittelt worden. Hr. Häuptli, welcher die betreffenden Versuche auszuführen die Güte hatte, theilt mir darüber Folgendes mit:

$$\mu_{\infty} = 358$$

v	μ	100m	100k
128	14.02	3.9110	0.001247
256	20.70	5.7821	0.001386
512	33.44	9.3408	0.001880
1024	57.16	15.9660	0.002966
2048	102.25	28.5625	0.005576

Die stetige, starke Zunahme von 100k ist auf die bei der Versuchstemperatur von 25° schnell erfolgende Bildung von HNO_2 zurückzuführen. Wenige Tropfen der Säurelösung gaben sehr bald mit Jodkalium und Schwefelsäure die Nitritreaction. Die ersten Werthe, denen zufolge Diazobenzolsäure etwas schwächer wie Essigsäure ist, scheinen mir die richtigeren, da ich sehr rasch arbeiten konnte. Vom Werthe 1024 an musste ich länger warten.«

Umlagerung der Diazobenzolsäure durch Licht.

Die Beobachtung, dass die farblose Säure an Licht allmählich gelbbraun wird, gab die Veranlassung, sie mehrere Wochen lang während des vergangenen, an hellen Tagen ungewöhnlich reichen Sommers dem Licht zu exponiren. Eine Schale mit Wasser schützte die Substanz (1 g) vor merklicher Erwärmung. Die schliesslich völlig schwarz, harzig und halbweich gewordene Masse wurde unter Zusatz von Alkali²⁾ mit Wasserdampf behandelt. Das gelbe Destillat gab an Aether Orthonitranilin ab, welches nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Wasser (unter Mithilfe von Thierkohle) chemisch rein war. Es wurde ausser durch Schmelzpunkt etc. auch durch Reduction zu Orthophenylendiamin identificirt.

In der rückständigen Flüssigkeit, welche kochend durch ein feuchtes Filter gegossen wurde, konnte Paranitranilin — obwohl nur

¹⁾ Man kann die ammoniakalische Lösung der Säure fast zur Trockne eindampfen, ohne dass Dissociation eintritt. Das Ammonsalz hinterbleibt in glänzenden weissen Nadeln und zerfällt erst bei andauerndem Erhitzen allmählich in Säure und Ammoniak.

²⁾ Die Säure wird durch reines Wasser bei 100° umgelagert, bei Zusatz von Alkali aber bleibt sie unverändert.

in geringer Menge vorhanden — leicht nachgewiesen werden. Es wurde durch Ausäthern und Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle in reinem Zustand erhalten. Auch hier ist ausserdem noch sein Reductionsproduct — Paraphenylendiamin — durch die typischen Reactionen (Lauth'sches Violet, Indamin etc.) identificirt worden.¹⁾

Dass Diazobenzolsäure in gleicher Weise durch Temperaturerhöhung oder durch Mineralsäuren umgelagert wird, ist bereits in der früheren Mittheilung angegeben. Ich füge hinzu, dass diese Operation auch gut von Statten geht, wenn man getrocknetes Salzsäuregas in die auf 0° abgekühlte, ätherische Lösung der Säure einleitet. Man findet dann die Chlorhydrate des Ortho- und Paranitranilins sehr bald als dicke Krystallkrusten abgeschieden; ein geringer Theil verbleibt im Aether.

Ueberführung von Diazobenzolsäure in Phenylhydrazin.

4 g Säure wurden, in Portionen von je 1 g, in möglichst wenig verdünnter Lauge gelöst und unter Eiskühlung und mit Rührvorrichtung mittels insgesamt 200 g vierprocentigen Amalgams allmählich reducirt. Ab und zu wurde die Alkalität durch Schwefelsäurezusatz vermindert. In der Lösung ist sehr bald die Gegenwart von Diazobenzol nachweisbar: sie giebt mit Essig-Naphtylamin und mit R-Salz kräftige Färbung.

Die alkalische Flüssigkeit wurde nach beendeter Reduction erschöpfend (bis Fehling's Lösung nicht mehr reducirt wurde) ausgeäthert; sie enthält alsdann noch kleine Mengen unveränderter Säure, welche man leicht wiedergewinnen kann. Der Aether giebt die bei der Reduction entstehenden Basen — Phenylhydrazin und Anilin — beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure ab. Dieselben wurden auf folgende Weise nachgewiesen:

Das Basengemisch wurde mit essigsäurehaltigem Wasser, dann mit Benzaldehyd versetzt. Der ausgeschiedene, erst ölige, aber bald erstarrende Niederschlag war durch dreimalige Krystallisation aus kochendem Alkohol in glasglände, farblose Prismen von constantem Schmelzpunkt 154—155° verwandelt²⁾, welche sich in jeder Beziehung mit vergleichshalber dargestelltem Benzaldehydphenylhydrazon identisch erwiesen. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte das Resultat:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$.

Procente: N 14.28.

Gef. » » 14.39.

¹⁾ Es scheint, dass auch das Methylphenylnitrosamin die Fischer-Höppsche Umlagerung in *p*-Nitrosomethylanilin durch Sonnenlicht erleidet.

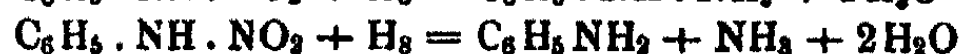
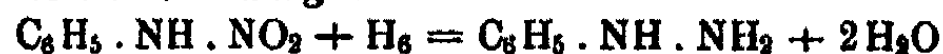
²⁾ Der Schmelzpunkt ist in der Literatur etwas zu niedrig (152.5°) angegeben.

In einem anderen Falle wurde die verdünnt essigsäure Lösung der beiden Basen mit Brenztraubensäure versetzt und die (beim Reiben mit dem Glasstab erfolgende) Abscheidung durch Auflösen in Ammoniak, Wiederausfällen mit Säure und drei- bis viermaliges Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol (mit Thierkohle) gereinigt. Die so erhaltenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften der Phenylhydrazonbrenztraubensäure.

Der Nachweis des Anilins ist mittels Chlorkalk leicht zu führen. Um es in krystallisirter Form abzuscheiden, wurde das rohe Basengemenge mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge geschüttelt. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich aus der filtrirten Lösung ein bald krystallinisch erstarrender Niederschlag ab, der sich erst nach etwa zehnmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als reines Benzolsulfanilid vom constanten Schmelzpunkt $108-109^{\circ}$ erwies¹⁾. Vor dieser gründlichen Reinigung war es mit der entsprechenden Phenylhydrazinverbindung gemengt, wie die Wirkung auf heisse Fehling'sche Lösung ergab. Das Benzolsulfanilid wurde schliesslich noch durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure verseift.

Da sich bei der Reduction der Diazobenzolsäure neben Phenylhydrazin stets Anilin bildet, muss auch Ammoniak entstehen; dasselbe ist in der alkalischen Reduktionsflüssigkeit leicht nachzuweisen.

Die beiden Gleichungen



geben übrigens kein erschöpfendes Bild von der Wirkung des Amalgams, denn in dem mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelten Aether hinterbleiben zwei weitere Reduktionsproducte, welche durch Destillation im Dampfstrom gereinigt werden können. Wiederholt man diese Destillation unter Zusatz reichlicher Mengen starker, 30 proc. Natronlauge, so geht nur die eine — als gelbes, aromatisch riechendes Oel — über, während die andere (von phenolartigen Eigenschaften) sich erst nach dem Ansäuern verflüchtigt. Die Quantitäten waren zur Untersuchung zu gering.

Sehr geringe Mengen Phenylhydrazin entstehen (neben viel Anilin) auch bei der Reduction der Diazobenzolsäure mittels Zinkstaub und Ammoniak.

α-Diazobenzolsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NCH}_3 \cdot \text{NO}_2$.

5 g Säure und 0.8 g Natrium — jedes in 8 g Methylalkohol gelöst — werden zusammen mit 5.5 g Jodmethyl etwa eine Woche bei

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Benzolsulfanilids wird verschieden angegeben: von Biffi zu 110° , von Gericke zu 105° und von Wallach zu 102° . Ich beobachtete sowohl an dem aus Diazobenzolsäure wie an einem aus käuflichem Anilin dargestellten Präparat $108-109^{\circ}$.

Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit erwärmt man die Lösung noch einige Stunden auf dem Wasserbad und befreit sie vom grössten Theil des Methylalkohols durch Destillation. Darauf giesst man sie in alkalihaltiges Wasser und sammelt den Methylester mit Aether. Letzterer hinterlässt — nachdem er zuvor mit Lauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet ist — ein dunkelgelbes Oel, welches in der Kälte freiwillig nach einiger Zeit — auf Einsaat eines Kryställchens der nämlichen Substanz aber sofort zu dicken, wohlausgebildeten, anscheinend rhombischen Prismen erstarrt. Zur Entfernung der eingeschlossenen Mutterlauge saugt man die zuvor pulverisirten Krystalle auf einer gut ziehenden Pumpe ab und wäscht sie mit etwas Ligroïn. Durch wiederholtes Ausfrieren und Absaugen entzieht man dem jedesmal erhaltenen öligen Filtrat so lange weitere Mengen des krystallisirten Esters, als noch feste Substanz abscheidbar ist. Man gewinnt so insgesamt mehr als 80 pCt. der Theorie. Das schliesslich nicht mehr zum Erstarren zu bringende Oel enthält vor Allem den isomeren β -Ester, wie der Geruch und die Naphtylaminreaction zeigt. Der α -Ester ist nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroïn rein¹⁾. Aus der alkalischen Flüssigkeit können geringe Mengen unveränderter Säure zurückgewonnen werden.

α -Diazobenzolsäuremethylester scheidet sich aus dem Schmelzfluss oder aus verdunstendem Aether in den erwähnten glänzenden, compacten Prismen, aus erkaltendem Ligroïn aber in flachen, atlasglänzenden, breiten Nadeln oder in naphtalinähnlichen Blättchen ab. Er schmilzt bei $38.5-39.5^\circ$ und ist in den organischen Solventien — ausser Ligroïn — sehr leicht, in Wasser äusserst schwer löslich. Er ist geruchlos, unempfindlich gegen Licht und mit Dampf fast unzersetzt flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_7H_5N_2O_2$.

Procente: C 55.26, H 5.26.

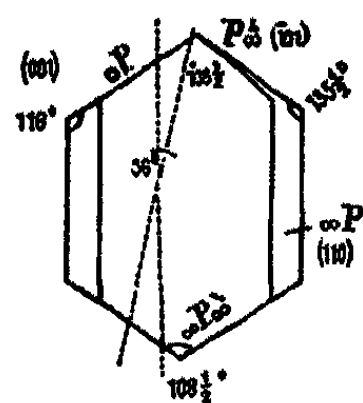
Gef. » » 55.32, » 5.17.

Eisessig- α -naphtylamin verändert ihn zunächst garnicht; Färbung tritt erst nach mehrtägigem Stehen (im Dunkeln) auf; bei directem Sonnenlicht nach einigen Stunden. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält er sich wie die Säure: er verpufft damit und löst sich mit brauner Farbe.

Die grosse Haftenergie der Stickstoffalkylbindung zeigt sich in der Beständigkeit des Diazobenzolsäureesters gegen verseifende Agentien: nachdem 0.5 g 2 Stunden lang mit 2 g Kaliumhydrat und 18 g Methylalkohol auf dem Wasserbad erhitzt worden waren, konnten 0.45 g des Esters unverändert zurückgewonnen und nur 0.02 g Säure

¹⁾ Der Ester kann auch — aber weniger gut — durch Erwärmen der Säure mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl dargestellt werden.

isolirt werden; das Resultat blieb fast das gleiche, als die Temperatur auf 100° gesteigert wurde.



Behufs

Hr. Prof. Grubenmann hatte die Güte, den α -Diazobenzolsäuremethylester mikroskopisch zu untersuchen und theilt mir darüber Folgendes mit:

»Wahrscheinlich monosymmetrisch mit ∞P , $\infty P \infty$, $0 P$, $P \infty$, wobei $0 P$ eine Spaltfläche zu sein scheint; auf dem seitlichen Pinakoid eine + Auslöschungsschiefe von $35\frac{1}{2}^\circ$.

Umlagerung des α -Diazobenzolsäuremethylesters,



(eine Reaction, neben welcher sich in sehr geringem Maasse auch die der Gleichung



entsprechende Spaltung vollzieht), kocht man denselben (4 g) mit 30procentiger Schwefelsäure (60 ccm) etwa 30 Minuten: Gasentwicklung findet dabei kaum oder garnicht statt. Vorgelegte Eisenoxydul-Lösung nimmt keinen Stickstoff auf (vergl. unten bei β -Ester).

Aus der sauren Flüssigkeit können die beiden Methylnitraniline¹⁾ leicht isolirt werden; gleichzeitig entstehen sehr geringe Mengen saurer Substanzen, welche Nitrophenoleigenschaften zeigen und von welchen eine in Form langer seidenglänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 111–112° (also wohl p -Nitrophenol) isolirt wurde. Endlich ist eine Base nachweisbar, welche aus stark saurer Lösung nicht mit Wasserdampf überdestillirt und von dem (mit Dampf nur schwer flüchtigen) p -Nitromethylanilin durch Ausschütteln der Aetherlösung mit stark verdünnter Salzsäure leicht getrennt werden kann. Sie wurde mittels Benzolsulfochlorid und Kalilauge in die in feinen, atlasglän-

¹⁾ Das o -Nitromethylanilin musste, um es ganz rein zu erhalten, mehrere Male aus verdünntem Alkohol mit Thierkohle umkrystallisirt werden. Es scheint zunächst eine erst durch diese Krystallisation zu beseitigende Beimengung eines kernmethyilirten Orthonitranilins zu enthalten ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$, welches

aus dem Methylester durch Wanderung von CH_3 und NO_2 entstehen könnte), denn es giebt — bevor es ganz rein ist — mit Zink und Salzsäure reducirt und dann mit Nitrit versetzt eine Lösung, die deutlich mit R-Salz kuppelt.

zenden Nadeln vom Schmelzpunkt 78—79° krystallisierende Benzolsulfoverbindung übergeführt und dadurch als Monomethylanilin erkannt. Anilin war auch nicht spurenweis entstanden.

Da der Umlagerungsprocess des α -Diazobenzolsäureesters besser in Ligroïnlösung ausgeführt wird, so gebe ich die Details der Aufarbeitung für diese Methode:

In eine mit Eis gekühlte Ligroïnlösung des Esters (1.8 g), welche aus Löslichkeitsgründen etwas absoluten Aether enthielt, wurde scharf getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Sehr bald wird die Flüssigkeit grün, dann trüb und nach halbstündiger Behandlung ist die Gefässwand mit einer rosettenförmig angeordneten, theilweis braungelben und harzigen Krystallmasse bedeckt. Nach 2 Stunden giesst man das Ligroïn ab und wäscht mit Ligroïn nach. Der Rückstand — ein Gemenge von Chlorhydraten — wiegt etwa 2 g.

Er wird mit alkalischem Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Die Aetherschicht giebt an verdünnte Salzsäure unwägbare Mengen einer Base ab, die mit Chlorkalk eine gelbe Trübung erzeugt und durch Benzolsulfoylirung das bekannte Benzolsulfomethylanilid vom Schmelzpunkt 78—79° liefert, also Methylanilin ist. Wenn man die Umlagerung mit Schwefelsäure bewirkt (s. oben), entsteht etwas mehr davon.

Im Aether verbleiben *o*- und *p*-Nitromonomethylanilin; man trennt sie durch Destillation mit Wasserdampf unter Zusatz von Schwefelsäure; so lange das Destillat orangeroth ist, geht der Orthokörper (mit äusserst wenig Para) über; wenn es nur mehr schwach gelb abtropft, setzt man die Destillation (nach vorherigem Alkalisiren mit Soda) fort; alsdann verflüchtigt sich noch die Paraverbindung in ziemlich geringer Menge; der grösste Theil derselben bleibt im Rückstand und scheidet sich beim Erkalten in langen gelben Nadeln aus.

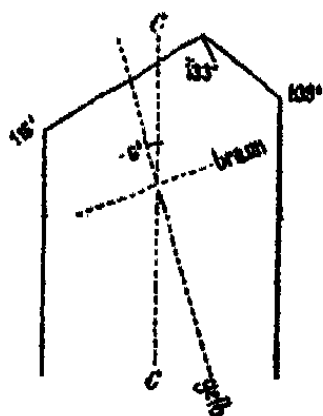
Orthonitromonomethylanilin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \text{NHCH}_3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$ — durch Ausäthern des Dampfdestillats und mehrfache Krystallisation aus leichtflüchtigem Petroläther leicht in reinem Zustand isolirbar — krystallisirt in prachtvoll orangerothern, bläulich violet schimmernden, langen Nadeln von häufig rosettenartiger Anordnung, welche bei 35—36° schmelzen und in den üblichen Solventien leicht löslich sind. Nur (leichtflüchtiges) Ligroïn und besonders Wasser nehmen sie in der Kälte schwer und selbst kochend nicht leicht auf; beide eignen sich gut zum Umkrystallisiren. Da die Substanz sehr zur Ueberschmelzung neigt, ist es rathsam, die Ausscheidung in starrer Form durch Rühren und Abkühlung zu beschleunigen. In concentrirten Säuren löst sich Orthonitromethylanilin farblos auf, um sich auf Wasserzusatz wieder in gelben Krystallen abzuscheiden.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_3$.

Procente: C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » » 55.33, 55.3, » 5.56, 5.57, » 18.11.

Mit Zink und Salzsäure liefert es eine Lösung (Methylorthophenylendiamin), welche die typische Eisenreaction der Orthodiamine zeigt. Natriumnitrit scheidet aus der concentrirten salzsauren Lösung ein öliges, weisses Nitrosamin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO)CH_3$, ab, das die Liebermann'sche Reaction giebt.



Ueber die Krystallform des Orthonitromethylanilins theilt mir Hr. Prof. Grubenmann Folgendes mit:

» Krystallographisch undeutlich entwickelt, vorwiegend pinakoidal; auf dem Pinakoid besteht eine — Auslöschungsschiefe von $51\frac{1}{2}^\circ$ gegenüber der Verticalcoordinate; in dieser Auslöschungsrichtung geht gelbes, senkrecht dazu braunes Licht durch, welches letzteres stärker absorbirt wird. Auf dem Pinakoid tritt eine Bisectrix aus. — System monöder asymmetrisch.«

Paranitromonomethylanilin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ NHCH_3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$, krystallisiert in stark glänzenden, ledergelben, breiten Prismen (aus reinem Alkohol auch in Blättchen) vom Schmelzpunkt $150-151^\circ$, welche sich in Alkohol, Chloroform, Benzol — namentlich in der Hitze — ebenso in Aether und Aceton leicht, in Ligroin aber und Wasser — vornehmlich kaltem — schwer lösen. Besonders charakteristisch ist das prachtvoll violette Leuchten der Krystalle.

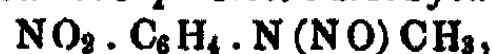
Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_3$.

Procente C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » » 55.05, » 5.48, » 18.49.

Zink und Salzsäure erzeugen eine farblose Lösung (Methylparaphenylendiamin), welche die Reactionen aromatischer Paradiamine in typischer Weise erkennen lässt.

Das Nitrosamin des *p*-Nitromethylanilins,



fällt auf Zusatz von Natriumnitrit zur concentrirten salzsauren Lösung in farblosen Krystallflocken aus, welche aus erkaltendem Alkohol in atlasglänzenden, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $101-102^\circ$ krystallisiren und in den üblichen Solventien — insbesondere Chloroform, Benzol und Aceton — leicht löslich sind. Schwerer löslich sind sie in kaltem Ligroin und (selbst siedendem) Wasser. Sie geben die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_3$.

Procente: N 23.20.

Gef. » » 22.95.

Das Ligroinfiltrat der salzsauren Nitromethylaniline enthält ausser Spuren dieser Basen noch sehr geringe Mengen einer Substanz mit Nitrophenoleigenschaften, welche erst nach dem Ansäuern von Aether aufgenommen wird.

Hydrolyse des α -Diazobenzolsäuremethylesters.¹⁾

0.45 g werden mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und 4 g Kaliumhydrat im Oelbad erhitzt. Bei etwa 180° beginnen mit dem Wasser ölige Basen abzudestilliren. Man lässt die Temperatur bis auf 220° steigen. Das Destillat — deutlich nach Ammoniak und Methylamin riechend — enthält neben Methylanilin auch (durch Chlorkalk nachweisbares) Anilin; ein Theil der secundären Base wird durch das stark erhitzte, concentrirte Alkali offenbar in Anilin und Methylamin zerlegt.

Das Basengemisch wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch Ausäthern kleine Mengen von Nitromethylanilin (?) entfernt. Die durch Alkali wieder abgeschiedenen Aniline werden dann in saurer Lösung so lange mit Nitrit versetzt, bis ein Ueberschuss des letzteren mit Jodkaliumstärkepapier nachweisbar war. Aether nahm nun reines Methylanilinnitrosamin auf, während die Anwesenheit von Diazobenzol in der wässrigen Flüssigkeit leicht nachzuweisen war.

Zur Identificirung des öligen Nitrosamins schien uns sein Geruch, seine Dampfflüchtigkeit und die Liebermann'sche Reaction nicht ausreichend; wir lagerten es daher nach der Vorschrift von Fischer und Hepp mittels Alkohol-Aether-Salzsäure in das Paranitrosomethylanilin um, dessen stablblaue Prismen mit allen von den Entdeckern angegebenen Eigenschaften²⁾ erhalten wurden.

Im Rückstand der Kalischmelze war salpetrige Säure resp. Salpetersäure nachweisbar.

Reduction des Diazobenzolsäuremethylesters zu α s.-Methylphenylhydrazin Monomethylanilin und Methylphenylnitrosamin.

2 g Ester werden in 20 ccm mit Eis versetzter, reiner Essigsäure gelöst und unter fortwährender Kühlung allmählich (im Verlauf von 1—2 Stdn.) 15 g Zinkstaub eingetragen. Unter diesen Umständen spielen sich fast ausschliesslich die folgenden zwei Reactionen ab:

1. $C_6H_5 \cdot NO_2 + 6 H = C_6H_5 \cdot NCH_3 \cdot NH_2 + 2 \cdot H_2O$,
2. $C_6H_5 \cdot NCH_3 \cdot NO_2 + 8 H = C_6H_5 \cdot NHCH_3 + NH_3 + 2 \cdot H_2O$,

¹⁾ Diese Hydrolyse ist noch in München mit Herrn Dr. Landsteiner ausgeführt worden. — Da der Ester sich schon bei 100° von selbst allmählich zersetzt (vermuthlich umlagert), so tritt, noch ehe die Einwirkung des Kalis beginnt, bereits ein Destillat gelber Tröpfchen im Kolbenhals auf.

²⁾ Bez. des Schmp. s. später.

Die Reductionsflüssigkeit wird in gekühlte Natronlauge filtrirt und die alkalische Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, mit welchem zuvor auch der rückständige Zinkstaub extrahirt war. In der wässrigen Lösung ist Ammoniak nachweisbar.

Die Aetherschicht gab fast ihren ganzen Inhalt beim Durchschütteln an verdünnte Salzsäure ab; was sie zurückbehielt, war unwägbare. Aus der Salzsäure wurden die gelösten Basen in bekannter Weise isolirt. Sie erwiesen sich als Gemenge von Methylanilin und und asymmetrischem Methylphenylhydrazin: Chlorkalk erzeugte eine gelbliche Trübung und Fehling's Lösung wurde erst in der Wärme reducirt.

Zur Trennung benutzte man die sehr empfehlenswerthe Methode, welche Hinsberg¹⁾ für primäre, secundäre und tertiäre Basen vorgeschlagen hat: man schüttelte mit verdünnter Kalilauge und Benzolsulfochlorid, bis die zunächst breiartig ausgeschiedene Masse völlig erstarrt war. Nachdem sie filtrirt, sorgfältig ausgewaschen (Gewicht = 0.8 g) und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt war, stellte sie schliesslich kleine atlasglänzende Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 78—79° dar und erwies sich dadurch als das kürzlich²⁾ bekannt gewordene Benzolsulfomethylanilid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NCH_3 \cdot (C_6H_5)$.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}NSO_2$.

Procente: N 5.66.

Gef. » » 5.85.

Das alkalische Filtrat schied auf Säurezusatz zunächst nur eine Trübung, sehr bald aber weisse, glänzende Krystallnadelchen ab, deren anfänglicher Schmelzpunkt von 126—129° nach zweimaligem Umkrystallisiren constant bei 131.5—132° lag. Die aus Alkohol, welcher leicht löst, anschliessenden atlasglänzenden, langen Nadeln wurden, mit folgendem Ergebniss analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2SO_2$.

Procente: C 59.54, H 5.34, N 10.68.

Gef. » » 59.24, » 5.47, » 10.91.

Sie erwiesen sich also auf Grund der Analyse als Benzolsulfomethylphenylhydrazid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N(CH_3)C_6H_5$. Da diese Substanz noch nicht beschrieben ist, wurde sie aus asymmetrischem Methylphenylhydrazin dargestellt und in der That mit der durch Reduction des Diazobenzolsäureesters erhaltenen identisch befunden. Das synthetische Product ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 10.68.

Gef. » » 10.88.

In einem anderen Falle ist die Hydrazinbase auch in Form ihrer Benzylidenverbindung abgeschieden worden: das Basengemenge

¹⁾ Diese Berichte 28, 2963.

²⁾ Beckmann und Fellrath, Ann. d. Chem. 273, 23.

(s. oben) wurde mit Benzaldehyd versetzt und das sofort ausfallende Condensationsproduct durch wiederholte Krystallisation aus kochendem Alkohol gereinigt. Die schliesslich erhaltenen, glasglänzenden Prismen zeigten den Schmelzpunkt $102-102.5^{\circ}$ und erwiesen sich mit einem vergleichshalber dargestellten Präparat von $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(CH_3)C_6H_5$ ¹⁾ identisch.

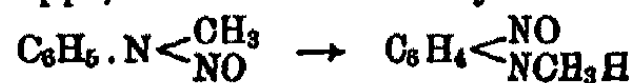
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$.

Procente: N 13.33.

Gef. » » 14..

Das Benzylidenderivat löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelbrother Farbe, welche durch ein Körnchen Bichromat violett wird.

Wünscht man, die Reduction des Diazobenzolsäureesters bei der Zwischenstufe des Methylphenylnitrosamins festzuhalten (unbedingt ist das übrigens nicht möglich, denn ein Theil wird unter allen Umständen weiter reducirt zu Methylphenylhydrazin und Methylanilin), so verfährt man, wie oben angegeben — nur dass man den dritten Theil des Zinkstaubes anwendet; auch werden statt 20 g Eisessig nur 15 g benutzt. Die Aufarbeitung ist natürlich dieselbe; in diesem Falle aber findet man, dass der Aether nach dem Durchschütteln mit Säure 0.55 g einer öligen Substanz zurückbehält, welche leicht mit Dampf flüchtig ist, die Liebermann'sche Reaction zeigt und sich schon dadurch als Nitrosamin charakterisirt. Zum strengen Nachweis wurde sie nach Fischer-Hepp²⁾ in Paranitrosomethylanilin umgelagert:



welches sich aus seiner Salzlösung auf Zusatz von Ammoniak sofort in den charakteristischen grünen Blättchen abschied. Durch Krystallisation aus Benzol wurde es in die von den Entdeckern beschriebenen stahlblauen Prismen (Erweichungspunkt 113.5° — Schmp. 114.5 bis 115° verwandelt³⁾). Eine zum Ueberfluss ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O$.

Procente: N 20.59.

Gef. » » 20.65.

Die durch Salzsäure vom Nitrosamin abgetrennten Basen repräsentirten dasselbe Gemenge, wie das bei der früheren Reduction er-

¹⁾ Elbers, Ann. d. Chem., Ph. 227, 352. Derselbe giebt an, dass es »bei 102° erweicht und bei 104.5° völlig schmilzt«. Ein aus käuflichem Methylphenylhydrazin hergestelltes Präparat schmolz wie dasjenige aus Diazobenzolsäure bei $102-102.5^{\circ}$.

²⁾ Diese Berichte 19, 2992.

³⁾ Ein zum Vergleich aus Nitrosomethylanilin (aus käuflichem Methylanilin) dargestelltes Präparat schmolz genau wie das unsrige bei $114.5-115^{\circ}$, nachdem es bei 113.5° zu erweichen begonnen. Fischer und Hepp geben Schmp. 118° an.

haltene. Zur Abwechslung wurde das Methylphenylhydrazin diesmal in das Brenztraubensäurederivat übergeführt, welches — aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt — weisse glänzende Nadeln vom Schmp. 82—83° bildet. Es löst sich in Alkohol und Benzol leicht, schwer in Ligroin und Wasser. Ein aus käuflichem Methylphenylhydrazin hergestelltes Präparat verhielt sich ebenso.

β-Diazobenzolsäuremethylester, C₆H₅N : NOOCH₃.¹⁾

2 g diazobenzolsaures Silber und etwas mehr als die äquivalente Menge Jodmethyl wurden — jedes mit 5 g Aether angeschüttelt — mit einander vermischt; ohne Verdünnungsmittel erfolgt explosive, zu theilweiser Zersetzung führende Einwirkung.

Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur (unter Lichtausschluss) wurde der Ester durch Verdunstung des Aethers als gelbbraunes, allmählich schwarz werdendes Oel erhalten.

Zur Entfernung geringer Harzmengen extrahirte man ihn mit siedendem, leichtflüchtigem Ligroin; der gelbe, ölige Rückstand desselben ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für C₇H₅N₂O₂.

Procente: C 55.26, H 5.26

Gef. » » 54.96, » 5.29.

Der Ester besitzt einen angenehmen heliotropartigen Geruch und färbt sich — mit Eisessig und α-Naphtylamin versetzt — momentan rothviolet — ganz wie eine Diazoverbindung. Mit Mineralsäuren erwärmt, zersetzt er sich unter stürmischer Gasentwicklung.

Durch alle diese Eigenschaften ist er wesentlich vom isomeren α-Ester unterschieden. Dass dieser aber dem auf die angegebene Weise dargestellten Präparat beigemengt ist, dafür spricht sowohl das Verhalten bei der Reduction, wie gegen Säuren.

Verhalten des β-Diazobenzolsäureesters gegen Säuren.

1.5 g wurden mit 30procentiger Schwefelsäure in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben unter Rückfluss gekocht. Die sich lebhaft entwickelnden Gase fing man — nachdem sie zuvor eine alkalische Pyrogallollösung passirt hatten — in einem Azotometer über Kalilösung auf. Sie entstanden in solcher Menge, dass das Sammelgefäss nicht ausreichte. Die Pyrogallussäure hatte keinen Sauerstoff, aber salpetrige Säure aufgenommen; im Endiometer befand sich ein Gemenge von Stickoxyd (durch Eisenvitriol absorbirbar) und Stickstoff.

Die rückständige Flüssigkeit wurde in der beim α-Ester angegebenen Art verarbeitet. Man konnte darin nachweisen: o- und p-Nitromethylanilin, identisch mit den oben erwähnten; Anilin²⁾ (als

¹⁾ Vergl. den theoretischen Theil.

²⁾ welches aus dem α-Ester auch nicht spurenweise erhalten wurde.

Benzolsulfanilid, Schmp. 109.5—110° isolirt), Methylanilin (ebenfalls als Benzolsulfoderivat, Schmp. 78—79°), sehr geringe Mengen von Hydroxylamin (nachgewiesen mit Fehling's Lösung und alkalischem Quecksilberchlorid) und Spuren nitrophenolartiger Körper.

Ein anderer Theil des β -Esters wurde in Ligroïnlösung mit trockenem Salzsäuregas behandelt — ganz wie es oben beim isomeren beschrieben wurde. Auch hier wurden *o*- und *p*-Nitromethylanilin isolirt. Nebenher entstehen kleine Mengen nitrophenolähnlicher Körper und vielleicht eine Spur Methylanilin.

Die Reduction des β -Diazobenzolsäuremethylesters

wurde genau wie beim α -Ester ausgeführt; auf 2 g kamen auch hier 20 cem Eisessig und 15 g Zinkstaub. Man erhielt:

Anilin (als Benzolsulfoanilid vom Schmp. 109.5—110° isolirt),

Methylanilin (als Benzolsulfoderivat, Schmp. 78.5—79° rein abgetrennt),

Nitrosamin des Methylanilins (sehr wenig, daher nur an der Liebermann'schen Reaction erkannt),

Spuren von Ammoniak.

α -Diazobenzolsäureparanitrobenzylester, $C_6H_5N \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} . C_6H_4 . NO_2$.

In der Hoffnung, mittels *p*-Nitrobenzylchlorid zu einem krystallisirenden β -Ester zu gelangen, wurde diazobenzolsaures Silber auch mit diesem Alkylhaloid behandelt; leider ohne Erfolg, denn entweder findet gar keine Einwirkung statt, oder dieselbe ist (bei höherer Temperatur) gleich so energisch, dass das Reactionsproduct zerfällt.

Der entsprechende α -Ester dagegen entsteht leicht unter Bedingungen, welche den für den α -Methylester beschriebenen analog sind. Es ist zweckmässig, die alkoholische Lösung von diazobenzolsaurem Natrium und *p*-Nitrobenzylchlorid mehrere Wochen in der Kälte sich selbst zu überlassen. Beim Erwärmen entstehen (wohl in Folge der Einwirkung von Alkali auf das Chlorid) Nebenproducte harziger Natur, welche die Reindarstellung des Esters erschweren. Unverändertes *p*-Nitrobenzylchlorid kann übrigens leicht mittels Wasserdampf entfernt werden. — Uebrigens scheinen sich neben dem α - auch geringe Mengen von β -*p*-Nitrobenzylester zu bilden; die letzten Mutterlaugen wenigstens färben sich mit Eisessig- α -Naphthylamin sofort violettroth, eine Eigenschaft, welche der reine α -Ester nicht besitzt.

Der in der Ueberschrift bezeichnete Körper krystallisirt in glasglänzenden, breiten, farblosen Nadeln vom Schmp. 99.5°, löst sich in Benzol, Aether und besonders Aceton und Chloroform äusserst leicht,

leicht auch in kochendem, schwer in kaltem Alkohol und nur spärlich in (leichtflüchtigem) Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O_4$.

Procente: C 57.14 H 4.02

Gef. » » 57.55 » 4.69.

Die Umlagerung in



erfolgt sehr leicht; am einfachsten durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure. Die beim Eingiessen in Wasser ausfallenden gelben Flocken sind das Umlagerungsproduct. Es krystallisirt aus Alkohol, in welchem es in der Kälte schwierig, bei Siedetemperatur dagegen sehr leicht löslich ist, in feinen, goldgelben seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 138° , welche die allgemeine Eigenschaft der Nitraniline, Löslichkeit in concentrirter Salzsäure (die übrigens nicht ganz leicht erfolgt) und Fällbarkeit der gelben Base durch Wasser zeigen. Die durch Zinkstaub und Salzsäure hergestellte Reductionslösung zeigt die typische Eisenreaction der Orthodiamine.

Die Substanz löst sich in Chloroform und Aceton spielend leicht, sehr wenig in Ligroin (Siedep. $40-70^\circ$), und kaltem Wasser, etwas reichlicher in kochendem. Mit Dampf ist sie äusserst schwer flüchtig, aber immerhin genügend, um dem Destillat eine schwach gelbliche Farbe zu ertheilen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O_4$.

Procente; N 15.39

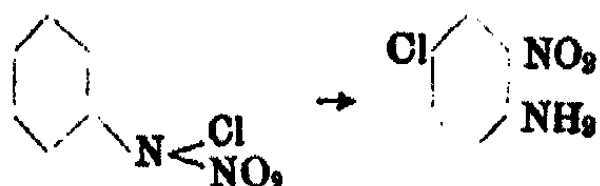
Gef. » » 15.96.

Die Umlagerung des α -Diazobenzolsäure-*p*-Nitrobenzylesters in das Orthonitranilinderivat erfolgt — wie es scheint — allmählich auch schon durch kochendes Wasser und theilweise beim Schmelzprocess.

Das Chlorimid der Diazobenzolsäure und des Umlagerungsproducts.

Zu einer verdünnt essigsauren Lösung der Säure setzt man so lange von einer frisch bereiteten Chlorkalklösung hinzu, als die gelbe ölige, schnell dunkelnde Ausscheidung noch zunimmt. Man extrahirt dieselbe mit Aether, wäscht diesen mit eiskaltem, sodabaltigem — dann mit reinem Wasser, und verdunstet das Lösungsmittel, nachdem zuvor alle Feuchtigkeit durch Chlorcalcium entfernt ist. Das hinterbleibende, dunkelbraune, sehr unbeständige Oel — Diazobenzolsäurechlorimid — färbt eine salzsaure, mit Stärke versetzte Jodkaliumlösung schon in der Kälte blau; eine alkoholische Dimethylanilinlösung roth, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure aber tiefgrün.

Alle diese Reactionen bleiben aus, wenn man das Chlorimid nach eintägigem Aufbewahren (selbst an dunklem Ort) untersucht. Es ist dann entsprechend der Gleichung



in Parachlororthonitranilin umgelagert. Zur Isolirung derselben kocht man das Reactionsproduct mit Benzol aus, damit die Hauptmenge des nie fehlenden Harzes zurückbleibt; der in Lösung gegangene Rest fällt auf Zusatz von Ligroïn. Lässt man nun das Benzol-Ligroïn verdunsten, so findet man das Chlornitranilin als braungelb gefärbte Filtrat Krystallmasse vor, welche durch Krystallisation aus ligroïnhaltigem Benzol oder kochendem Wasser leicht rein erhalten wird. Aus erkaltendem Alkohol erscheint es in prächtig glänzenden, orangegelben breiten Prismen — aus dem Gemisch von Benzol und Ligroïn in gerippten, lamellenartig über einander geschobenen, intensiv glänzenden Nadeln vom Schmp. 116°. Es ist identisch mit dem schon auf anderem Wege von Körner erhaltenen *p*-Chlor-*o*-Nitranilin¹⁾.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_2$.

Procente: C 41.73, H 2.89, N 16.23, Cl 20.58.

Gef. » » 41.57, » 2.57, » 16.23, » 20.74.

Bequemer ist die Reinigung mit Hilfe von Wasserdampf, welcher die Substanz ziemlich leicht verflüchtigt. Das Destillat, worin sie zum Theil in feinen Nadeln suspendirt, zum grösseren Theil gelöst ist, wird ausgeäthert und der Aetherrückstand aus siedendem Wasser oder siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Aus beiden kommt sie beim Erkalten reichlich heraus.

Die nach der Destillation im Kolben verbleibende Flüssigkeit enthält noch eine zweite Substanz — wahrscheinlich das stellungs-isomere Paranitrochloranilin $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{ClNH}_2$. Man gewinnt es in langen, schwefelgelben Nadeln, wenn man die rückständige Lösung mit Thierkohle kocht, siedend durch ein nasses Filter giesst, nach dem Erkalten ausäthert und den Aetherrückstand aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Es löst sich in den üblichen organischen Solventien leicht auf und schmilzt bei 104°. Ob dieser Schmelzpunkt sich indess bei weiterem Umkrystallisiren nicht noch erhöht, konnte bei der geringen Substanzmenge nicht festgestellt werden.

¹⁾ Jahresberichte 1875, 351.

Zum Schluss sei noch über das

Verhalten der Diazobenzolsäure gegen Phenylcyanat

bemerkt, dass beide Substanzen, wenn man sie bei Zimmertemperatur mit einander vermischt, nach einigen Minuten unter Verpuffung, Entwicklung mächtiger Rauchwolken und Hinterlassung einer schwarzen, grösstentheils verkohlten Masse mit einander zu reagiren; dasselbe Resultat tritt ein — nur etwas später — wenn man mit Eis kühlt. Die entwickelten Gase bestehen vorwiegend aus Stickstoff.

Ruhig vollzieht sich die Reaction, wenn man Diazobenzolsäure (4.2 g), gelöst in Benzol (10 g) mit *o*-Tolylcyanat¹⁾ (2 g) stehen lässt. Nach eintägigem Verweilen im Eisschrank war die Flüssigkeit zu einem schwarzen Krystallbrei erstarrt. Derselbe enthielt ausser etwa 3 g unveränderter Säure, *o*-Ditolylharnstoff (Schmp. 243—44°), und Diphenyl (durch Dampfdestillation und Umkrystallisiren aus Alkohol rein isolirt, Schmp. 70°). Das Tolylcyanat — statt, wie gehofft wurde, sich anzulagern und einen Harnstoff zu erzeugen — entnimmt also dem Molekül der Diazobenzolsäure die Elemente des Wassers, wobei die Säure tiefgreifende Veränderung erleidet. Die Reaction wurde übrigens, nachdem sie nicht die erwartete Richtung genommen, nur oberflächlich untersucht.

Essigsäureanhydrid, Phenylsenföl, Benzoylchlorid und Natronlauge verändern Diazobenzolsäure (unter den üblichen Reaktionsbedingungen) nicht.

Anhang: Methylierung von Ortho- und Paranitranilin.

Da die Umlagerungsproducte des α -Diazobenzolsäuremethylesters, *o*- und *p*-Nitromethylanilin, nicht bekannt waren, mussten dieselben zum Zwecke des Identitätsnachweises auch aus den Nitranilinen dargestellt werden.

7 g Orthonitranilin wurden mit 8 g Jodmethyl und 25 ccm Methylalkohol 6 Stunden auf 125—130° erhitzt. Der Rohrinhalt ergab durch Destillation mit Wasserdampf, Krystallisation aus verdünntem Alkohol mit Thierkohle etc. (s. bei α -Ester) Orthonitromonomethylanilin, welches sämmtliche für das Umlagerungsproduct des Diazobenzolsäureesters oben angegebenen Eigenschaften zeigte.

Paranitranilin verwandelt sich dagegen, in derselben Weise mit Jodmethyl in Reaction gebracht, in Paranitrodimethylanilin, welches nach ein- oder zweimaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol den constanten Schmp. 162° zeigt, und identisch ist mit dem schon lange bekannten Körper, welcher durch Oxydation von *p*-Nitrosodi-

¹⁾ Das zufällig zur Verfügung stand.

methylanilin¹⁾ und durch Nitrirung von Dimethylanilin²⁾ erhalten wurde.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{OH}_2)_2$.

Procente: C 57.83, H 6.03, N 16.87.

Gef. » » 57.93, » 5.65, » 17.22.

Monomethylirtes-*p*-Nitrilanilinder wird erhalten, wenn *p*-Nitrilanilin (3.5 g) mit Jodmethyl (4 g) und Methylalkohol (25 ccm) etwa 1 bis 1¼ Stunde (nicht länger) auf ca. 95° erhitzt wird. Zur Trennung von gleichzeitig gebildetem *p*-Nitrodimeylanilin füllt man mittels Nitrit aus der concentrirt salzsauren Lösung das Nitrosamin, krystallisirt dasselbe aus Alkohol um, bis es den constanten Schmp. 101–102° zeigt, und regenerirt aus diesem durch Kochen mit concentrirter Salzsäure die secundäre Base. Dieselbe erweist sich in jeder Beziehung identisch mit dem oben erwähnten, zweiten Umlagerungsproduct des Diazobenzolsäuremethylesters (Schmp. 150–151°).

Bei dieser Untersuchung hatte ich mich der ausgezeichneten Assistenz des Hrn. Dr. Kuhlemann zu erfreuen; ich danke ihm auch an dieser Stelle für die Hingebung, mit welcher er mir zur Seite stand.

Zürich, Chem.-analyt. Labor. d. eidgenöss. Polytechnicums.

69. Carl Ullmann: Ein Explosionsofen zur Verhütung des Springens von Einschmelzröhren.

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Einem jeden, der einmal mit Einschmelzröhren gearbeitet hat, sind die Aergerlichkeiten bekannt, welche das Zerspringen derselben verursacht. Es sind daher zum Erhitzen unter Druck zuweilen schmiedeeiserne, verschliessbare Röhren vorgeschlagen worden, welche aus naheliegenden Gründen für präparatives Arbeiten wenig, für analytische Zwecke überhaupt keine Aufnahme finden konnten. Man griff immer wieder zum Glasrohr zurück, welches reinlich, leicht und durchsichtig ist, schwer angegriffen wird und zugeschmolzen unbedingt hermetisch schliesst; dem gegenüber steht der Nachtheil der leichten Explosion durch inneren Druck.

¹⁾ Schraube, diese Berichte 8, 620.

²⁾ Weber, diese Berichte 10, 761; Wurster, diese Berichte 12, 529. Der Schmelzpunkt wird zu 169, 163 und 162° angegeben; ich fand ihn wie Wurster bei 162°. Die Angabe Weber's, dass *p*-Nitrodimeylanilin keine Base ist, ist unrichtig, es löst sich, wie schon Wurster angiebt, in kalter concentrirter Salzsäure farblos auf und wird durch Wasser gelb wieder abgeschieden.

Um nun diesen Nachtheil entweder vollständig zu überwinden oder wenigstens den Procentsatz der Explosionen bedeutend herabzumindern, habe ich versucht, das Glasrohr während des Erhitzens einem äussern Druck zu unterwerfen. Ist dieser äussere Druck grösser wie der innere, so wird das Glasrohr nicht explodiren. Ist der äussere gleich oder kleiner wie der innere Druck, so wird die Wandung keinen oder nur die Differenz des innern und äussern Druckes auszuhalten haben. Die Versuche haben gezeigt, dass die thatsächlichen Verhältnisse der von vornherein einleuchtenden Idee durchaus entsprechen.

Ich benutze Mannesmann'sche Stahlröhren, welche mit einem Druck von 600 Atmosphären geprüft sind. In die Röhre *R* (s. Fig. 1)

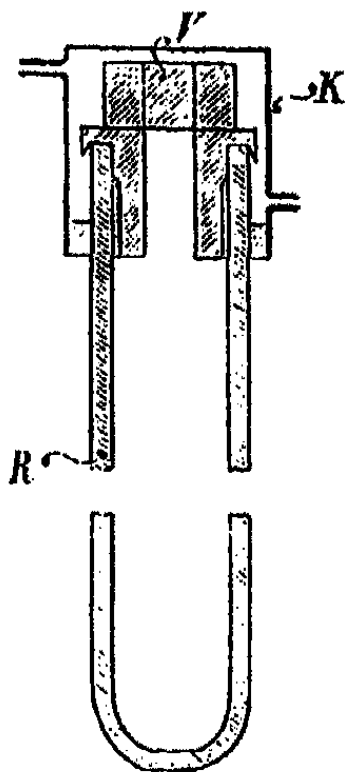


Fig. 1.

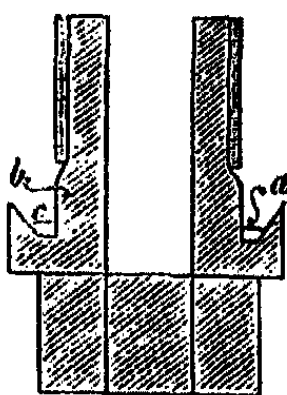


Fig. 2.

gebe ich etwa 40 bis 70 ccm Aether, trockenes Benzin oder sonst eine passende Flüssigkeit¹⁾, alsdann die mit dem Reactionsmaterial wie gewöhnlich gefüllte und zugeschmolzene Glasröhre. Auf die Röhre passt die Verschraubung *V*. Um den Verschluss gut abzudichten, verfahre ich folgendermaassen: Ich stelle den Verschlusskopf umgekehrt (Fig. 2). In einem Porzellantiegelchen oder einem eisernen Küchenlöffel schmelze ich etwas Blei und giesse dasselbe so in die Rinne *a*, dass ein geschlossener Bleiring entsteht, welcher die Rinne ungefähr zur Hälfte ausfüllt. Alsdann

schraube ich mit Hülfe von Schraubstock und Schraubschlüssel den Verschluss, etwas geölt, kräftig auf die Röhre. Das Blei presst sich über die Fläche *c* hinaus, ebenso an *b* entlang, bis in die ersten Schraubengänge der Röhre hinein. Eine solche Dichtung kann also nach der Abnutzung leicht erneuert werden. Um die Temperatur von 300° überschreiten zu können (Schmelzpunkt des Bleis 324°), sind die Röhren auf Vorschlag von G. Walz in Heidelberg mit dem aufschraubbaren Kühler *K* versehen worden, welcher die Kühlung der Bleidichtung mit Wasser gestattet.

¹⁾ Wegen der Angreifbarkeit der Silicate darf Wasser natürlicher Weise nicht gewählt werden.

Machen wir die Annahme, dass für irgend einen Versuch, bei einer bestimmten Glassorte der hohe Satz von 10 pCt. Einschmelzröhren seither explodierten, so müssten, wenn das seitherige Verfahren mit dem vorliegenden verglichen werden soll, 20 Röhren erhitzt werden, bis die Wahrscheinlichkeit vorhanden wäre, dass eine Explosion erfolgte, d. h. dass sich ein einziger Vergleich böte. Abgesehen von dem sehr bedeutenden Aufwand an Zeit, Arbeit und Unkosten, welchen die Aufstellung einer Versuchsreihe auf diese Art erforderte, fehlte schliesslich ein Kriterium dafür, ob das Verfahren oder ein Zufall die Haltbarkeit der betreffenden Röhren beeinflusst hätten. Es mussten daher die Versuche zweckentsprechend gestaltet werden. Daher wählte ich Glasröhren mit dünner Wand oder von geringer Qualität, bei welchen bei starkem Druck mit Sicherheit Explosion zu erwarten war. — Zu Versuch und Gegenversuch benutzte ich stets dasselbe Stück Glasrohr, welches ich in der Mitte auseinander zog. Das Füllen geschah gleichmässig. Diejenige Glasröhre, welche ich für die weniger sicher zugeschmolzene hielt, kam zum Versuch im Stahl Druckrohr zur Verwendung (Röhre B). Im Uebrigen fand die Erhitzung gleichzeitig und unter möglichst gleichen Umständen statt.

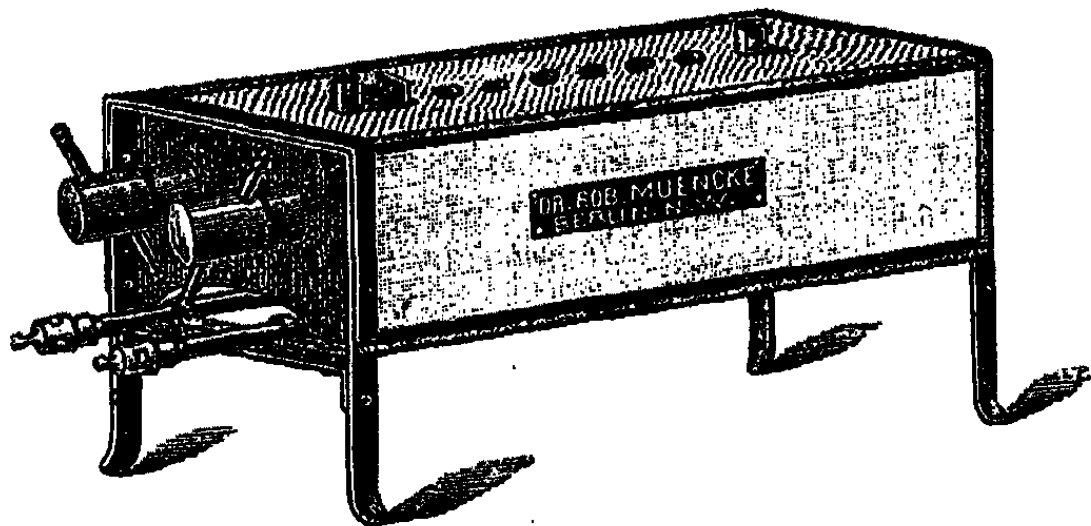
1) Dünnwandiges Kühlrohr; 1/3 mit Aether gefüllt.		2) Dünnwandiges Kühlrohr; zur Hälfte etwa mit 20 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19) gefüllt.	
A	B	A	B
Explodirt bei 190—192° zu Pulver.	Aussen ca. 70 ccm Aether. Auf 222° erhitzt. Bleibt ganz.	Explodirt bei 187° zu Pulver.	Aussen 75 ccm Aether und ca. 15 g Aetzkalk ¹⁾ . Bei 220° noch ganz.
3) Dünnwandiges Kühlrohr; zur Hälfte ungefähr mit je 20 ccm Alkohol gefüllt.		4) Dickwandiges Kaliglasrohr (Carius'sche Bestimmung) Je 0.5000 g Thiocarbanilid 6.0 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.52).	
A	B	A	B
Explodirt bei 219° zu Pulver.	Aussen 70—80 ccm Alkohol. Auf 239° erhitzt. Bleibt ganz.	Explodirt bei ca. 220—225°.	Aussen 70—80 ccm Aether und ca. 15 g Kalk. 1 1/2 Std. auf ca. 265—270° erhitzt. Bleibt ganz.

¹⁾ Der Aetzkalk sollte bei etwaiger Explosion die Stahlröhre vor Einwirkung der Säure schützen.

5) Dünnwandiges Kühlrohr, $\frac{1}{3}$ mit Aether gefüllt, bis 260° erhitzt mit Aetherdampfdruck von aussen. Nunmehr wurde die Bleidichtung weggeschmolzen. Der äussere Druck entwich heftig — die Glasröhre platzte.

6) Eine dünnwandige Glasröhre zur Hälfte mit Alkohol gefüllt, wurde eine Stunde lang auf $270-280^{\circ}$ erhitzt. Aussern befand sich neben 60—70 cm Benzin, 30—40 cm Wasser. Die Röhre explodirte nicht. Sie war von aussen durch Wasserdämpfe corrodirt und mit einem dicken, weissen Belag bedeckt, sodass die Wandstärke nicht mehr so dick war wie diejenige gewöhnlicher Probirröhrchen, Bruchtheile eines halben Millimeters. Dieses jedenfalls auch qualitativ sehr geschwächte Glas hatte also den sehr bedeutenden Druck durch äusseren Gegendruck aushalten können.

Dieses sind Resultate der von mir hinter einander angestellten Versuche und sind seither gleich günstige auch von anderer Seite gewonnen worden.



Der Firma Dr. Robert Muencke in Berlin NW. habe ich die Herstellung dieser Schiessöfen übertragen¹⁾ und gebe ich in obestehender Abbildung eine von den verschiedenen Formen, in welchen die Firma die Oefen vorrätig hält.

Frankfurt a/M., 29. Januar 1894.

70. Emil Fischer und Robert S. Morrell: Ueber die Configuration der Rhamnose und Galactose.

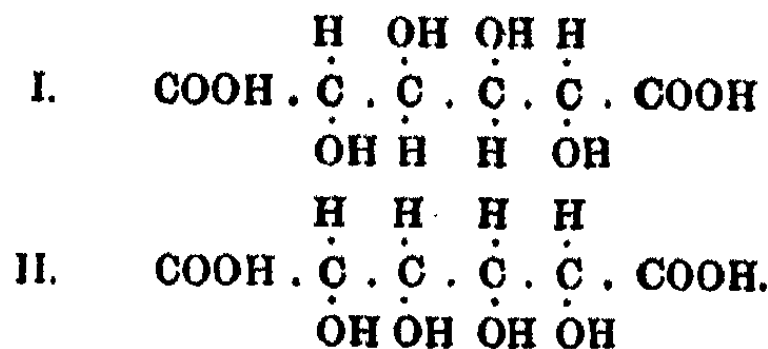
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Während die Configuration der Hexosen, welche sich um den Mannit gruppiren, seit einigen Jahren festgestellt ist, fehlte es bisher an sicheren Anhaltspunkten, um für die Glieder der Dulcitreihe räumliche Formeln zu entwickeln.

¹⁾ Vergl. D. R.-P. 68536.

Selbst für die Schleimsäure, welche mit voller Sicherheit als optisch-inactives System erkannt ist¹⁾, blieb noch die Wahl zwischen den Configurationen



Die in der folgenden Mittheilung näher erörterte Verwandlung derselben in Traubensäure sprach allerdings mehr für die Formel I. Aber diese Reaction erschien zu complex, um daraus allein einen endgültigen Schluss zu ziehen.

Wir haben nun auf ganz unerwartete Weise in den Beziehungen der Rhamnose zur Schleimsäure und Taloschleimsäure die Lösung jener Frage gefunden.

Die Rhamnose hat die Structur



und enthält mithin ebenso wie die Aldohexosen vier asymmetrische Kohlenstoffatome. Der Weg für die Ermittlung ihrer Configuration schien uns angedeutet zu sein durch die Beobachtung von Will und Peters²⁾, dass bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure unter Abspaltung von einem Kohlenstoffatom dieselbe Trioxyglutarsäure entsteht, welche Kiliani aus der Arabinose erhielt. Wir haben deshalb die aus der Rhamnose durch Anlagerung von Cyanwasserstoff gebildete Rhamnohexonsäure



der gleichen Behandlung unterzogen und zu unserer Ueberraschung grosse Mengen von Schleimsäure gewonnen.

Diese Verwandlung ist nicht allein der erste bis jetzt beobachtete Uebergang von einem Körper der Mannitgruppe zu einem Gliede der Dulcitreihe, sondern versprach auch den Schlüssel für die Aufklärung der letzteren zu geben.

Dazu war nur noch der Beweis erforderlich, dass bei der Oxydation der Rhamnose und ihrer Carbonsäure das Methyl abgespalten wird. Derselbe ist auf folgende Art gelungen. Die Rhamnohexonsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Pyridin theilweise in eine stereoisomere Verbindung.

¹⁾ Fischer und Herz, diese Berichte 25, 1247.

²⁾ Diese Berichte 22, 1697.

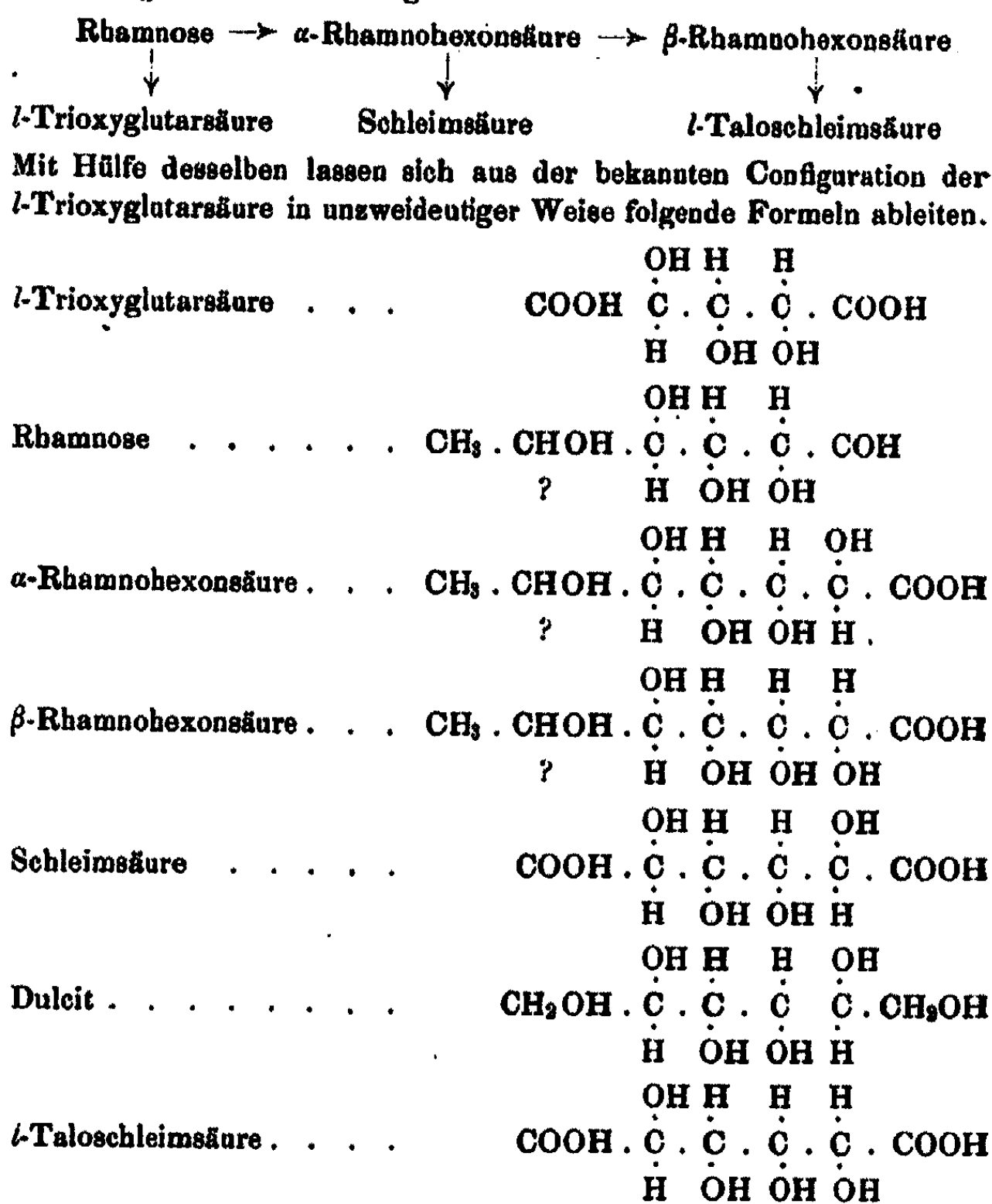
Alle früheren Erfahrungen führen zu dem Schluss, dass die beiden Säuren, welche wir mit α und β bezeichnen wollen, sich durch die verschiedene Anordnung an dem in der Strukturformel



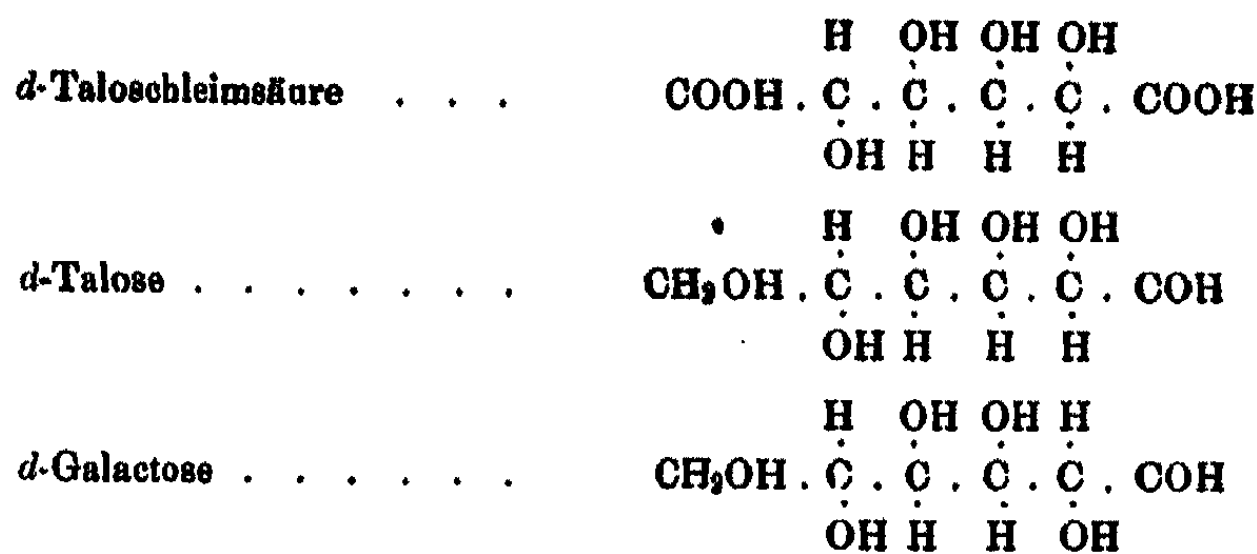
durch Sternchen bezeichneten Kohlenstoff unterscheiden.

Die neue β -Rhamnohexonsäure liefert nun bei der Oxydation mit Salpetersäure das optische Isomere der Taloschleimsäure¹⁾. Da die letztere aus der natürlichen *d*-Galactose erhalten wurde, so muss sie jetzt zur Unterscheidung vom Isomeren *d*-Verbindung genannt werden.

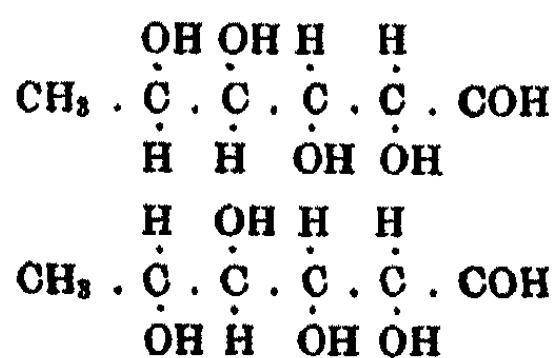
Die zuvor erwähnten Verwandlungen werden dementsprechend durch folgendes Schema dargestellt.



¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 24, 3625.



Da in der Rhamnose und ihren Carbonsäuren die Anordnung von Wasserstoff und Hydroxyl an dem mit ? markierten Kohlenstoff vorläufig nicht festzustellen ist und mithin für den Zucker die beiden Formeln



gleichberechtigt sind, so bleibt es auch zweifelhaft, ob derselbe ein Derivat der *l*-Mannose oder der *l*-Gulose ist. Jedenfalls wird man bei künftigen pflanzenchemischen Studien zu erwägen haben, ob die Rhamnose vielleicht im Organismus aus einer dieser beiden Hexosen durch partielle Reduction entsteht.

Die Methode, welche bei der Rhamnose zur Aufklärung der Configuration gedient hat, lässt sich zweifellos auch auf die anderen Methylpentosen, die Fucose und Chinovose anwenden. Da nunmehr festgestellt ist, dass bei der Oxydation das Methyl abgespalten wird, so gestaltet sich die Aufgabe hier sogar erheblich einfacher.

Die Bildung der Schleimsäure aus einem Kohlenhydrat bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde früher als Beweis für die Anwesenheit von *d*-Galactose oder deren Anhydride angesehen. Dass diese Probe nicht mehr genügt, wenn es sich um die Unterscheidung der beiden optisch isomeren Zucker handelt, wurde schon bei anderer Gelegenheit bemerkt¹⁾. Die vorstehende Beobachtung, dass auch eine Methylhexonsäure oder wie man ohne besonderen Versuch zufügen kann, eine Methylhexose zu Schleimsäure oxydiert werden kann, macht jene Probe noch unsicherer und man wird sich in Zukunft zum siche-

¹⁾ E. Fischer und J. Herz, diese Berichte 25, 1261.

ren Nachweis der Galactose die Mühe nehmen müssen, den Zucker oder seine einfachen Derivate zu isoliren.

α -Rhamnohexonsäure.

Die Darstellung und Eigenschaften der Säure sind einerseits von Fischer und Tafel¹⁾ und anderseits von Will²⁾ ausführlich genug beschrieben.

Von ihren Derivaten sind bekannt das in kaltem Wasser schwer lösliche Phenylhydrazid³⁾, ferner das schön krystallisirende Baryumsalz und das gummiartige leicht lösliche Calciumsalz.

Für die Unterscheidung und Trennung der Säure von der β -Verbindung waren die folgenden Beobachtungen noch erforderlich.

Das Phenylhydrazid löst sich in 72 Th. Wasser von 17° C. Die Bestimmung wurde so ausgeführt, dass das fein gepulverte Präparat mit einer ungenügenden Menge Wasser 7 Stunden lang unter häufigem Schütteln in Berührung blieb.

Das Baryumsalz ist zwar für die Reinigung der α -Säure recht geeignet, aber es löst sich doch in kaltem Wasser in so reichlicher Menge, dass es für die Trennung von der β -Verbindung nicht ausreicht.

Diesen Zweck erfüllt das bisher unbekannte Cadmiumsalz.

Um dasselbe zu bereiten, kocht man die etwa 4proc. Lösung der Säure oder des Lactons eine halbe Stunde mit ungefähr der gleichen Menge reinem Cadmiumhydroxyd, leitet zum Schluss Kohlensäure durch die heisse Lösung, um basisches Salz zu zerlegen und filtrirt siedend heiss.

Beim Erkalten scheidet sich das Cadmiumsalz zum grössten Theil in farblosen glänzenden Blättchen ab, welche für die Analyse bei 105° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_7)_2$.

Procenta: Cd 21.1.

Gef. » » 20.8.

Das Salz verlangt nach einer Bestimmung, welche ähnlich wie beim Hydrazid ausgeführt wurde, zur Lösung 271 Th. Wasser von 14°.

Von kochendem Wasser genügt ungefähr die 20fache Menge. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

Das basische Bleisalz der α -Rhamnohexonsäure fällt als schwerer weisser Niederschlag, wenn man die Lösung der Säure oder des Lactons oder noch besser der Salze in der Wärme mit einer Lösung von zweifach basischem Bleiacetat versetzt.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1658 und 2174.

²⁾ Diese Berichte 21, 1813.

³⁾ Diese Berichte 22, 2733.

Das Brucinsalz entsteht beim halbstündigen Kochen der verdünnten wässrigen Lösung der Säure oder des Lactons mit überschüssigem Brucin und bleibt beim Verdampfen der Flüssigkeit als Syrup zurück, welcher bald krystallisiert. Es ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in der Kälte langsam in warzenförmigen Krystallaggregaten ab, welche bei 120—123° schmelzen.

Verwandlung der α -Rhamnohexonsäure in Schleimsäure.

Erhitzt man 10 g reines α -Rhamnohexonsäurelacton mit 20 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 auf 40—45°, so entwickelt sich in der Anfangs farblosen Lösung bald salpetrige Säure und nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung der Schleimsäure. Die Menge derselben betrug nach 24 Stunden 3.45 g. Die übrigen Producte der Reaction wurden nicht weiter untersucht. Zur völligen Reinigung wurde die fast farblose rohe Schleimsäure in heisser verdünnter Natronlauge gelöst und in mässiger Wärme durch Salzsäure wieder abgeschieden. Das Präparat schmolz dann gleichzeitig mit einer Controllprobe von reiner Schleimsäure unter Gasentwicklung gegen 214°. Es lieferte ferner das schwer lösliche Natriumsalz und besass auch die Zusammensetzung der Schleimsäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_8$.

Procente: C 34.28, H 4.76.

Gef. » » 34.0. » 4.96.

β -Rhamnohexonsäure.

Eine Lösung von 100 g reinem α -Rhamnohexonsäurelacton und 80 g käuflichem Pyridin in 500 g Wasser wird im Autoclaven durch ein Oelbad während 4 Stunden auf 150—155° erhitzt. Sie ist dann stark braun gefärbt und ausserdem getrübt. Sie wird deshalb filtrirt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nach Zusatz von 100 g reinem Barythydrat in einer Kupferschale so lange gekocht, bis das Pyridin verschwunden ist. Nach Ersatz des verdampften Wassers wird die Flüssigkeit bis zur neutralen Reaction mit Kohlensäure behandelt, mit reiner Thierkohle aufgeköcht und das hellgelbe Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. In der Kälte scheidet sich dann der grössere Theil der unveränderten α -Säure als Barytsalz aus. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Concentration eine zweite Krystallisation. Zurückgewonnen wurden im Durchschnitt 60 g Barytsalz, entsprechend 42 pCt. des angewandten Lactons. Eine weitere nicht unerhebliche Menge der α -Säure ist noch in der letzten Mutterlauge enthalten, weil die völlige Krystallisation des Barytsalzes durch die Anwesenheit der isomeren Verbindung verhindert wird. Die Scheidung der beiden Säuren muss deshalb nachträglich durch das Cadmiumsalz geschehen. Zu dem Zweck verdünnt man die letzte

braune Mutterlauge mit Wasser, fällt in der Hitze den Baryt quantitativ mit Schwefelsäure, entfärbt mit Thierkohle und kocht die filtrirte Flüssigkeit eine halbe Stunde mit einem Ueberschuss von reinem Cadmiumhydroxyd. Zum Schluss leitet man etwa eine halbe Stunde Kohlensäure durch und filtrirt siedend heiss. Beträgt das Volumen der Flüssigkeit bei den oben angegebenen Mengen nicht mehr als $\frac{3}{4}$ L., so scheidet sich beim 12stündigen Stehen der allergrösste Theil der α -Säure als Cadmiumsalz (etwa 15 g) ab. Ein kleiner Rest desselben krystallisirt noch, wenn das Filtrat zum dünnen Syrup eingedampft 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur steht.

Die abermals filtrirte Lösung enthält nun das Cadmiumsalz der β -Rhamnobexonsäure. Dasselbe krystallisirt nicht. Beim Eindunsten der Lösung bleibt es als Gummi, welcher allmählich hart wird. In Wasser ist es sehr leicht, in absolutem Alkohol gar nicht, aber in 70proc. noch recht leicht löslich. Ebenso leicht löslich in Wasser und gleichfalls amorph sind das Baryum- und Calciumsalz.

Zu beachten ist, dass die Säure auch durch eine Lösung von zweifach basischem Bleiacetat nicht gefällt wird.

Schönere Eigenschaften hat die Brucinverbindung. Um dieselbe zu gewinnen, wird die aus dem Cadmiumsalz durch Schwefelwasserstoff gewonnene Säure in etwa 10proc. wässriger Lösung mit überschüssigem Brucin gekocht. Beim Verdampfen der nach dem Erkalten filtrirten Flüssigkeit bleibt das Brucinsalz vermisch mit überschüssiger Base als schwach gelber Syrup, welcher bald theilweise krystallisirt. Nach 12stündigem Stehen wird die Masse mit kaltem absolutem Alkohol angerührt, dann filtrirt, auf Thon getrocknet, die feste Masse in heissem absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Hierdurch wird das überschüssige Brucin, welches in der Lösung bleibt, entfernt. Das ausgeschiedene Salz löst man in der 10fachen Menge heissem absolutem Alkohol.

Beim mehrtägigen Stehen scheidet es sich daraus in kugeligen Krystallaggregaten ab, welche zwischen $114-118^{\circ}$ schmelzen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in Aceton schwer und in Aether sehr schwer löslich.

Um daraus die freie Säure zu gewinnen, versetzt man die wässrige Lösung mit überschüssigem, heissem, concentrirtem Barytwasser. Dabei fällt das Brucin als Oel, welches beim Erkalten krystallisirt. Man verdampft die kalt filtrirte Lösung zur Trockne und entfernt die kleinen Mengen des noch vorhandenen Brucins durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol. Dann wird das Barytsalz, wieder in Wasser gelöst, genau mit Schwefelsäure gefällt, mit wenig Thierkohle gekocht und das Filtrat zum Syrup verdampft.

Derselbe enthält vorwiegend das Lacton der β -Rhamnobexonsäure neben wenig freier Säure und erstarrt bei mehrstündigem

Stehen krystallinisch. Zur Reinigung wird das Präparat mit der zwanzigfachen Menge Aceton ausgekocht, wobei etwas anorganische Substanz zurückbleibt. Aus dem eingeeengten Filtrat scheidet sich das Lacton beim längeren Stehen als harte Krystallkruste ab, welche aus kleinen farblosen glänzenden Platten besteht. Für die Analyse wurde dasselbe im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_6$.

Procente: C 43.75, H 6.25.

Gef. » » 43.8, » 6.36.

Das Lacton schmilzt wie fast alle Lactone der Zuckergruppe nicht ganz constant bei $134-138^\circ$ ohne Zersetzung. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und dreht stark nach rechts. Eine wässrige Lösung im Gesamtgewicht von 4.8212 g, welche 0.4784 g oder 9.924 pCt. Lacton enthielt, und das specifische Gewicht 1.03 besaß, drehte im 1 Decimeter-Rohr bei 20° im Mittel verschiedener Ablesungen 4.43° nach rechts.

Daraus berechnet sich die specifische Drehung:

$$[\alpha]_{D}^{20} = +43.34.$$

Das Drehungsvermögen war nach 12 Stunden nicht verändert.

Für die Bereitung des reinen Lactons ist der Umweg über das Brucinsalz nicht unbedingt nöthig. Man kann dasselbe auch direct aus dem Cadmiumsalz gewinnen. Nachdem das Salz der α -Rhamnohexonsäure durch Krystallisation möglichst vollständig entfernt ist, wird die verdünnte wässrige Lösung der β -Verbindung durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat zum dünnen Syrup verdampft. Derselbe besteht aus annähernd gleichen Theilen Lacton und Säure, enthält aber noch Asche.

Beim längeren Stehen (etwa eine Woche) scheidet er häufig spontan das Lacton krystallinisch ab. Rascher findet das beim Eintragen eines Krystalls statt.

Löst man dann die ganze Masse in heissem Aceton, so krystallisiert aus der eingeeengten Flüssigkeit beim Erkalten das reine Lacton ziemlich rasch aus.

β -Rhamnohexonsäure-Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$.

Zur Bereitung desselben kann die rohe aus dem Cadmiumsalz gewonnene syrupöse Säure dienen. Sie wird in der gleichen Quantität Wasser gelöst, dann ebenso viel reines Phenylhydrazin zugegeben und das Gemisch anderthalb Stunden in einem mit Kühlrohr versehenen Gefäss auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten extrahirt man die dunkelrothe Flüssigkeit zur Entfernung des Phenylhydrazins wiederholt mit Aether. Behandelt man den Rückstand mit einem Gemisch von 1 Theil absolutem Alkohol und 3 Theilen Aether, so erstarrt er bald krystallinisch und lässt sich von dem grössten Theil

des rothen Farbstoffes durch Waschen mit demselben Gemisch befreien. Das Rohproduct wird aus heissem Alkohol oder besser aus heissem Aceton umkrystallisirt. Von Letzterem ist etwa die 200fache Menge nöthig; aus der auf $\frac{1}{3}$ Volumen eingedampften Lösung scheidet sich das Hydrazid in feinen glänzenden Blättchen ab.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O_6N_2$.

Procente: N 9.3.

Gef. » » 9.3.

Dasselbe beginnt bei 160° zu sintern und schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 170° unter schwacher Gasentwicklung. In Wasser ist es sehr leicht löslich und unterscheidet sich dadurch ebenso wie durch den viel niedrigeren Schmelzpunkt von der α -Verbindung.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das

Phenylhydrazid der Rhamnonsäure

dargestellt. Dasselbe ist dem Derivat der α -Rhamnohexonsäure sehr ähnlich. Es löst sich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol und krystallisirt in farblosen Blättchen, welche beim raschen Erhitzen gegen 186 — 190° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse. Ber. für $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5$.

Procente: N. 10.37.

Gef. » » 10.64.

Verwandlung der β -Rhamnohexonsäure in die α -Verbindung.

Für den Versuch diente ein Präparat, welches durch das Cadmiumsalz von α -Säure sorgfältig befreit war.

Zwei Gramm des Syrups wurden mit der gleichen Menge Pyridin und 10 g Wasser 4 Stunden im Oelbade auf 150 — 155° erhitzt und dann die Lösung genau so behandelt wie bei der Darstellung der β -Rhamnohexonsäure, wobei die α -Säure als Cadmiumsalz zur Abscheidung kam: von letzterem wurden 0.5 g erhalten. Zur weiteren Identificirung der α -Säure wurde aus dem Salz durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen das sofort krystallisirende Lacton und daraus das Phenylhydrazid dargestellt. Letzteres schmolz ebenso wie eine Controlprobe beim raschen Erhitzen zwischen 210 und 215° unter Zersetzung. Dieser Versuch ist ein Beweis für die Stereoisomerie der beiden Säuren, er wird noch ergänzt durch die nachfolgende Beobachtung.

Reduction der β -Rhamnohexonsäure.

Wird das Lacton in kalter 10procentiger wässriger Lösung in der bekannten Weise durch Natriumamalgam und Schwefelsäure reducirt, so entsteht in reichlicher Menge der zugehörige Zucker. Zum genaueren Studium desselben genügte unser Material nicht, wir

haben uns deshalb darauf beschränkt, das Phenylsazon darzustellen. Dasselbe schmolz beim raschen Erhitzen gegen 200° unter Zersetzung und zeigte auch in den übrigen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem früher beschriebenen, aus α -Rhamnohexose entstehenden Rhamnohexosazon¹⁾. Dieses Resultat bestätigt die obige Voraussetzung, dass α - und β -Rhamnohexonsäure sich nur durch die verschiedene Anordnung von Hydroxyl und Wasserstoff an dem mit Carboxyl verbundenen asymmetrischen Kohlenstoffatom unterscheiden.

Bildung der *l*-Talochleimsäure aus β -Rhamnohexonsäure.

Obschon der Vorgang genau der Entstehung der Schleimsäure aus der α -Rhamnohexonsäure entspricht, so ist doch die Ausführung des Versuchs wegen der schwierigen Isolirung der Talochleimsäure ungleich mühsamer.

Als Material diente die aus dem Cadmiumsalz bereitete rohe β -Rhamnohexonsäure, nachdem zuvor die α -Verbindung möglichst vollständig als Cadmiumsalz entfernt war.

25 g des Syrups wurden mit der doppelten Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2, auf $45-50^{\circ}$ erhitzt. Nach etwa 10 Minuten trat eine lebhafte Reaction ein, welche durch Kühlen gemässigt wurde. Als dieselbe vorüber war, wurde die Flüssigkeit noch 28 Stunden auf 50° gehalten. Die Lösung war dann schwach gelb und klar, da Schleimsäure nicht abgeschieden war. Sie wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und im Vacuum bei $40-50^{\circ}$ eingedampft. Zur völligen Entfernung der Salpetersäure wurde der Rückstand noch mehrmals in Wasser gelöst und wieder im Vacuum bis zum Syrup verdampft. Für die Isolirung der Talochleimsäure diente dann das Calciumsalz. Der rohe Syrup wurde in 500 ccm Wasser gelöst und mit überschüssigem reinem Calciumcarbonat 15 Minuten lang gekocht, wobei die Flüssigkeit sich stark roth färbte. Man fügte deshalb zum Schluss etwas Thierkohle hinzu, bis sie schwach gelb geworden war und verdampfte das Filtrat im Vacuum bei 50° auf 250 ccm. Nach 12stündigem Stehen betrug die Menge des auskrystallisirten Calciumsalzes 3 g. Die Mutterlauge, welche schwach sauer geworden war, wurde im Vacuum ungefähr auf die Hälfte eingedampft und dann mit der dreifachen Menge absolutem Alkohol gefällt. Dabei bleiben die Kalksalze in Lösung, welche die Krystallisation des Talochleimsäuren Kalks verhindern. Letzterer wurde filtrirt und in ungefähr 150 ccm siedendem Wasser gelöst, wobei er anfangs schmilzt. Beim Erkalten schieden sich 2.5 g Calciumsalz aus. Einen kleinen Rest desselben Salzes kann man noch aus der vereinigten Mutterlauge gewinnen, indem man den Alkohol zuerst wegkocht, dann mit Bleiacetat

¹⁾ Diese Berichte 23, 3105.

fällt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und schliesslich durch Kochen mit Calciumcarbonat wieder das Kalksalz herstellt. Die gesammte Ausbeute betrug 6.2 g, d. i. 25 pCt. der angewandten syrupösen β -Rhamnohexonsäure. Zur Reinigung des rohen Salzes, welches eine kleine Menge von Schleimsäure enthält, diente dasselbe Verfahren, welches bei der *d*-Talosc Schleimsäure benutzt wurde.¹⁾ Das so gewonnene farblose Präparat gab nach dem Trocknen bei 105° folgende Werthe, welche leidlich zu der Formel $C_6H_8O_5Ca$ stimmen.

Analyse: Ber. Procente: Ca 16.1, C 29.0, H 3.2,
 Gef. » » 16.0, » 28.6, 28.5, 28.9, » 3.6, 3.45, —

Aus dem Kalksalz wurde in der üblichen Weise durch Zerlegung mit Oxalsäure die freie *l*-Talosc Schleimsäure bereitet. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung blieb ein Syrup, welcher beim längeren Stehen theilweise erstarrte. Derselbe wurde mit kaltem Aceton ausgelaut und der feste Rückstand mit sehr viel Aceton ausgekocht. Aus der stark concentrirten Lösung schied sich beim Erkalten die reine Säure in kleinen farblosen Krystallen ab. Die erste Aceton-Mutterlauge hinterlässt, wenn sie mit Wasser verdünnt und abgedampft wird, einen Syrup, welcher jedesmal beim längeren Stehen die krystallisirte Säure ausscheidet und dieses Schauspiel wiederholt sich bei gleicher Behandlung der Mutterlauge. Die Erscheinung erklärt sich durch die Bildung einer Lactonsäure, welche syrupförmig und in Aceton leicht löslich ist, aber beim Abdampfen mit Wasser theilweise in die zweibasische Säure zurückgeht. Die Bildung dieser Lactonsäure erschwert die Darstellung der reinen *l*-Talosc Schleimsäure ausserordentlich und die uns schliesslich zu Gebote stehende Menge war so gering, dass wir auf die Analyse verzichteten und uns auf den Vergleich mit der *d*-Verbindung beschränken mussten. In Bezug auf Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit können wir das früher bei der *d*-Verbindung Gesagte hier wörtlich wiederholen. Degegen ist das optische Verhalten selbstverständlich umgekehrt. Die quantitative Bestimmung konnte leider auch wegen Materialmangel nur approximativ ausgeführt werden.

Eine wässrige Lösung, welche 1.84 pCt. Säure enthielt und das spec. Gew. 1.009 hatte, drehte bei 20° im Eindecimeterrohr 0.63° nach links. Das würde der specifischen Drehung $[\alpha]_D^{20} = -33.9^\circ$ entsprechen. Für die *d*-Verbindung wurde früher ebenfalls als Annäherungswerth $[\alpha]_D = +29.4^\circ$ gefunden.

Die Differenz zwischen beiden Zahlen liegt unter den angegebenen Bedingungen innerhalb der Beobachtungsfehler.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3625.

Der genaue Werth für die beiden Formen der Taloschleimsäure ist also noch mit grösseren Mengen von Material festzustellen.

Zur Erkennung der *d*-Taloschleimsäure wurde früher die Isolirung in Form des Kalksalzes und die optische Untersuchung seiner salzsauren Lösung empfohlen.

Dieselbe dreht stark nach rechts, verliert aber beim Stehen und noch rascher beim Kochen in Folge von Lactonbildung das Drehungsvermögen zum grössten Theil.

Analog verhält sich die *l*-Verbindung, wie folgender Versuch zeigt. Eine Lösung von 0.5976 g Kalksalz in 3.8 com Salzsäure, welche aus 5 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure vom specifischem Gewicht 1.19 hergestellt war, drehte unmittelbar nach der Auflösung im Eindeximeterrohr 4.35° nach links. Nach anderthalb Stunden war die Drehung auf 2.43° zurückgegangen und als jetzt die Flüssigkeit fünf Minuten im Wasserbade erwärmt wurde, verminderte sie sich auf 0.2° nach links.

Als dann die Lösung 30 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stand, stieg die Drehung wieder auf 1.0° nach links. Diese Zahlen sind nicht genau die gleichen wie bei dem früheren Versuch, wohl aber die Art und Reihenfolge der Aenderungen.

Schliesslich haben wir noch das Phenylhydrazid der *l*-Taloschleimsäure dargestellt. Dasselbe scheidet sich sehr bald in glänzenden, schwach gelben Blättchen ab, wenn die nicht zu verdünnte, etwa 10procentige wässrige Lösung der Säure mit essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt wird. Es ist dem Derivat der *d*-Taloschleimsäure zum Verwechseln ähnlich. Wie jenes schmilzt es beim raschen Erhitzen gegen 185° unter Zersetzung und löst sich zum Unterschied von dem Hydrazid der Schleimsäure so leicht in heissem Wasser, dass es wohl daraus umkrystallisirt werden kann.

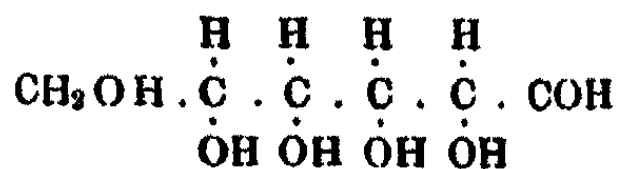
Verwandlung der *l*-Taloschleimsäure in Schleimsäure.

Auch diese Reaction erfolgt unter denselben Bedingungen wie bei der *d*-Verbindung.¹⁾ Die entstandene Schleimsäure wurde völlig rein gewonnen und durch sorgfältigen Vergleich mit dem gewöhnlichen Präparate identificirt. Die Ausbeute war annähernd eben so gross, wie beim analogen Versuch der *d*-Reihe.

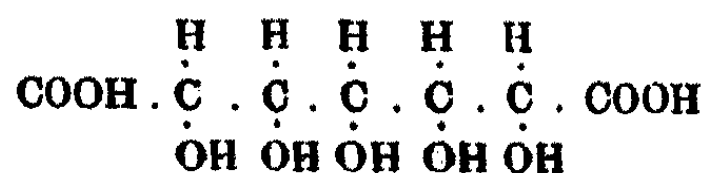
Die oben angenommene Configuration der *d*-Galactose erhält durch folgende Beobachtungen, welche von der vorhergehenden Betrachtung ganz unabhängig sind, eine neue kräftige Stütze. Bei der Anlagerung von Cyanwasserstoff an den Zucker entsteht neben der von Kiliani beschriebenen Carbonsäure (*diese Berichte* 21, 915) eine stereoisomere Verbindung, und daraus wird durch Oxydation eine

¹⁾ Diese Berichte 24, 3628.

neue Pentoxypimelinsäure gewonnen. Letztere ist nun ebenso wie das von Kiliani erhaltene Isomere (*diese Berichte* 22, 521) optisch activ. Das wäre nicht möglich, wenn die *d*-Galactose die Formel



oder deren Spiegelbild hätte, denn dann müsste eine der beiden Pentoxypimelinsäuren mit der Formel



optisch inactiv sein.

Die Versuche, welche Herr V. Hänisch auf meine Veranlassung ausführte, werden später ausführlich mitgetheilt.

E. Fischer.

71. Emil Fischer und Arthur W. Crossley: Oxydation der Zuckersäure und Schleimsäure mit Kaliumpermanganat.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 5. Februar.)

Die zuerst von Liebig bei der Oxydation des Milchsuckers mit verdünnter Salpetersäure beobachtete Bildung von Weinsäure findet bekanntlich auch bei der Zuckersäure statt.

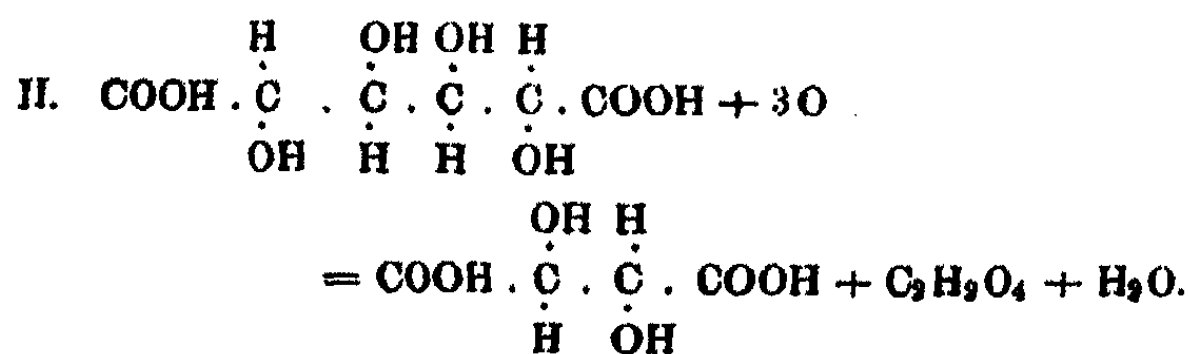
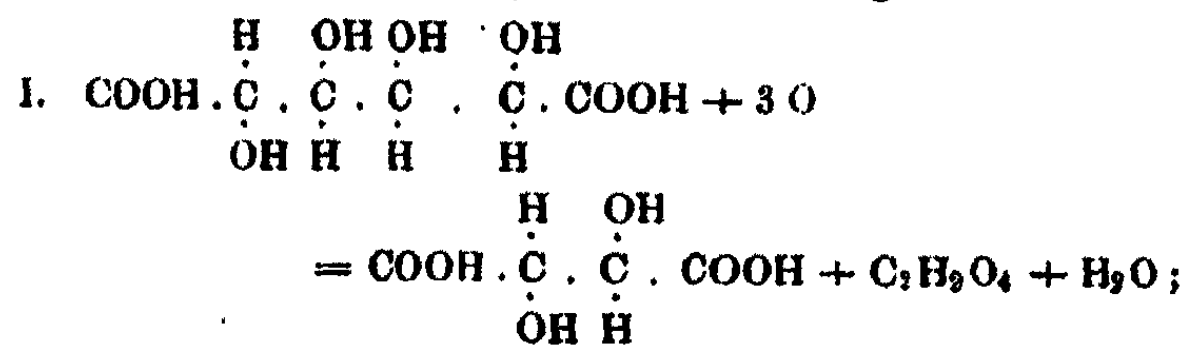
Unter denselben Bedingungen entsteht aus der Schleimsäure nach den Angaben von Carlet¹⁾ und von Hornemann²⁾ die Traubensäure. Den letzten Versuch, welcher uns für die geometrische Betrachtung der Dulcitgruppe wichtig schien, haben wir wiederholt und gefunden, dass derselbe recht ungenügende Resultate liefert. Die reine Schleimsäure ist in Salpetersäure von verschiedener Concentration, selbst beim Kochen ausserordentlich schwer löslich und wird deshalb so langsam angegriffen, dass es unmöglich ist, auf diese Weise irgend wie erhebliche Mengen von Traubensäure zu gewinnen.

Wir haben deshalb eine bessere Oxydationsmethode gesucht und in der Anwendung des Permanganats gefunden.

Dasselbe wirkt in der gleichen Art auf die Zucker- und Schleimsäure und erzeugt daraus Rechts-Weinsäure beziehungsweise Traubensäure. Gleichzeitig entsteht in überwiegender Menge Oxalsäure.

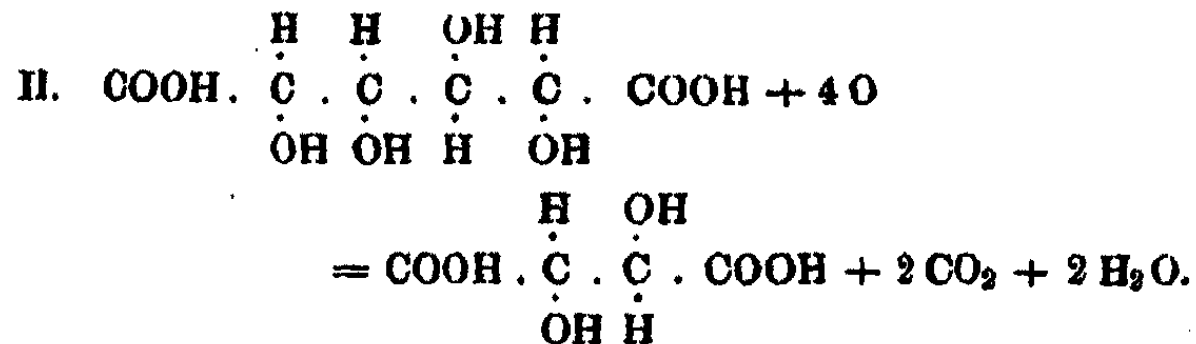
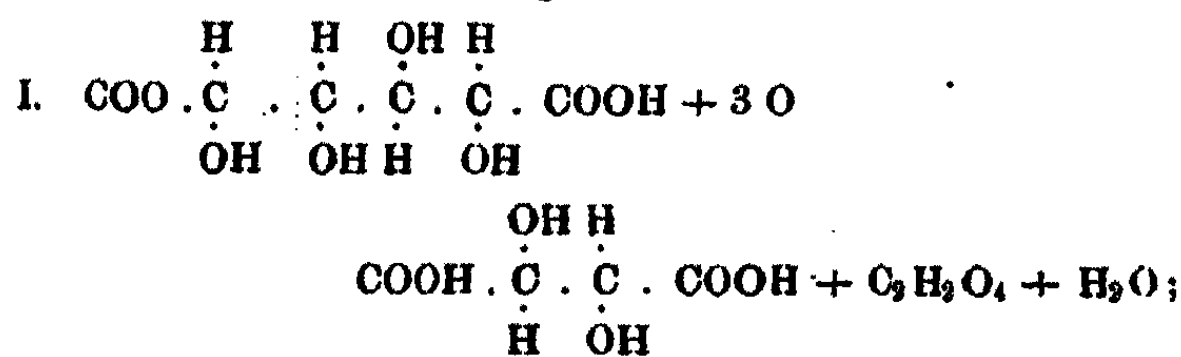
¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1861, 367. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 89, 305.

Dieses Resultat steht mit der in der vorigen Mittheilung abgeleiteten Configuration der Schleimsäure im Einklang. Schematisch kann man sich den Vorgang folgendermassen darlegen.



Da die Wahrscheinlichkeit für beide Reactionen gleich gross ist, so resultirt Traubensäure.

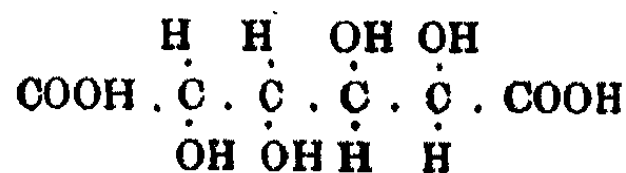
Für die entsprechende Spaltung der Zuckersäure lässt die Configurationsformel ebenfalls zwei Möglichkeiten:



Von den beiden Vorgängen, welche schon structarchemisch verschieden sind, findet thatsächlich nur einer statt, da ausschliesslich Rechts-Weinsäure entsteht.

Für das Schema I. spricht die Analogie mit der Schleimsäure. Aber sicher lässt sich die Frage erst entscheiden, wenn die Configuration der Rechts-Weinsäure, bezogen auf die von E. Fischer fixirte Configuration des Traubenzuckers, noch auf anderem Wege ermittelt

ist. Wir hatten gehofft, diese Frage durch Oxydation der *d*-Mannozuckersäure



entscheiden zu können, weil hier nur eine active Weinsäure entstehen kann.

Aber leider war die Ausbeute an derselben sowohl bei Anwendung von Permanganat wie von Salpetersäure so gering, dass wir dem Versuch keine Beweiskraft mehr zuschreiben konnten und ihn deshalb aufgegeben haben.

Oxydation der Zuckersäure.

Für den Versuch diente das reine saure Kalisalz. 25 g desselben wurden in 300 g Wasser, welche 17.5 g Kaliumhydroxid enthielten, gelöst und das Gemisch auf 0° abgekühlt. Dazu wurde eine Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in 1350 Theilen Wasser von derselben Temperatur in kleinen Portionen im Laufe von 1 Stunde zugefügt.

Die Reduction des Permanganats findet rasch statt und die Lösung ist zum Schluss dunkelbraun gefärbt. Bleibt sie längere Zeit stehen, so fällt der Braunstein aus. Sehr rasch erfolgt die Abscheidung desselben beim Erwärmen auf dem Wasserbade.

Die filtrirte Lösung wurde zur Entfernung der Oxalsäure mit Essigsäure angesäuert und in der Siedehitze mit überschüssigem Calciumacetat versetzt. Die Menge des abgeschiedenen Oxalats betrug 12 g.

Die heiss filtrirte Mutterlauge gab auf Zusatz von Bleiacetat einen reichlichen Niederschlag, welcher nach dem Erkalten filtrirt und in warmem Wasser suspendirt durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die Mutterlauge enthielt neben etwas unveränderter Zuckersäure die durch die Reaction entstandene Weinsäure.

Um Letztere zu isoliren, wurde die Lösung stark concentrirt, dann zur Hälfte mit Kaliumcarbonat neutralisirt und mit der zweiten Hälfte vermischt. Nach kurzer Zeit begann die Krystallisation des Weinstein.

In der Mutterlauge ist das leichter lösliche zuckersaure Kali enthalten, welches bei weiterer Concentration sich abscheidet. Zurückgewonnen wurden von demselben 15 pCt. der angewandten Menge.

Die Ausbeute an Weinstein betrug 5 pCt. des angewandten zuckersauren Kalis. Zur Reinigung des Salzes genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Für die Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_4H_5O_6K$.

Procente: K 20.74.

Gef. » » 20.68, 20.63.

Für die weitere Identificirung des Präparats wurde dasselbe in der zehnfachen Menge normaler Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit optisch geprüft. Dieselbe drehte im 1 dm-Rohr 1.2° nach rechts. Eine Controlprobe mit reinem Weinstein gab ganz den gleichen Werth.

Oxydation der Schleimsäure.

Die Säure wird von dem Oxydationsmittel langsamer angegriffen, als die isomere Verbindung und verbraucht noch grössere Mengen desselben. Da ferner ihr Kalisalz in kaltem Wasser schwer löslich ist, so muss die Operation in grösserer Verdünnung ausgeführt werden.

20 g Schleimsäure werden in 400 ccm Wasser von 0° suspendirt und hierzu 50 ccm Kalilauge, welche 17.5 g Kaliumhydroxid enthalten, zugefügt. Dabei erfolgt klare Lösung.

Um die nach kurzer Zeit eintretende Krystallisation des Kalisalzes zu verhindern, giesst man sofort eine grössere Menge von kalter Permanganatlösung, welche 40 g des letzteren in 1800 ccm Wasser enthält, hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich bald grün und nach 10—15 Minuten braun. Man fährt mit dem Zusatze des Permanganats fort, so dass die Operation in $1\frac{1}{2}$ Stunden beendet ist. Wenn die Hälfte der Oxydationsflüssigkeit verbraucht ist, werden noch weitere 12 ccm der obigen Kalilauge zugegeben, um die Flüssigkeit dauernd alkalisch zu halten. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird die Flüssigkeit zur Abscheidung des Braunsteins auf dem Wasserbade erwärmt und heiss filtrirt.

Die heisse Lösung wurde zunächst mit Salzsäure angesäuert, dann mit Calciumchlorid und überschüssigem Ammoniak versetzt und von dem gefällten Oxalat, dessen Menge 5 g betrug, siedend heiss filtrirt.

Die Mutterlauge schied beim Erkalten traubensauren und wenig schleimsauren Kalk in Krystallen ab. Dieselben wurden nach 12 Stunden filtrirt und mit einer Lösung von überschüssigem Kaliumcarbonat zur Zerlegung der Kalksalze eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Das Filtrat schied beim Abdampfen eine kleine Menge des schwerlöslichen, schleimsauren Kalis ab und die Mutterlauge gab nach der Uebersättigung mit Essigsäure in der Kälte bald eine reichliche Krystallisation des sauren traubensauren Kalis.

Die Menge desselben betrug durchschnittlich 8 pCt. der angewandten Schleimsäure. Für die Analyse wurde das Salz aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_4H_5O_6K$.

Procente: K 20.74.

Gef. 20.44.

Für die optische Probe wurde wieder das Salz in der zehnfachen Menge Normal-Salzsäure gelöst. Die Flüssigkeit war ganz inactiv.

72. Hugo Schiff und A. Ostrogovich: Harnstoffderivate des Paraphenylendiamins.

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will).

Lässt man äquimoleculare Mengen von Tolidindichlorhydrat und Natriumacetat in mässig concentrirter wässriger Lösung einige Stunden kochen, dann entsteht als einziges Product Tolidinmonochlorhydrat, aber es bildet sich kein Acetyltolidin.

Anders verhalten sich die Dichlorhydrate der von einem einzigen Benzenkern sich ableitenden Diamine. Das Dichlorhydrat des *p*-Phenylendiamins, in nahezu concentrirter wässriger Lösung mit einem Molekül Natriumacetat 4—5 Stunden gekocht, giebt beim Erkalten der Lösung einen Krystallbrei von salzsaurem Monoacetyl-*p*-phenyldiamin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \cdot C_2H_3O \\ NH_2 \cdot HCl \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$.

Lässt man auf dieses Chlorhydrat in kochender wässriger Lösung ein zweites Molekül Natriumacetat einwirken, dann ist die Art der Einwirkung nicht mehr dieselbe. Es wird hierdurch nur die Salzsäure eliminirt und die freie Acetylbase abgeschieden, aber durchaus keine Diacetylbase gebildet.

Acetylphenyldiamin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \cdot C_2H_3O \\ NH_2 \end{smallmatrix}$, wird aus obigem Chlorhydrat durch Zusammenreiben mit Natriumcarbonat und wenig Wasser abgeschieden. Durch Kohle entfärbt, krystallisirt die Acetylbase in bei 162° schmelzenden Nadeln; sie ist identisch mit der bei 161° schmelzenden Verbindung, welche Nietzki durch Redaction von *p*-Nitroacetanilid erhalten hatte.

Acetamidophenylurethan, $C_2H_5O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

Versetzt man zwei Moleküle des obigen Acetylphenyldiamins, in wasserfreiem Aether suspendirt, mit einem Molekül Chlorkohlensäureäther und schüttelt öfters um, dann schwillt das Ganze nach einigen Stunden zu einer krystallinischen Masse auf, von welcher man den Aether abdestillirt. Die trockne Masse giebt an Wasser salzsaures Acetylphenyldiamin ab, während der in Wasser fast unlösliche Antheil aus dem genannten Urethan besteht. Aus Alkohol

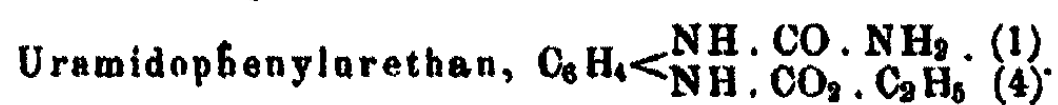
krystallisirt die Verbindung in kleinen harten Prismen, welche, durch Kohle entfärbt, bei 202.5° schmelzen.

Das Urethan löst sich in mässig concentrirter kochender Salzsäure. Lässt man nach einstündigem Kochen erkalten, so geseht die Lösung zu Nadeln von salzsaurem Amidophenylurethan,



Dieses Chlorhydrat entsteht auch, aber nur in kleiner Menge, wenn Chlorkohlensäureäther direct auf *p*-Phenylendiamin einwirkt. Das Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser und in Weingeist; es färbt sich gegen 190° und schmilzt unter Zersetzung bei 242—244°.

Das daraus durch concentrirte Lösung von Natriumcarbonat abgeschiedene Amidophenylurethan krystallisirt in langen farblosen, bei 72—73° schmelzenden Nadeln, identisch mit der von Hager und von Bender durch Reduction des entsprechenden Nitrourethans erhaltenen Verbindung.



Salzsaures Amidophenylurethan wird in abgekühlter, ziemlich concentrirter wässriger Lösung mit der Lösung des halben Gewichts Kaliumcyanat versetzt. Die Lösung quillt zu einer fast gelatinösen Masse auf, welche nach einiger Zeit zertheilt und mit wenig kaltem Wasser ausgezogen wird, worin sie nur wenig löslich ist. Leicht löst sie sich in Alkohol und giebt bei langsamem Verdunsten desselben farblose Prismen, welche bei 197—198° schmelzen. In Aether ist die Verbindung nicht löslich.

Di-(Acetylamidophenyl)-harnstoff,



Wird Acetylphenylendiamin mit einer äquivalenten Menge von Harnstoff geschmolzen, dann bleibt der Acetamidantheil der Base unangegriffen und die beiden Amidgruppen des Harnstoffs wirken auf die Amingruppen von 2 Molekülen Base unter Ammoniakentwicklung ein. Die Masse war bei 120° völlig geschmolzen. Es wurde allmählich auf 150° erhitzt, wobei der grösste Theil des Ammoniaks entwich und die Masse anfang. dickflüssig zu werden. Die erkaltete Schmelze wurde mit sehr verdünnter heisser Salzsäure ausgezogen, wobei die Verbindung als farblose krystallinische Substanz hinterblieb. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie fast unlöslich. Im Quecksilberbad schmilzt sie bei 334°, corrigirt bei 344°.

Verdunstet man die von der Bereitung dieser Verbindung herührende schwach salzsaure Lösung und versetzt sie dann mit Natriumcarbonat, so erfolgt Ausscheidung einer krystallinischen Masse. Frac-

tionirte Krystallisation und Behandlung mit Salzsäure führen zu einem in der Säure löslichen, bei 160° schmelzenden Antheil, welcher aus unangegriffenem Acetylphenylendiamin besteht, während eine in Alkohol weit schwerer lösliche, in verdünnter Salzsäure unlösliche, sich zuerst abscheidende, gegen 350° schmelzende kleinere Menge sich als Acetylamidophenylharnstoff auswies, eine Verbindung, welche viel leichter in folgender Weise erhalten werden kann.

p-Amidophenylharnstoff.

Drei Theile salzsaures Acetylphenylendiamin werden in kalter wässriger Lösung mit der wässrigen Lösung von 2 Theilen Kaliumcyanat versetzt und die gemischte Lösung nach einer Stunde, zuerst in gelinder Wärme, dann in der Luftleere über Schwefelsäure concentrirt. Es krystallisiren dann lange dünne Prismen von:



Die Verbindung ist in Wasser und in Alkohol ziemlich, in Aether oder Benzin nicht löslich. Die durch Thierkohle entfärbte Verbindung schmilzt im Quecksilberbad bei 342°, corrigirt bei 354°.

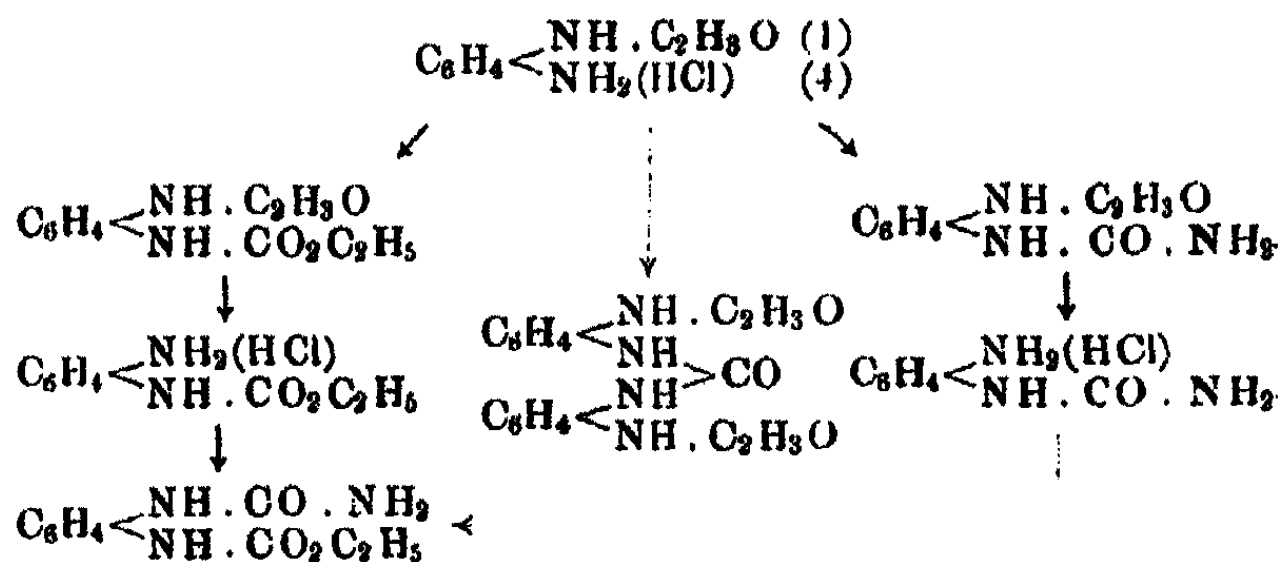
Bei halbstündigem Kochen mit Salzsäure wird der Acetylantheil verseift und man erhält



welcher sich beim Erkalten in Blättchen ausscheidet, die sich leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol lösen und sich beim Erhitzen ohne Schmelzung zersetzen. Durch concentrirte Lösung von Natriumcarbonat wird aus dem Chlorhydrat der *p*-Amidophenylharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, als stark gefärbte Masse gefällt. Man reinigt ihn zunächst aus kochendem Benzol und krystallisirt ihn dann aus Aether um. Er bildet farblose Blättchen, welche sich an der Luft alsbald wieder färben und bei 129—130° corr. schmelzen. In Wasser und in Alkohol ist diese Verbindung sehr löslich.

Wird Acetylamidophenylharnstoff durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf das neutrale Sulfat des Acetylphenylendiamins dargestellt, dann wird nur ein Theil desselben in diesen Harnstoff übergeführt, während aus der Mutterlauge desselben, bei weiterer Concentration, das Bisulfat der Acetylbase $\text{SO}_4\text{H}_2(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ sich als zuerst gelatinöse Masse ausscheidet. Wird dieselbe in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung mit wenig Aether versetzt, dann krystallisirt das Bisulfat in kleinen farblosen Nadeln, welche sich an der Luft alsbald färben und unter Zersetzung gegen 285° schmelzen.

Aus nachstehender Tabelle ergibt sich der Zusammenhang zwischen den in vorstehender Notiz kurz beschriebenen Verbindungen:



Florenz. Universitätslaboratorium.

73. Woldemar Feldt: Ueber Verbindungen des Hydroxylamins mit einigen Metallsalzen.

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von Metallsalzadditionsproducten des Hydroxylamins sind ausser einer von Lossen und Alexander¹⁾ beschriebenen Platinverbindung der Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3\text{O}$ nur einige durch Crismer²⁾

hergestellte Körper der allgemeinen Formel $\overset{\text{II}}{\text{RCl}_2} \cdot 2 \text{NH}_3\text{O}$ bekannt, in welcher letzterer R Zink, Cadmium oder Baryum sein kann. Dieselben wurden erhalten durch Einwirkung der Metalle oder Metallcarbonate auf Hydroxylaminchlorid oder auch durch Behandeln der Metallchloride mit freiem Hydroxylamin. Entsprechende Verbindungen mit Kobalt zu gewinnen gelang Crismer nicht, es bildeten sich lediglich Gemenge³⁾. — In Anbetracht nun der gerade bei Kobalt hervortretenden Neigung, mit Ammoniak zahlreiche scharf unterschiedene Reihen von Additionsproducten zu liefern, erschienen weitere Versuche in dieser Richtung wünschenswerth, insbesondere war es von Interesse festzustellen, ob sich mit Hydroxylamin auch Verbindungen erhalten lassen, die den höher oxydirten Kobaltammoniak, den »Kobaltiaksalzen« entsprechen. In der That ist dies möglich,

¹⁾ Ann. d. Chem. 160, 242; 246, 239.

²⁾ Bull. soc. chim. [3], 8, 114.

³⁾ Nach Beendigung der oben beschriebenen, im vorigen Sommer abgeschlossenen Versuche haben Goldschmidt und Syngros (Ztschr. anorgan. Chem. 5, 129, 1893) noch ähnliche Körper, und zwar, $\text{ZnCO}_3 \cdot 2 \text{NH}_3\text{O}$, $4 \text{MnCO}_3 \cdot 3 \text{NH}_3\text{O} + 2 \text{aq}$ und zwei basische Nickelverbindungen isoliren können.

wie die im Folgenden beschriebenen Versuche, die dann auch noch auf Mangan-, Kupfer- und Quecksilberverbindungen ausgedehnt wurden, zeigen.

Bei denselben gelangte das freie Hydroxylamin in wässriger und alkoholischer Lösung zur Verwendung. Die erstere erhielt man durch Versetzen von Hydroxylaminsulfat mit Barytlauge, die andere durch Umsetzen ganz concentrirter wässriger Lösung des Chlorids mit alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat und Entfernen des gebildeten Natriumchlorids bis auf geringfügige Spuren durch längeres Abkühlen in einer Kältemischung. — Die analytische Bestimmung des Hydroxylamins in den fraglichen Verbindungen aus dem Stickstoffgehalt lässt sich, wie besondere Versuche zeigten, nach Kjeldahl's Methode nicht exact ausführen; die Bestimmung nach Dumas wird wohl genau, jedoch bleibt der Zweifel, ob der gefundene Stickstoff vollständig dem Hydroxylamin oder zum Theil etwa secundär gebildetem Ammoniak entstammt; es wurde demnach zu einer dem Hydroxylamin eigenthümlichen Reaction gegriffen, der seiner Zeit von Meyerin¹⁾ angegeben, nach der Formel



verlaufenden Reduction der Fehling'schen Lösung.

Eine Anzahl mit reinem aus Methylalkohol umkrystallisirten Hydrochlorid angestellter Versuche, bei denen, wie auch später, das gebildete Cu_2O als Metall gewogen wurde, bestätigte den genügend glatten Verlauf der Reaction:

Analyse: Ber. für NH_3OHCl .

Procente: NH_3O 47.25.

Gef. " " 47.41, 47.06, 48.07, 47.56.

Das Vorhandensein von Kobalt in der alkalischen Flüssigkeit vermehrt den Niederschlag nicht, da dieses in Gegenwart von Weinsäure nicht fällt; eine Controlle der gefundenen Werthe nach Dumas' Methode wurde häufiger vorgenommen. — Das Kobalt führte man behufs seiner Bestimmung in Metall über, theils auf elektrolytischem Wege, theils durch Glühen im Wasserstoffstrom.



Bringt man zu einer auf dem Wasserbade erhitzten weingeistigen Lösung von 1 Molekül Kobaltchlorür, die sich in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben befindet, 4 Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat und setzt unter stetem Hindurchleiten von Wasserstoff einige Centimeter alkoholisches Hydroxylamin hinzu, so fällt nach einiger Zeit der Körper obiger Zusammensetzung aus. Durch erneuten Zusatz von Hydroxylamin bilden sich neue Mengen und schliesslich gelingt

¹⁾ Diese Berichte 10, 1940.

es, das ganze Kobalt in diese Verbindung überzuführen. Bei Zutritt von Luft bildet sich ein braunes, nicht wieder zu entfernendes Nebenproduct. — Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether stellt der Körper rosa Krystallnadeln dar, die sich in einem verschlossenen Gefäss Monate lang unzersetzt halten; an der Luft, besonders im directen Sonnenlicht, färbt sich die Verbindung dunkel unter Auftreten von salpetriger Säure, beim Erhitzen verpufft die Substanz unter Bildung von Chlorammonium- und Ammoniakdämpfen.

Salze von drei verschiedenen Darstellungen ergaben:

		Gefunden		Berechnet
NH ₃ O	33.52	33.35	33.62	33.76 pCt.
Co	29.51	28.96	29.76	30.02 »
Cl	35.67	36.23	35.93	36.22 »



Die Bildung dieser Verbindung erfolgt in ähnlicher Weise wie die der oben beschriebenen, nur ist man wegen der Unlöslichkeit der Sulfate beider Componenten in Alkohol zum Arbeiten in wässriger Lösung genöthigt. Der erhaltene Körper gleicht äusserlich dem aus dem Chlorid dargestellten; er ist in kaltem Wasser unlöslich, heisses Wasser löst ihn, jedoch bald tritt in der Lösung Oxydation und Ausscheidung eines braunen Zersetzungsproductes ein. Im Allgemeinen ist das Salz beständiger als das Chlorid und lässt sich ohne Veränderung längere Zeit an der Luft aufbewahren.

Zwei verschiedene Darstellungen lieferten die Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
Co	25.86	26.41	26.25 pCt.
SO ₄	43.27	43.61	42.93 »
NH ₃ O	13.93	15.21	14.76 »
H ₂ O	28.36	28.40	28.15 »
(direct durch Verbrennen mit CuO)			(incl. H ₂ O aus dem NH ₃ O)

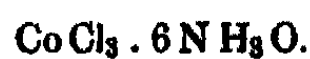


Versetzt man eine wässrige Lösung von Kobaltchlorür mit freiem Hydroxylamin, so entsteht ein rosafarbener, nach kurzer Zeit durch Sauerstoffaufnahme dunkelbraun werdender Niederschlag, der absondert und getrocknet, rasch der Zersetzung verfällt. Beständiger ist der aus alkoholischer Lösung erhaltene Körper, auch geht in diesem Lösungsmittel die Sauerstoffaufnahme und Bräunung langsamer vor sich, jedoch immerhin so rasch, dass eine Analyse des ursprünglich entstehenden Niederschlages unthunlich erscheint. Um zum Endpunkt der Oxydation zu gelangen, verfährt man am besten so, dass man die alkoholischen Lösungen von Kobaltchlorür und freiem Hydroxylamin zusammenbringt und in den in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag im geschlossenen Gefäss Sauerstoff unter $\frac{1}{4}$ Atm.

Druck einpresst. Die Dauer der Oxydation hängt ab von der Menge des Niederschlages; man kann sie als vollendet betrachten, wenn sich die braungraue Farbe desselben nicht mehr ändert. Der abgesogene, mit Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag hält sich in verschlossenem Gefäss unverändert, an feuchter Luft tritt allmählich Zersetzung ein.

Natur und Entstehungsart dieses Körpers lassen von vornherein Schwankungen in den analytischen Daten erwarten; die gefundenen, aus drei gesonderten Darstellungen stammenden Zahlen machen jedoch die oben gegebene Formel wahrscheinlich.

	Gefunden		Berechnet
	aus wässriger Lösung	aus weingeistiger Lösung	
Co	33.18	32.37 32.09	36.76 pCt.
Cl	18.01	23.23 21.38	22.18 »
NH ₃ O	31.76	34.11 33.85	31.03 »



Wird die eben beschriebene Substanz in durch eine Kältemischung stark abgekühltem Alkohol suspendirt und tropfenweise gekühlte alkoholische Salzsäure hinzugegeben, so entsteht eine dunkelgrüne Lösung, die bei mehrstündigem Verweilen in der Kältemischung einen gelben krystallinischen Niederschlag fallen lässt. Der letztere, mit Alkohol gewaschen und in schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst, liefert beim Verdunsten wohlausgebildete, gelbe bis broncefarbige, unter Umständen mehrere Millimeter grosse Krystalle. Concentrirte Salzsäure greift den Körper nicht an, concentrirte Schwefelsäure löst kalt ohne Zersetzung.

Krystalle aus drei Darstellungen lieferten die Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	16.88	16.22	16.47	
Co	16.88	16.22	16.47	16.23 pCt.
Cl	28.31	28.95	29.30	29.25 »
NH ₃ O	54.55	54.65	54.33	54.52 »

Der Körper entspricht, wie man sieht, in seiner Zusammensetzung dem Luteocobaltchloridammoniak; leider gelingt es nur in einer im Verhältniss zu der angewendeten Substanz sehr geringen Menge denselben zu erhalten. — Hr. Dr. Fock hatte die Freundlichkeit, die Krystalle einer krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen; das Ergebniss derselben ist Folgendes:

»Krystallesystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.9358 : 1 : ? , \beta = 84^\circ 7'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $c = \{001\} 0P$ und $m = \{110\} \infty P$.

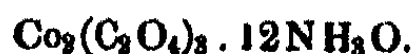
Die Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis 2 mm lang und $\frac{3}{4}$ mm dick. Ausser der Basis c konnten Endflächen

nicht aufgefunden werden, so dass die Bestimmung der Constanten unvollständig bleibt.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (110) = 85^{\circ} 54'$	—	—
$m : c = (110) : (001) = 85^{\circ} 42'$	—	—
$a : c = (100) : (001) = 84^{\circ} 10'$	84^{\circ} 7'	

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis c.c.

Obwohl Silbernitrat aus der wässrigen Lösung der Substanz das ganze Chlor sofort ausfällt, lässt sich aus dem Filtrat das Nitrat der Verbindung nicht gewinnen; glatt hingegen setzt sich der Körper um mit Ammoniumoxalat.

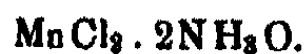


Die Verbindung stellt gelbe, mikroskopische, beim Mischen der betreffenden Lösungen sofort ausfallende Nadeln dar.

Analyse: Ber. Procente: Co 15.23, NH_3O 50.97.

Gef. „ „ 15.60, „ 50.08.

Versuche, zu anderen, den Kobaltaminen entsprechenden Verbindungen durch Lösen von Kobalthydroxyd in Mischungen von freiem und salzsaurem Hydroxylamin zu gelangen, ergaben ein negatives Resultat; die Auflösung erfolgt zwar, jedoch unter Reduction des Kobaltoxyds bildet sich stets das Eingangs beschriebene Salz $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3\text{O}$.



Versetzt man eine erhitzte wässrige Lösung von 4 Molekülen Manganchlorür und 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat allmählich mit etwas weniger als der berechneten Menge alkoholischen Hydroxylamins, so bleibt die heisse Lösung zuerst klar. Beim Erkalten erfolgt eine durch Zusatz von Alkohol zu beschleunigende Ausscheidung obiger Verbindung. In lufttrockenem Zustand hält der Körper wechselnde Mengen Wasser; bei 120° geht dieses weg und die Zusammensetzung wird constant.

	Gefunden						Berechnet
	lufttrocken		bei 120°				
	Atomverh.		Atomverh.		getrocknet		
Mn	22.62	0.4	27.69	0.5	28.95	29.14	28.62 pCt
Cl	31.18	0.8	36.32	1.0	36.96	36.93	36.95 „
NH ₃ O	28.37	0.8	33.09	1.0	34.63	34.10	34.43 „
H ₂ O	17.83		3.00				

Die Substanz ist sehr beständig; erst beim Erhitzen auf 150 bis 160° tritt plötzliche Zersetzung ein.



Den Körper erhält man auf analoge Weise wie die oben beschriebene entsprechende Kobaltverbindung als weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Zwei Darstellungen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
Mn	25.23	24.53	24.97 pCt.
SO ₄	43.96	44.58	43.67 „
NH ₃ O	16.78	15.62	15.02 „
H ₂ O	29.25	28.93	28.65 „
(incl. H ₂ O aus NH ₃ O)			

Es zeigt sich hier das eigenthümliche Verhalten, dass bei Kobalt wie bei Mangan die Chloride in alkoholischer Lösung die Verbindungen $\text{RCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3\text{O}$ ergeben, die Sulfate hingegen, in wässriger Lösung, mit 2 Molekülen Wasser krystallisirende, nur 1 Molekül NH_3O haltende Körper der Formel $\text{RSO}_4 \cdot \text{NH}_3\text{O}$.

Versuche, Additionsproducte von Hydroxylamin mit

Kupfer- und Quecksilbersalzen

zu gewinnen, ergaben keine Resultate. Eine alkoholische Lösung von Kupferchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat liefert beim Erwärmen unter Bildung einer Chlorürverbindung eine farblose Flüssigkeit. Setzt man hierzu alkoholisches Hydroxylamin, so erfolgt bei Abkühlung eine Ausscheidung von violet gefärbten Krystallen, die jedoch nicht aus der Flüssigkeit herausgenommen werden können, ohne sich unter Bräunung theilweise zu zersetzen.

Die Substanz ist sehr lichtempfindlich; bringt man die trockene Krystallmasse kurze Zeit in das directe Sonnenlicht, so zeigt sich die interessante Erscheinung, dass unter Verpuffung und Feuererscheinung plötzlich Selbstzersetzung eintritt.

Analysen, die, um wenigstens das Atomverhältniss der Componenten zu ermitteln, mit der feuchten Substanz angestellt wurden, lieferten ganz schwankende Ergebnisse, es scheinen demnach Gemenge verschiedener Verbindungen zu entstehen.

Beim Behandeln von Quecksilberchlorid mit Hydroxylamin endlich tritt die reducirende Wirkung des letzteren und die leichte Reductionsfähigkeit der Quecksilberverbindungen störend auf: man erhält, besonders wenn man in heisser Lösung arbeitet und den Zusatz des freien Hydroxylamins in engen Grenzen hält, lediglich krystallinisches Quecksilberchlorür.

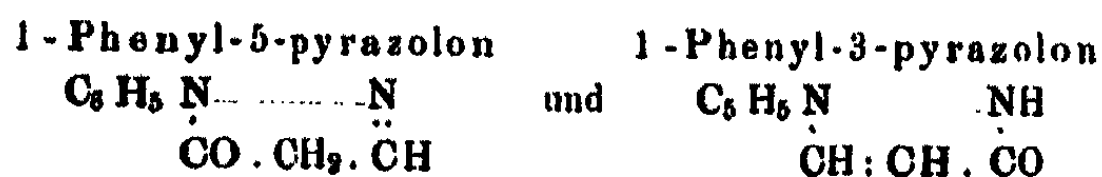
Berlin. II. chem. Institut der Universität.

74. Friedrich Stolz: Ueber 1-Phenylpyrazolon.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Um einer drohenden Verwirrung in dem Gebiete der Pyrazolone vorzubeugen, glaube ich folgende Auseinandersetzungen veröffentlichen zu sollen.

Wir unterscheiden nach der von Knorr eingeführten Nomenclatur:



Das 1-Phenyl-5-pyrazolon, Schmp. 118°, entsteht:

1. Aus Dicarboxylglutaconsäureester und Phenylhydrazin nach Ruhemann und Morell (Journ. chem. soc. 1892, 1, 791).

2. Aus 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol, welches Walker (Am. Chem. Journ. 15, 576) aus Oxalessigätherhydrazon durch Wasserabspaltung, darauf folgende Verseifung und Kohlensäureabspaltung hergestellt hat. Walker beschreibt es als Oel; ich erhielt es in Krystallen vom Schmp. 34—35°. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure unter Druck liefert es nach meiner Beobachtung 1-Phenyl-5-pyrazolon vom Schmp. 118°.

Dass das auf diesem Wege erhaltene Pyrazolon ein 5-Pyrazolon ist, kann nicht zweifelhaft sein, denn es entsteht ja aus dem Hydrazon:



Das 1-Phenyl-3-pyrazolon, Schmp. 153°, entsteht:

1. Aus 1-Phenylpyrazolin durch successive Behandlung mit Brom, alkoholischem Kali, conc. Salzsäure und Natriumamalgam (Fischer und Knoevenagel, Ann. d. Chem. 289, 194).

2. Aus 1-Phenyl-3-pyrazolidon, aus β-Jodpropionsäure und Phenylhydrazin nach Böhringer D. R.-P. 53834 hergestellt, durch Oxydation.

3. Aus β-Chlormilchsäureäther und Phenylhydrazin (Pfleger und Krauth, D. R.-P. 71253).

Dass nach den beiden letzten Bildungsweisen 3 Pyrazolone entstehen, war a priori wahrscheinlich, denn man durfte annehmen, dass β-Jodpropionsäure und β-Chlormilchsäure in derselben Weise mit Phenylhydrazin reagiren, wie β-Brombuttersäure, und von dieser hat ja Lederer¹⁾ nachgewiesen, dass sie in 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 45, 83.

zolidon und weiter in 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon und ein isomeres Antipyrin übergeführt werden kann.

Nach Fischer und Knövenagel wie nach Böhringer habe ich die Pyrazolone zum directen Vergleich hergestellt; ihre Identität ergibt sich aus ihrem gleichen Schmelzpunkt, der sich auch nicht ändert, wenn man die beiden Präparate mischt. Methylirt liefern sie beide das 1-Phenyl-2-methyl-3-pyrazolon vom Schmp. 119° (Böhringer findet 120°); es ist natürlich verschieden von dem 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon, Schmp. 117°, das ich aus dem 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureäther von Wislicenus¹⁾ durch Methylieren, Verseifen und folgende Abspaltung von Kohlensäure dargestellt habe (D. R.-P. 69883).

Wie lassen sich mit diesen festgestellten Beziehungen die neuesten Angaben von v. Rothenburg (diese Berichte 26, 2974) vereinigen?

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass in denselben Irrthümer enthalten sind.

Nach v. Rothenburg entsteht aus Acrylsäure und Phenylhydrazin ein Phenylpyrazolidon, das oxydirt ein Phenylpyrazolon vom Schmp. 154—155° liefert; diesem wird die Constitution eines 1-Phenyl-5-pyrazolons zugeschrieben und es wird identisch erklärt:

1. Mit dem Einwirkungsproduct von salzsaurem Phenylhydrazin auf Natriumformylessigäther.
2. Mit dem Phenylpyrazolon aus Chlormilchsäureester.
3. Mit dem Reactionsproduct von Phenylhydrazin und Propiolsäureäther.

Hierzu muss ich bemerken:

1. Dass 1-Phenyl-5-pyrazolon nicht den Schmp. 154—155° besitzt, dass dieser Schmelzpunkt vielmehr das Vorliegen von 1-Phenyl-3-pyrazolon wahrscheinlich und für mich gewiss macht.
2. Dass das auch von mir hergestellte Pyrazolonderivat aus Formylessigäther²⁾ weder 1-Phenyl-5-pyrazolon noch 1-Phenyl-3-pyrazolon, sondern eine Verbindung von unbekannter Constitution ist; in ihr scheint ein Ester vorzuliegen, denn sie wird leicht durch Alkalien oder Säuren verseift.

Aus seinem Phenylpyrazolon (Schmp. 154—155°) glaubt v. Rothenburg das 1-Phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon hergestellt zu haben. Dies ist indessen nicht wohl möglich, denn das Phenylpyrazolon vom Schmp. 153° reagirt nicht mit salpetriger Säure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 326.

²⁾ Uebrigens entsteht die Verbindung nicht mit salzsaurem Phenylhydrazin, wie v. Rothenburg citirt, sondern das mit essigsaurem Phenylhydrazin erhaltene Hydrazon des Formylessigäthers geht durch Kochen mit Toluol in das Pyrazolonderivat über.

Das 1-Phenyl-5-pyrazolon unterscheidet sich durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid (Bildung von Pyrazolblau), gegen salpetrige Säure (Bildung von Isonitrosopyrazolon), gegen Diazobenzol (Bildung von Benzolazophenylpyrazolon) charakteristisch von dem 1-Phenyl-3-pyrazolon, welches alle diese Reactionen nicht giebt.

Danach kann also auch 1-Phenylpyrazolon-4-azobenzol nicht aus dem Phenylpyrazolon vom Schmp. 154—155° entstanden sein und die betreffende Angabe von v. Rothenburg muss auf einem Irrthum beruhen.

Ich glaube folgende Erklärung für die nicht in Uebereinstimmung zu bringenden Angaben v. Rothenburg geben zu können. Wahrscheinlich entstehen bei der Umsetzung des Phenylhydrazins mit Acrylsäure beide Phenylpyrazolidone und durch Oxydation derselben beide Phenylpyrazolone; nur das 1-Phenyl-3-pyrazolon (Schmp. 153°) wurde isolirt und die Umsetzungen mit salpetriger Säure und Diazobenzol wurden mit einem Gemenge der Pyrazolone ausgeführt, dann ist die Bildung des Isonitroso- und Benzolazo-Phenylpyrazolons zu verstehen.

Dass Acrylsäure in zweierlei Weise mit Phenylhydrazin reagirt, wäre nicht auffallend, da ja nahe verwandte Verbindungen wie Crotonsäure und Zimmtsäure die Reactionsfähigkeit in beiden Richtungen zeigen: Zimmtsäure giebt 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon (Knorr, diese Berichte 20, 1107), Crotonsäure dagegen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon (Knorr und Duden, diese Berichte 25, 759). Ebenso giebt ja auch Acetylendicarbonsäure die 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure (Buchner, diese Berichte 22, 2929), Propiolsäure dagegen nach v. Rothenburg (diese Berichte 26, 2974) Phenylpyrazolon vom Schmp. 154—155°, also 1-Phenyl-3-pyrazolon.

Höchst a. M. Versuchslaboratorium der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

75. Giacomo Ciamician und P. Silber:

Ueber die Constitution des Cotoïns.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach Beendigung unserer Studien über die in der Paracotorinde vorkommenden krystallinischen Bestandtheile haben wir die Untersuchung der in der wahren Cotorinde enthaltenen Körper, die nach Jobst und Hesse aus Coton: $C_{27}H_{18}O_6$ und Dicotoïn: $C_{44}H_{34}O_{11}$, bestehen, aufgenommen. Indem wir in einer künftigen Mittheilung noch eingehend auf dies sogenannte »Dicotoïn« zurückzukommen denken, wollen wir heute nur über das erstere berichten.

Wir bemerken hier gleich zu Anfang, dass die von Jobst und Hesse vorgeschlagene Formel unrichtig ist; dem reinen Cotoïn kommt nicht die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6$, sondern $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ¹⁾ zu.

Das Ausgangsmaterial für unsere Untersuchung stammte auch diesmal von der Firma E. Merck in Darmstadt. Das uns übersandte Cotoïn bestand aus einem gelben, krystallinischen Pulver und zeigte den Schmelzpunkt 129—130°. Seine Eigenschaften entsprechen genau der Beschreibung, die die beiden oben erwähnten Chemiker davon geben. Zur vorläufigen Bestätigung der Zusammensetzung unterwarfen wir drei Proben, auf verschiedene Weise gereinigt, der Analyse.

I. 2 g obigen Products wurden aus heissem Wasser zweimal umkrystallisirt: das erhaltene Präparat schmolz bei 129—130°.

II. 2 g wurden in heissem Benzol gelöst und mit Petroleumäther gefällt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation erhielten wir Krystalle von durchaus gleichmässigem Aussehen, die bei 130—131° schmolzen.

III. 15 g des erwähnten Merck'schen Präparats wurde 7 Mal aus Benzol umkrystallisirt. Das anfangs bei 129—130° schmelzende Product zeigte schliesslich den Schmelzpunkt 130—131°. Sein Aussehen war jedoch kein einheitliches. Neben gelben kleinen Warzen beobachteten wir einzelne nadelförmige, gelbe Krystalle. Beide Formen hatten indess denselben Schmelzpunkt.

Nach den Beobachtungen von Jobst und Hesse schmilzt das Cotoïn 130°. Trotz dieser Uebereinstimmung und der aller übrigen Eigenschaften, die jeden Zweifel bezüglich eines möglichen wesentlichen Unterschieds zwischen unserem und dem von den erwähnten Autoren untersuchten Product ausschliesst, waren wir nicht im Stande, durch unsere Analysen die von ihnen aufgestellte Formel zu bestätigen. Die von uns gefundenen Zahlen unterscheiden sich vielmehr merklich von ihren und führten uns zu der von uns vorgeschlagenen Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Procente: C 68.85, H 4.92.

Gef. » » 68.66, 68.97, 68.58, » 5.06, 5.07, 4.97.

Jobst und Hesse fanden hingegen nachstehende Zahlen, aus denen sie ihre unrichtige Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6$ ableiteten.

Gefunden von Jobst und Hesse Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6$

C 69.26, 69.83, 69.34, 69.57, 69.00. 69.84 pCt.

H 4.99, 4.92, 4.92, 5.04, 4.83. 4.76 »

¹⁾ Nach der jüngsten Mittheilung des Hrn. Hesse (Diese Berichte 26, 2794) soll ein gewisser Hr. Cohen 1890 für das Cotoïn die Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ aufgestellt haben. Ueber die Arbeiten dieses Herrn haben wir leider nichts erfahren können, da das »Pharmaceutical Journal and Transactions«, worin dieselben erschienen sind, uns hier nicht zur Verfügung steht.

Es ist nun sonderbar, dass gerade die Analyse 5, die sie als die weniger gute hielten, indem sie sagen, »die unter 5 verzeichnete Substanz war übrigens noch nicht ganz rein«, gerade die ist, die sich am meisten unseren Zahlen nähert.

Da nun die Jobst-Hesse'sche Cotoinformel anscheinend durch die eines Tribrom- und Triacetylderivats, welchen beiden Verbindungen sie die beiden Formeln $\text{C}_{29}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}_6$ und $\text{C}_{29}\text{H}_{15}\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ zuschreiben, bestätigt wurde, so hatten wir eine eingehendere Untersuchung auch dieser beiden Körper, deren Zusammensetzung, wie man sehen wird, ebenfalls eine andere ist, als ihnen die beiden erwähnten Chemiker zuschreiben, für nöthig gehalten.

Diacetylcotoïn.

Cotoïn liefert, wie schon Jobst und Hesse fanden, mit Leichtigkeit ein Acetylderivat; wir stellten uns dasselbe dar, um nochmals seine Zusammensetzung festzustellen und mit Hülfe desselben zum reinen Cotoïn zurück zu gelangen. Beim Erhitzen des Cotoïns mit Essigsäureanhydrid und frisch geschmolzenem essigsaurem Natron bildet sich aber ausser dem entsprechenden Acetylderivat in geringer Menge ein anderer Körper, dessen jedesmalige Bildungsweise uns längere Zeit zur Annahme verleitete, dass in dem Cotoïn des Handels noch eine andere Verbindung enthalten sei, deren Trennung auf dem einfachen Wege der Krystallisation nicht gut durchzuführen sei. Diese unsere, wie sich später herausstellte, irrige Annahme erschien uns anfänglich um so wahrscheinlicher, als wir hierin eine Erklärung für die ungenauen Resultate der Jobst-Hesse'schen Analysen zu finden glaubten, indem wir annahmen, den beiden Chemikern wäre die Trennung des Cotoïns von dem es vermeintlich begleitenden Körper nicht gelungen. Wie wir uns jedoch überzeugen konnten, war unsere lange Zeit gehegte Annahme eine irrige; denn das Cotoïn liefert bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron ausser dem entsprechenden Acetylderivat ein Condensationsproduct, auf welchen interessanten Körper wir weiter unten zu sprechen kommen werden, und auch das authentisch reine, aus dem Acetat dargestellte Cotoïn liefert bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron diese beiden verschiedenen Körper.

Zum Zweck der Acetylirung des Cotoïns verfahren wir in folgender Weise: 50 g Merck'sches Cotoïn kochten wir mit 150 g Essigsäureanhydrid und 50 g geschmolzenem essigsaurem Natron während 5 Stunden im Oelbad am Rückflusskühler. Nach Entfernen des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Destilliren im Vacuum und Aufnahme und Auswaschen des Destillationsrückstandes mit Wasser wurde derselbe einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man, wie wir schon oben erwähnten, zwei verschiedene

Körper; die Trennung dieser beiden gelingt indessen nur leicht für das in grösserer Menge vorhandene Diacetylcotoïn. Bei Anwendung einer genügenden Menge Alkohols, etwa $\frac{1}{2}$ L, scheiden sich beim Abkühlen der Lösung die grossen farblosen Krystalle des bei $91-92^{\circ}$ schmelzenden Diacetats ab, während die andere Verbindung in der Mutterlauge gelöst bleibt. Durch weitere Concentration dieser letzteren erscheinen neben obigen Krystallen schwach gelb gefärbte, bei 142° schmelzende Prismen. Die weitere völlige Trennung dieser letzteren von den farblosen Krystallen des Diacetats ist nicht leicht und gelingt nur durch mechanische Auslese. Die so getrennten gelben, bei 142° schmelzenden Prismen wurden zur weiteren Reinigung dann für sich mehrere Male noch aus Alkohol umkrystallisiert; sie stellen ebenfalls ein Acetat dar, wie wir schon erwähnten, ein Condensationsproduct, entstanden durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Cotoïn.

Das Diacetylcotoïn, das der Menge nach bedeutend vorherrscht, besitzt, wie die nachstehenden Analysen erweisen, die Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$.

Procente: C 65.85,

H 4.88.

Gef. » » 66.05, 65.85, 65.94, » 5.12, 4.95, 5.03.

Diese unsere Formel wurde ferner noch durch die Moleculargewichtsbestimmung mit Hilfe des Beckmann'schen Apparats in Eisessiglösung bestätigt.

Moleculargewicht: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$: 328.

Gef. 327, 333.

Die Jobst-Hesse'sche Formel entspricht also auch in diesem Falle wieder einmal nicht dem Befund unserer Analysen. Der von ihnen für das Acetylproduct angegebene Schmelzpunkt, 94° , ist wenig von dem unseren Product verschieden; hingegen unterscheiden sich ihre bei den Analysen gefundenen Zahlen, die gut auf die von ihnen aufgestellte Formel passen, merklich von den unseren:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$.

Procente: C 66.66, H 4.76.

Gef. (Jobst u. Hesse) » » 66.53, » 5.02.

Einen Grund für diesen Unterschied zu finden, wird uns schwer; wir verzichten aber um so leichter auf die Erklärung, als dies wahrlich nicht das erste Mal ist, dass unsere Resultate mit den Jobst-Hesse'schen Angaben in Widerspruch stehen.

Diacetylcotoïn schmilzt, wie wir schon erwähnten, bei $91-92^{\circ}$; es löst sich nicht in Wasser, ist hingegen löslich in Essigsäure, Aether, Chloroform und warmem Alkohol. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung, auch nicht mit Salpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Gelbfärbung.

Die wohlausgebildeten Krystalle, die sich leicht erhalten lassen, wurden von Hrn. Prof. G. Negri in Genua gemessen, und theilte uns derselbe Folgendes mit ¹⁾:

Krystallsystem: triklin.

$a:b:c = 1.57020:1:0.70751$.

$A = 83^{\circ} 11'$	$\alpha = 97^{\circ} 34'$
$B = 108^{\circ} 26'$	$\beta = 71^{\circ} 17'$
$C = 88^{\circ} 54'$	$\gamma = 93^{\circ} 28'$

Diacetylcotoïn enthält nur eine Methoxylgruppe, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}O_5(OCH_3)$.

Procente: OCH_3 9.45.

Gef. „ „ 9.47.

Cotoïn.

Die Verseifung des Diacetats erfordert einige Vorsicht, denn durch längere Einwirkung wirkt Alkali zersetzend auf das Cotoïn. Man arbeitet am besten unter starker Verdünnung und setzt, sobald Lösung erfolgt ist, unverzüglich das Cotoïn in Freiheit.

Zu einem Liter siedenden Wassers, welches die nöthige Menge Kali enthielt, fügten wir 10 g Acetat. Die Lauge färbt sich sogleich gelb und nimmt bei weiterem Kochen eine immer dunklere Farbe an. Die entweichenden Dämpfe besitzen einen an Acetophenon erinnernden Geruch. Diese Färbung und dieser Geruch ist um so stärker, je concentrirter die angewandte Kalilauge ist. Nach etwa 15 Minuten lebhaften Kochens ist völlige Lösung eingetreten, die Flüssigkeit wird jetzt rasch abgekühlt und mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die anfangs ölige Fällung verwandelt sich sogleich beim Rühren in eine schmutzig gelbrothe flockige Masse, die nach dem Absaugen auf dem Wasserbade getrocknet und in ätherischer Lösung mit Thierkohle behandelt wird. Der ätherische Verdunstungsrückstand wird zum Schluss noch einmal aus Benzol umkrystallisirt.

So erhält man das reine Cotoïn in Gestalt von kleinen, gelbgefärbten, bei $130-131^{\circ}$ schmelzenden Krystallen. Dieser Schmelzpunkt stimmt, wie man sieht, mit dem anfangs erwähnten überein, und die Analyse des aus dem Acetat erhaltenen Products bestätigt unsere erstere Formel, die wir aus der Verbrennung des durch mehrfache Krystallisationen gereinigten Merck'schen Materials ableiteten:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$.

Procente: C 68.85, H 4.92.

Gef. „ „ 68.68, „ 5.02

¹⁾ Die ausführliche krystallographische Beschreibung werden wir in der Gazz. chim. veröffentlichen.

Eine Methoxylbestimmung nach der bekannten Zeisel'schen Methode bestätigte das Vorhandensein einer Methoxylgruppe, wie das übrigens schon aus der vorher angeführten Analyse des Acetats hervorging.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9O_3(OCH_3)$.

Procente: OCH_3 12.70.

Gef. » » 12.41.

Das von dem Hause Merck in Darmstadt uns gelieferte Cotoïn war also schon relativ reiner als jenes, mit dem Jobst und Hesse ihrer Zeit ihre Untersuchungen ausführten. Die Firma Merck hat es jetzt übernommen, reines Cotoïn in den Handel zu bringen.

Die Eigenschaften des von uns aus dem Diacetat erhaltenen Cotoïns stimmen vollständig mit den von Jobst und Hesse an ihrem Product gemachten Beobachtungen überein.

Reines Cotoïn löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Essigäther, Aceton und in heissem Benzol; es ist hingegen wenig löslich in Wasser, auch in der Wärme, und unlöslich in Petroleumäther. Die kaustischen Alkalien und deren Carbonate lösen es leicht mit gelber Farbe. Diese Lösungen nehmen beim Stehen an der Luft eine mehr und mehr dunkel werdende Färbung an. Beim Ansäuern scheidet sich aus diesen Lösungen das Cotoïn unverändert wieder aus. Eine wässrige Cotoïnlösung reducirt langsam Silbernitrat. Fehling'sche Lösung wird ebenfalls, wie schon Jobst und Hesse bemerken, namentlich beim Erwärmen, reducirt. Essigsaures Blei bewirkt in einer wässrigen Cotoïnlösung keine Fällung, basisch essigsaures Blei hingegen einen gelben Niederschlag. Eisenchlorid giebt eine braune, nach schmutzig-violet hingehende Färbung. Salpetersäure löst das Cotoïn langsam unter schmutzig-rother Farbe; beim gelinden Erwärmen erfolgt diese Lösung schneller und tritt intensiver hervor.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Cotoïn in der Kälte unter Gelbfärbung, erwärmt man, so wird diese Färbung intensiver und geht schliesslich nach Braungelb hin; man bemerkt hierbei den Geruch nach Benzoëssäure. Giesst man diese Lösung in Wasser, so erhält man eine rothbraune Fällung, die zum grössten Theil aus Benzoëssäure besteht. Beim Sättigen mit kohlensaurem Natron und Ausziehen der rothbraunen Lösung mit Aether erhält man einen Rückstand, der den Geruch nach Benzoëäther besitzt (herrührend von dem bei der Reaction gebildeten Benzoësäuremethylether) und der nach Entfernung des öligen Antheils durch Filtriren alle Reactionen des Phloroglucins giebt. Wir haben sowohl die mit dem in Salzsäure getauchten Fichtenspan, als auch die mit Vanillin¹⁾ direct erhalten;

¹⁾ Lindt, Zeitschr. für analyt. Chem. 26, 260.

ebenso ergab uns die Weselsky'sche ¹⁾ Reaction mit salpetersaurem Anilin und salpetrigsaurem Natron gute Resultate. Indessen entstehen bei dieser Zersetzung nur immer kleine Mengen von Phloroglucin; ausser Benzoëssäure erhält man hauptsächlich einen schmutzig-rothen Farbstoff.

In Rücksicht auf die Zusammensetzung des Cotoïns und der eben beschriebenen Thatsache, in Anbetracht, dass Jobst und Hesse ebenfalls Benzoëssäure bei der Zersetzung des Cotoïns mit Salzsäure und bei der Kalischmelze erhielten, kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit einen Schluss auf die Constitution des Hauptproducts der Cotorinde ziehen.

In seinem chemischen Verhalten erinnert das Cotoïn sehr an das sogenannte Hydrocotoïn, das nach unseren früheren Untersuchungen ²⁾ als Benzoyldimethylphloroglucin erkannt wurde. Vergleicht man die Formel des Cotoïns mit der des sogenannten Hydrocotoïns: $C_{14}H_{13}O_4$ (Cotoïn) und $C_{16}H_{14}O_4$ (Hydrocotoïn), so sieht man sogleich, dass das Cotoïn eine Methylgruppe weniger enthält, eine Thatsache, die gut damit übereinstimmt, dass wir im Cotoïn nur eine Methoxylgruppe nachweisen konnten. Das Cotoïn ist daher als Monomethyläther des Benzoylphloroglucins aufzufassen, und käme demselben die folgende Constitution zu: $\text{>C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{<}$. In dieser Formel würde selbstverständlich die Stellung der Oxymethylgruppe zu den beiden freien Hydroxylen noch zu bestimmen sein.

Bibromcotoïn.

Die von uns für das Cotoïn gefundene Formel liess die Existenz eines Mono- oder Bibromderivats voraussehen, und in der That erhielten wir die letztere Verbindung leicht auf folgende Weise.

Nach den Angaben von Jobst-Hesse fügten wir zu einer kalten Lösung von 2 g Cotoïn in 15 ccm Chloroform 0.9 ccm (2.7 g) Brom. Es tritt reichliche Bromwasserstoffentwicklung auf und nach freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbgefärbter krystallinischer Rückstand, der aus Alkohol weiter umkrystallisirt wird. Wir erhielten so grosse, prismatische, farblose Krystalle, die beim Stehen über Schwefelsäure und auch schon beim Pressen zwischen Fliesspapier zu einem gelben, bei 116° schmelzenden Pulver zerfielen. Jobst und Hesse beschreiben nur die gelbe Verbindung, für welche sie den Schmelzpunkt 114° fanden.

Die Brombestimmung bestätigte uns, dass wir es mit dem Bibromcotoïn, $\text{>C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_4\text{<}$ zu thun hatten:

¹⁾ Diese Berichte 8, 967 und 9, 216, s. a. Beilstein, Handbuch d. organ. Chem., 2. Ausgabe, II, 649.

²⁾ Diese Berichte 24, 299.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}Br_3O_4$.

Procente: Br 39.80.

Gef. » » 39.80.

Auch bei der Aufstellung der Formel für ihr »Tribromcotoïn« sieht man, wie Jobst und Hesse, von unreinem Material ausgehend, sich durch den Befund ihrer Analyse täuschen liessen; denn ihre gefundenen Zahlen stimmten ganz gut mit der Formel » $C_{22}H_{16}Br_3O_6$ « überein.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}Br_3O_6$.

Procente: C 42.92, H 2.43, Br 39.02.

Gef. (Jobst-Hesse) » » 42.54, » 2.50, » 39.07.

Bibromcotoïn löst sich leicht in Aether, Chloroform und heissem Alkohol. Mit Wasser gekocht erhält man eine rothbraune Lösung. Eisenchlorid erzeugt mit der alkoholischen Lösung eine dunkelbraune Färbung. Salpetersäure löst das Bibromcotoïn nicht in der Kälte; beim Erwärmen erhält man ein röthlich-gelbes Harz, das bei weiterem Erhitzen verschwindet. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Gelbfärbung, beim Erhitzen wird die Lösung braun und man beobachtet den Geruch nach Benzoësäure.

Cotoïnoxim.

Zum Unterschiede vom Hydrocotoïn, welches sich nicht mit Hydroxylamin zu verbinden scheint, verwandelt sich das Cotoïn mit der grössten Leichtigkeit schon in der Kälte in ein Monoxim.

Behufs Darstellung der neuen Verbindung versetzten wir eine Lösung von 1 g Cotoïn in einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin. Die gelbe Lösung trübt sich sogleich und nach kurzer Zeit scheidet sich eine gelbe harzige Masse ab, die sogleich beim Aufkochen sich in eine schwach gelbgefärbte krystallinische Fällung verwandelt. Dieselbe wird anfangs aus Alkohol umkrystallisirt, dann in Essigäther gelöst und mit Petroleumäther gefällt. So erhält man glänzende, schwach bläulich schimmernde Blättchen.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}NO_4$.

Procente: N 5.41.

Gef. » » 5.71.

Das Cotoïnoxim ist löslich in Alkohol, Aether und Essigäther, unlöslich in Petroleumäther. In Wasser ist es wenig löslich, auch in der Wärme. Kaustische Alkalien lösen es leicht.

Dimethylcotoïn.

Während das Hydrocotoïn, das ist der Dimethyläther des Benzoylphloroglucins, mit Leichtigkeit mit Jodmethyl sich ätherificiren lässt, um das sogenannte Hesse'sche »Dibenzoylhydrocoton«, d. h. das

Trimethylbenzoylphloroglucin zu liefern, war es uns nicht möglich, vom Cotoïn ausgehend, diese letztere Verbindung, noch auch das sogenannte »Hydrocotoïn« zu erhalten. Das von uns durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Cotoïn erhaltene Dimethylcotoïn ist ein Isomeres des Trimethylbenzoylphloroglucins. Diese Thatsache ist indessen nicht erstaunlich, wenn man bedenkt, auf was für Schwierigkeiten man bei Darstellung der Aether des Phloroglucins¹⁾ und Resorcins²⁾ bei Anwendung von Alkyljodüren stößt. Behufs Darstellung des Trimethylphloroglucins ging W. Will³⁾ bekanntlich vom Dimethyläther aus, den er seinerseits durch Einwirken von Salzsäuregas auf eine methylalkoholische Phloroglucinlösung erhielt. Aus dem Dimethyläther liess sich dann mit Leichtigkeit das vollständig methylierte Derivat erhalten. Ebenso verhält sich nun das Hydrocotoïn; da es sich von einem dimethylierten Phloroglucin ableitet, so liefert es ohne Schwierigkeit bei der Einwirkung von Jodmethyl das Trimethylbenzoylphloroglucin. Das Cotoïn hingegen enthält zwei freie Hydroxyle, nothwendigerweise in der Meta-Stellung, und infolgedessen bieten sich bei der Aetherificirung ähnliche Schwierigkeiten, wie Herzig und Zeisel dies bei dem Resorcin zu beobachten in der Lage waren.

Zunächst versuchten wir nun, die Aetherification des Cotoïns in methyl-alkoholischer Lösung mit Salzsäure auszuführen, leider indessen ohne Erfolg, weil die Salzsäure tief zersetzend einwirkte.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl in Gegenwart von Kalihydrat erhielten wir, wie dies vorauszusehen war, ein Gemenge von verschiedenen Körpern. Wendet man ersteres im Verhältniss von zwei Molekeln zu einer Molekel Cotoïn an, so entsteht ein nur zum geringen Theil vollständig ätherificirtes Product, die Hauptmenge ist in Alkali löslich und nur theilweise krystallinisch.

10 g Cotoïn wurden in eine Lösung von 5 g Kalihydrat in 40 ccm Methylalkohol eingetragen; zu dieser Lösung, die sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befand, wurden 15 g Jodmethyl zugefügt und unter Absperrung mit Quecksilber zuerst sehr gelinde, dann stärker bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaction erhält man eine stark braun gefärbte Lösung. Man destillirt den Methylalkohol ab und digerirt den bleibenden Rückstand mit verdünnter Kalilauge bei etwa 50°. So erhält man, bis auf einen geringen, in der verdünnten Kalilauge unlöslichen Rest, der aus Alkohol in rhombischen, bei 132° schmelzenden Tafeln krystallisirt, die jedoch nichts mit dem Trimethylbenzoylphloroglucin gemein haben, hauptsächlich eine gefärbte Lösung, die beim Ansäuern mit verdünnter

¹⁾ Herzig und Zeisel, Monatsh. f. Chem. 9, 217 und 882.

²⁾ Herzig und Zeisel, Monatsh. f. Chem. 10, 147.

³⁾ Diese Berichte 21, 603.

Schwefelsäure eine braune, harzige Fällung liefert. Ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert erhielten wir schliesslich, freilich nur in kleiner Menge (1 — 1.5 g), bei 138° schmelzende Krystalle. Die Hauptmenge des Reaktionsproducts befand sich in den stark gefärbten Mutterlaugen in Form von unerquicklichen harzigen Massen, die jedem weiteren Reinigungsversuche Widerstand leisteten. Die bei 138° schmelzenden, leicht gelb gefärbten Blättchen ergaben bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ gut übereinstimmen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$.

Procente: C 70.59, H 5.88.

Gef. » » 70.83, » 5.93.

Die neue Verbindung enthält, wie wir dies voraussahen, nur zwei Methoxylgruppen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{OCH}_3)_2$.

Procente: 2 OCH_3 22.83.

Gef. » » 22.24.

Die Formel dieses Dimethylcotoins kann daher nur die folgende sein: $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und ist dasselbe als Dimethyläther des Methylbenzoylphloroglucins anzusprechen.

Der neue Körper ist löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. Alkalien lösen ihn mit gelber Farbe. Seine wässrig-alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid gelbbraun. Salpetersäure löst ihn bei gelinder Wärme unter Gelbfärbung; Schwefelsäure erzeugt eine intensive gelbrothe Lösung, die beim Erhitzen sich mehr und mehr entfärbt und den Geruch nach Benzoesäure aufweist.

Das entsprechende Acetat erhält man beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsauren Natron. Aus Alkohol krystallisiert es in weissen, bei 150° schmelzenden Nadelchen.

Die Bestimmung der Methoxylgruppen nach der bekannten Zeisel'schen Methode gab auch in diesem Fall, ungleich besser als eine Elementaranalyse, Aufschluss über die Anzahl der vorhandenen Acetyle.

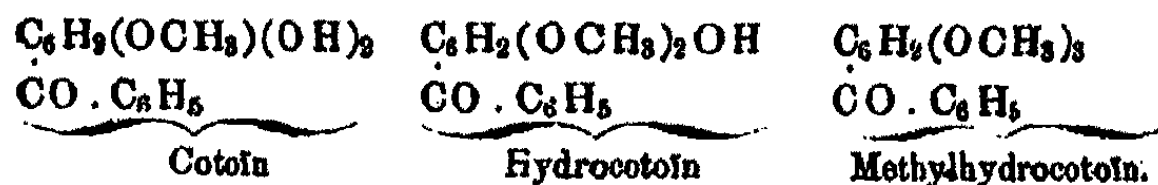
Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})$.

Procente: OCH_3 19.74.

Gef. » » 20.07.

Die Verbindung löst sich in Alkohol und Aether; in Wasser und den Alkalien ist sie unlöslich; beim Kochen mit letzteren tritt Verseifung ein und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Die wässrig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Salpetersäure und Schwefelsäure geben gleiche Reactionen wie die, welche man mit der Muttersubstanz erhält.

Das Cotoïn vervollständigt somit, wie man sieht, die Reihe der in den Cotorinden vorkommenden Methylderivate des Benzoylphloroglucins:



Die beiden ersteren Körper können beide in zwei verschiedenen isomeren Formen existiren, und in Folge dessen können wir über die Stellung der Oxymethylgruppe zur Benzoylgruppe nichts Genaueres mit Bestimmtheit angeben; der letztere Körper hingegen gestattet keine ähnlichen Isomerien und demnach ist seine Constitution vorgeschrieben. Ungeachtet dessen entdeckte Hr. Hease in der Cotorinde eine Substanz, die dem gewöhnlichen Trimethylbenzoylphloroglucin gleich, aber anstatt bei 113° bei 115° schmolz und auch ausserdem ein etwas verschiedenes Aussehen hatte. Um dieser Frage auf den Grund zu gehen, haben wir uns nun das Trimethylbenzoylphloroglucin aus Benzoylchlorid und Trimethylphloroglucin synthetisch dargestellt, und erhielten wir in der That einen mit dem natürlichen Methylhydrocotoïn vollständig identischen Körper; der Schmelzpunkt dieses künstlichen Products lag indessen bei 115°. Diese Krystalle haben wir nun von unserem Freunde, Hrn. Prof. Negri in Genua, untersuchen lassen und fand derselbe, dass sie aus zwei Arten bestanden: die eine monoklin und identisch mit dem gewöhnlichen Methylhydrocotoïn, die andere trimetrisch, die seltener in dem natürlichen Product sich vorfindet. Dies lässt darauf schliessen, dass das Trimethylbenzoylphloroglucin dimorph ist: es liesse sich sonst schwierig eine andere Erklärung für diese Thatsache geben. Wir möchten uns indessen noch nicht endgiltig hierüber aussprechen, sondern hoffen dies erst zu thun, sobald die Untersuchungen des Hrn. Negri und unsere über diesen Punkt abgeschlossen sind.

Untersuchung des bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cotoïn entstehenden Condensationsproducts.

(Monomethyldioxyphenylcumarin.)

Oben haben wir eines Körpers kurz erwähnt, den wir bei der Verarbeitung des Rohcotoïnacetats in gelben Nadeln krystallisirend erhielten. Diese Verbindung ist nun ebenfalls ein Acetat, und zwar eines Condensationsproducts von Cotoïn und Essigsäure. Um sie möglichst rein zu erhalten, haben wir diese gelben Krystalle von den farblosen des Cotoïnacetats durch eine sorgsame Lese getrennt. Aus wenig Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, erhielten wir diese neue Verbindung in Gestalt langer gelber, glänzender Nadeln oder Prismen, die bei 142° schmolzen.

Die Analyse führte zur Formel: $C_{18}H_{14}O_5$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_5$.

Procente: C 69.68, H 4.51.
Gef. » » 69.16, 69.19, » 4.62, 4.61.

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen Zahlen und den für die Formel $C_{18}H_{14}O_5$ berechneten ist, wie man sieht, keine sonderlich gute; ungeachtet dessen glauben wir jedoch aus Gründen, die wir weiter unten auseinandersetzen werden, dass der Verbindung wirklich die in Rede stehende Formel zukommt. Aller Wahrscheinlichkeit nach war, trotz vielfacher Reinigungsversuche, der Körper noch nicht genügend rein und die Trennung von Cotoïnacetat nicht absolut vollständig gelungen.

In gutem Einvernehmen mit obiger Formel steht, unter Annahme einer einzigen Oxymethylgruppe, der Methoxylbefund in der analysirten Verbindung:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}O_4(OCH_3)$.

Procente: OCH_3 10.00.
Gef. » » 10.00.

Die neue Verbindung ist löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser und den kohlensauren Alkalien. Mit Alkali gekocht tritt Verseifung ein. Eisenchlorid färbt die wässrig-alkoholische Lösung gelbbraun, hauptsächlich in der Wärme; auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure verschwindet diese Färbung. Salpetersäure löst die Verbindung unter Braunfärbung; auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine braune, harzige Masse ab. Schwefelsäure erzeugt eine intensiv gelbe Lösung, die beim Erwärmen sich nicht verändert; auf Zusatz von Wasser bleibt die Flüssigkeit klar.

Unter der Voraussetzung, dass die bei 142° schmelzenden Krystalle das Acetat einer neuen Verbindung darstellen, haben wir den vorliegenden Körper verseift, um so zur Muttersubstanz zu gelangen. Die Reaction geht in der That gut von Statten, wenn man die Verbindung mit Kalilauge einige Zeit kocht. Die gelbbraun gefärbte Lösung, die beim Kochen an Acetophenon erinnernde Dämpfe ausstösst, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Abscheidung eines flockigen Niederschlages erfolgte. Derselbe aus verdünntem Alkohol zu wiederholten Malen umkrystallisirt, lieferte bei 207° schmelzende Krystalle. Auch dieser Körper lieferte bei der Analyse keine ganz gut stimmenden Zahlen; indessen glauben wir ebenfalls, dass die ihm von uns zugeschriebene Formel die richtige sei.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$.

Procente: C 71.64, H 4.48.
Gef. » » 72.17, » 4.60.

Die Bestimmung der Oxymethylgruppen ergab:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9O_3 \cdot OCH_3$.

Procente: OCH_3 11.57.

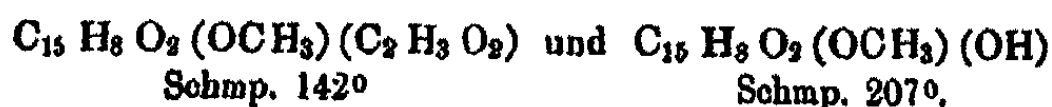
Gef. » » 11.61.

Die neue Verbindung ist unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether und den Alkalien, beim Erwärmen auch in deren kohlensauen Verbindungen. Diese letzteren Lösungen sind gelb gefärbt. Mit Eisenchlorid erhält man in der wässrig-alkoholischen Lösung eine gelbbraune Färbung. Schwefelsäure und Salpetersäure geben dieselben Erscheinungen wie mit dem oben erwähnten Acetat.

Bei der Methoxylbestimmung nach der Zeisel'schen Methode, sowohl in dem oben erwähnten Acetat, als auch bei der bei 207° schmelzenden Verbindung, beobachteten wir nach Ausführung der jedesmaligen Bestimmung die Abscheidung eines in Nadeln krystallisirenden Körpers. Diese Krystalle sind in beiden Fällen dieselben und schmelzen nach genügender Reinigung bei $233-234^\circ$. Dieses Verhalten, welches wir bei keinem der in der Cotorinde enthaltenen Körper, die alle durch die Jodwasserstoffsäure beim Kochen tief zersetzt werden, bisher beobachten konnten, gestattete uns, die den beiden vorher beschriebenen Körpern zu Grunde liegende Verbindung in völliger Reinheit zu erhalten. In der That ist es sehr wahrscheinlich, dass die geringe Menge von Verunreinigungen der beiden erwähnten Körper, die in der Analyse ihren Ausdruck fand, durch die siedende Jodwasserstoffsäure zerstört wird. Diese Art der Verseifung würde also direct zu der wahren Muttersubstanz führen.

Die neue Verbindung stellten wir auf folgende Weise dar. 2 g des oben erwähnten, bei 142° schmelzenden Acetats kochten wir mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure (Schmp. 127°) am Rückflusskühler.

Nach kurzer Zeit bemerkt man gleichzeitig neben Jodmethyl den Geruch nach Essigsäure und Acetophenon. Nach einer halben Stunde etwa, sowie die Reaction beendigt ist, schüttet man den Kolbeninhalt in Wasser. Der sich in Nadeln abscheidende Körper wird mit einer Lösung von schwefliger Säure gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So erhält man weisse, feine, bei $233-234^\circ$ schmelzende Nadelchen. Die Ausbeute ist eine gute. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_4$ und kommt daher den beiden oben erwähnten Verbindungen sicher folgende Zusammensetzung zu:



Schmp. 142°

Schmp. 207° .

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4$.

Procente: C 70.86, H 3.94.

Gef. » » 70.70, » 4.22.

Der Körper ist löslich in Alkohol, namentlich in der Wärme, und in Aether, unlöslich in Wasser. Er löst sich leicht in den Alkalien und deren kohlensauen Verbindungen. Aus diesen intensiv gelb gefärbten Lösungen fällen Säuren den unveränderten Körper wieder heraus. Eisenchlorid erzeugt in der wässrig-alkoholischen Lösung eine gelbbraune Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich der neue Körper wie das bei 142° schmelzende Acetat.

Dass derselbe zwei freie Hydroxyle $C_{15}H_8O_2(OH)_2$ enthält, wurde ferner noch bestätigt durch das Diacetat, $C_{15}H_8O_2(C_2H_3O_2)_2$, welches wir leicht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem essigsauem Natron erhielten. Aus Alkohol krystallisiert dasselbe in weissen, bei 183° schmelzenden Nadeln.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}O_6$.

Procente: C 67.45, H 4.14.

Gef. " " 67.45, " 4.24.

die noch weiter durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode in Eisessiglösung bestätigt wurden:

Moleculargewicht: Ber. für $C_{19}H_{14}O_6$: 338.

Gefunden: 328.

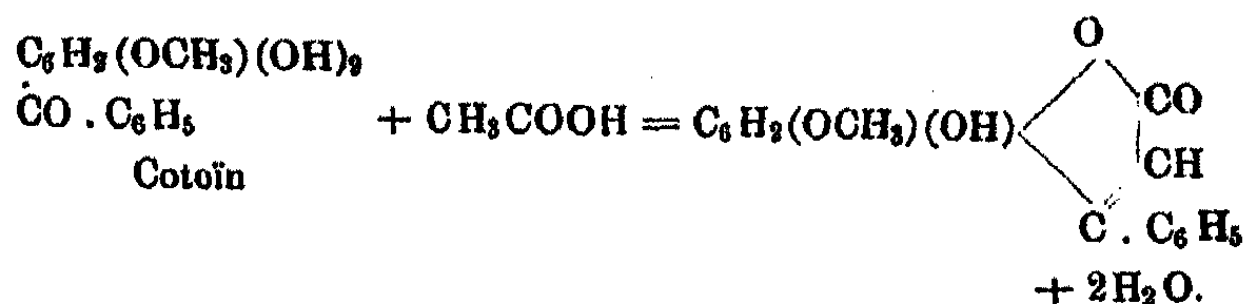
Das Acetat ist unlöslich in den Alkalien in der Kälte, beim Kochen damit wird es verseift. Seine Reactionen sind dieselben wie die der Muttersubstanz.

Lange Zeit, wie wir schon erwähnten, liessen wir uns von der irrthümlichen Meinung leiten, der Körper von der Formel $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(OH)$ und dem Schmelzpunkt 207° sei ein natürliches, in der wahren Coto-rinde vorkommendes Product. St. von Kostanecki und Weber¹⁾ haben nun jüngst in der Absicht, Aufschluss über die Constitution des in den Knospen verschiedener Pappelarten vorkommenden Chrysin zu erhalten, aus Phloroglucin und Benzoylessigäther das *m*-Dioxyphenylcumarin dargestellt und erweist sich diese Verbindung als identisch mit jener, die wir durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das bei 207° schmelzende Product erhalten haben. Wir fanden für unsere Verbindung den Schmp. 233—234°, während von Kostanecki und Weber für ihr synthetisches Product 234—235° angaben. Unser Diacetat schmilzt bei 183°, das aus dem synthetischen Dioxyphenylcumarin bei 181°.

Der von uns aus dem Cotoïn gewonnene, bei 207° schmelzende Körper ist also nichts anderes, als der Monomethyläther des *m*-Dioxy- β -Phenylcumarins, in dem natürlich noch die Stellung der Methoxylgruppe zu bestimmen wäre.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2906.

Dieses unerwartete Uebereinstimmen führte uns sofort auf den Gedanken, dass das von uns aus dem Cotoïn mit Hilfe von Essigsäureanhydrid erhaltene Cumarinderivat nicht als solches natürlich in dem Cotoïn des Handels enthalten sei, sondern sich erst durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids und essigsauren Natrons auf das Cotoïn, d. h. den Monomethyläther des Benzoylphloroglucins, gebildet habe. Da das Dioxyphenylcumarin durch Condensation des Phloroglucins mit dem Benzoylessigäther entsteht, war die Annahme, ein analoger Process könne beim Erhitzen von Monomethylbenzoylphloroglucin (Cotoïn) mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron stattfinden, sehr naheliegend. Die Reaction könnte sich in unserem Fall in folgender Weise vollziehen:



Und in der That muss die Bildung des Monomethyldioxyphenylcumarins so gedeutet werden, denn dieser Körper ist in dem Merck'schen Cotoïn nicht vorhanden. Um uns davon bestimmt zu überzeugen, haben wir dieses Cotoïn mit Jodwasserstoffsäure, welche dasselbe tief unter Bildung von Benzoëssäure zersetzt, noch gekocht. Wäre der bei 207° schmelzende Cumarinäther darin enthalten gewesen, so hätten wir das bei 235° schmelzende Cumarin vorfinden müssen. Wir fanden jedoch nur Benzoëssäure. Die Gegenprobe erhielten wir dann noch in dem Verhalten des reinsten, das heisst aus dem reinen Acetat durch Verseifung erhaltenen Cotoïns. Auch aus diesem Product erhielten wir, genau wie aus dem Merck'schen Rohmaterial, bei der Acetylirung ausser dem bei 91—92° schmelzenden Diacetat, die bei 142° schmelzenden gelben Nadeln der anderen Verbindung.

Diese Versuche beweisen also nochmals die Richtigkeit unserer für das Cotoïn aufgestellten Constitutionsformel und geben andererseits ein Mittel an die Hand, um über die Structur anderer, in der Natur vorkommender Producte Aufschluss zu erhalten.

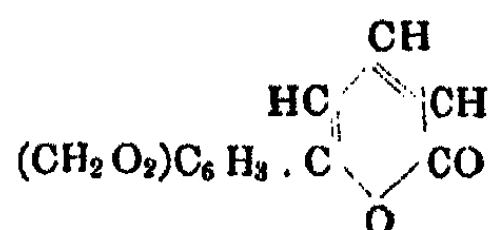
So glauben wir z. B., dass auch im Maclurin ein Benzophenonderivat vorliege, denn beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhält man ein ähnliches Condensationsproduct.

Zum Schluss bemerken wir noch, dass wir uns das Studium des sogenannten Hesse'schen Dicotoïns, mit welchem die ganze Reihe der in der Cotorinde bisher aufgefundenen krystallinischen Bestandtheile beendet wäre, vorbehalten, und fügen hinzu, dass wir auf Grund gewisser Untersuchungen, deren wir bei anderer Gelegenheit

erwähnen werden, die Formel des Paracotoins, über die wir jüngst mit Vorbehalt uns äusserten, bestätigen konnten. Dieser interessanten Verbindung kommt in der That die von uns veröffentlichte Formel: »C₁₂H₈O₄« zu, und wäre ihre Constitution die folgende: CH₂O₂: C₆H₃. C: CH. CH. CH: CO.

O

Das ist die eines Bioxymethylenphenylcumalins:



Diese Formel, die wir natürlich mit Vorbehalt noch geben, würde allen bisher bekannten Thatsachen, deren Besprechung wir indessen zur Stunde noch für verfrüht erachten, Rechnung tragen.

Wir benutzen hier die Gelegenheit, um einige Worte auf die in diesen Berichten (26, 2790) neuerlichst erschienene an uns gerichtete Antwort des Herrn O. Hesse zu erwidern. Da diese Antwort tatsächlich kaum etwas Neues bietet, so hätten wir sie gern mit Stillschweigen übergangen, wenn Hr. O. Hesse darin unser Vorgehen ihm gegenüber nicht in unrichtiger Weise dargestellt hätte.

Nach seinen Bemerkungen würde es so aussehen, als ob wir ihm geschrieben hätten, um seine Erlaubniss, über Cotorindenstoffe arbeiten zu dürfen, einzuholen, gleichzeitig aber schon an diese Berichte eine diesbezügliche Arbeit eingeschickt hätten. Er sagt wenigstens:

»Da schon das nächstausgegebene Heft der Berichte von Ciamician und Silber eine Abhandlung über Hydrocotoïn brachte, welche das Einlaufdatum 28. Januar (1891) trug, während die Anfrage vom 29. Januar datirte, so bestimmte mich diese Eigenthümlichkeit«

Herr Hesse hat nun unsere Absicht offenbar ganz falsch aufgefasst, denn wie aus unserm Briefe, den wir nun hier zu veröffentlichen gezwungen sind, hervorgeht, galt unsere Anfrage nur dem Herrn Fabrikdirector Hesse, und zwar nicht um eine Einwilligung zu erhalten, deren wir eigentlich nicht bedurften, sondern hauptsächlich, um zu erfahren, ob er in der Lage wäre, uns das Material zur Fortsetzung einer schon begonnenen Untersuchung zu liefern.

Unser Brief an Herrn O. Hesse lautete:

»Hochgeehrter Herr Director!

Ihre gemeinschaftlich mit Herrn J. Jobst im Jahre 1879 veröffentlichten grundlegenden Untersuchungen über die Bestandtheile der Cotorinden haben schon seit einiger Zeit unsere Aufmerksamkeit auf diese von Ihnen meisterhaft charakterisirten¹⁾ Körper gelenkt, doch sind wir bisher durch anderweitige Arbeiten von dem Vorhaben, uns damit zu beschäftigen, abgehalten worden.

In diesem Jahre ist es uns endlich möglich gewesen, diese geplanten Untersuchungen zu beginnen, und haben wir unsere ersten Versuche bereits zu einer kleinen für die »Berichte« bestimmten Mittheilung zusammengefasst. Dass wir darüber nicht erst Ihr Einverständniss eingeholt haben, möchten wir damit rechtfertigen, dass wir die Hoffnung an Ihrer ferneren Betheiligung an diesen Untersuchungen nach so langer Frist für aussichtslos betrachten mussten. Durch diese Zeilen möchten wir nun die ergebene Bitte an Sie richten, uns, falls Sie in der Lage sein sollten, durch Ueberlassung von Material unsere Aufgabe zu erleichtern. Die Körper der Cotorinden sind nicht leicht zugängliche Stoffe; Ihr Beistand in dieser Hinsicht könnte uns daher zu grossem Vortheil gereichen und würde uns Ihnen zum grössten Danke verpflichten. . . .«

Die Antwort, die uns Hr. Hesse zukommen liess, hat er zum Theil bereits veröffentlicht; zum Schluss bedauert er darin, aus verschiedenen Gründen auf unsere Bitte nicht eingehen zu können.

Das gewünschte Material erhielten wir also nicht, dagegen die Nachricht, dass Hr. Hesse sich die Untersuchung des »Hydrocotons« vorbehalte. Uns blieb daher nichts übrig, als diesen Stoff zunächst bei Seite zu lassen, was auch keine Schwierigkeiten zu bieten schien, da wir natürlich glaubten, dass das »Hydrocoton« ein eigenthümlicher, neuer Körper sei, dessen Dibenzoyläther eben das »Dibenzoylhydrocoton« darstelle. Die Sache nahm aber alsbald einen sehr überraschenden Verlauf, da wir das »Dibenzoylhydrocoton« mit dem Methylhydrocotoïn, das wir inzwischen dargestellt hatten, identisch erkannten und sich ferner herausstellte, dass im sogenannten »Hydrocoton« nichts Anderes als der längst bekannte (1888) Trimethyläther des Phloroglucins vorliege.

Durch diese Entdeckung wären wir im Fortschritt unserer ganzen Arbeit gehemmt gewesen, wenn wir erst Jahre lang die

¹⁾ Diese etwas zu optimistisch ausgedrückte Voraussetzung hat sich leider ja nicht bestätigt.

Publication des Hrn. Hesse hätten abwarten sollen, und dies um so mehr, da sich auch die meisten anderen Cotostoffe als Phloroglucin-derivate erwiesen. Trotzdem haben wir unsere Befunde erst nach einem vollen Jahre (28. März 1892) veröffentlicht.

Hr. Hesse hatte sich nicht die Untersuchung der Cotorinden-körper, sondern nur jene des »Hydrocotons«, also des Trimethyl-phloroglucins vorbehalten, und Niemand kann uns einen Vorwurf daraus machen, wenn wir, ohne erst seine Erlaubniss einzuholen, gefunden und veröffentlicht haben, dass die meisten Cotostoffe Derivate der Methyläther des Phloroglucins sind.

Auf alle anderen Punkte der Antwort des Hrn. Hesse brauchen wir nicht näher einzugehen, namentlich ist es für uns sehr gleichgültig, ob er nur an Sonntagen oder auch an Wochentagen arbeiten kann; ein jeder hat natürlich seine Berufspflichten und muss seine Studien dementsprechend wählen und sich einzurichten wissen. Jedenfalls glauben wir nicht, dass anderweitige Beschäftigungen einem Chemiker das Recht verleihen, die Untersuchung eines allgemein bekannten, jedermann zugänglichen Körpers Jahre lang für sich allein in Anspruch zu nehmen. Wir können wenigstens ein solches Recht Hrn. Hesse nicht zuerkennen.

Zum Schlusse möchten wir den Hrn. Hesse bitten, sich durch den Ton unserer letzten Antwort ihm gegenüber von der weiteren Beschäftigung mit dem sogenannten »Leucotin« durchaus nicht abhalten zu lassen. Dass wir uns in dem erwähnten Aufsatz etwas lebhafter ausgedrückt haben, als wir sonst in polemischen Schriften für üblich und passend halten, hat sich Hr. Hesse nur selber zuzuschreiben. Er möge nur seine Mittheilung in den Annalen nochmals durchlesen und wird darin, und namentlich in dem letzten, cursiv gedruckten Satze, die Berechtigung unseres »Tones« leicht erkennen.

Bologna, den 10. Januar 1894.

76. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber eine neue Klasse jodhaltiger, stickstofffreier organischer Basen.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Die merkwürdige Thatsache, dass die Jodosobenzoësäure den sauren Charakter der Jodbenzoësäure fast ganz verloren und etwa den Charakter eines Phenols angenommen hat, deutete an, dass der Gruppe .J:O statt der zu erwartenden sauren vielmehr basische Eigenschaften zukommen. In der That besitzt das carboxylfreie Jodosobenzol, $C_6H_5 \cdot JO$, in sofern basischen Charakter, als es nach Willgerodt's Beobachtung wohl charakterisirte Salze mit Säuren bildet.

Diese Befunde — so überraschend sie auch erscheinen — legten den Gedanken nahe, dass die hypothetische Verbindung $H.J:O$ nicht »unterjodige Säure« genannt werden dürfe, sondern vielmehr eine Base sein müsse. Wir versuchten deshalb, das Jodosobenzol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu verseifen, um es in Phenol und ein Salz der vermutheten Base zu spalten. Verdünnte Schwefelsäure löst das Jodosobenzol unter Bildung eines Salzes auf, aber beim Kochen zeigt sich keine erhebliche Aenderung seiner Reaction. Dampft man nun die Lösung ein und erwärmt sie längere Zeit auf dem Wasserbade, so verliert sie ihre Fähigkeit, aus saurer Jodkaliumlösung Jod abzuscheiden und enthält nun eine inactive Base von ganz veränderten Eigenschaften. Um diese darzustellen, ist das genannte Verfahren unpraktisch, da es zeitraubend ist und da bei demselben grosse Mengen Monojodbenzol abgespalten werden. Glatt und in kürzester Frist erhält man die Base folgendermaassen:

Darstellung.

Die freie Base selbst in wasserfreiem Zustand darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen; sie lag uns immer nur in wässriger Lösung vor, aber die Darstellung ihrer Salze bietet keine Schwierigkeit. Man trägt 5 g Jodosobenzol in ca. 75 g concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung in kleinen Portionen ein. Die Lösung färbt sich schmutziggelblich und enthält keine Spur von schwefelsaurem Jodosobenzol, denn sie scheidet aus Jodkaliumlösung kein Jod mehr aus und es liegt in ihr eine Lösung des schwefelsauren Salzes der neuen Base vor. Unter Eiskühlung verdünnt man nun mit Eisstückchen, wobei, wenn man vorsichtig gearbeitet hat, nur eine geringe harzige Trübung — dem Geruche nach von ausgeschiedenen Jodbenzolen herrührend — eintritt. Lässt man die verdünnte schwefelsaure Lösung etwa 2 Tage stehen, so setzen sich die kleinen Harzmengen an den Glaswänden fest und die Lösung kann klar abgegossen werden. Man verfäht so oder filtrirt und benutzt die wässrige Flüssigkeit zur Darstellung der Halogensalze der Base, indem man sie mit einem Alkalisalz der betreffenden Säure versetzt. So erhält man aus 1 Th. Jodosobenzol 1 Th. des Jodhydrats der Base, d. i. nach der später zu gebenden Gleichung 82.7 pCt. der Theorie.

Auch Jodobenzol liefert, in der gleichen Weise behandelt, dasselbe Jodid, jedoch in erheblich geringerer Ausbeute als das Jodosobenzol.

Anscheinend gleichartig, wie mit Jodosobenzol, verläuft die Umsetzung auch mit *p*-Jodosotoluol. Die Reaction scheint also eine allgemeine zu sein.

Eigenschaften.

Die Salze der Base zeigen mit denen des Bleis und Silbers, noch mehr jedoch mit denen des Thalliums Aehnlichkeit. Das Sulfat ist leicht, das Nitrat schwieriger löslich, das Jodid ein gelblicher unlöslicher Niederschlag, das Bromid ein sehr schwach gelblicher und das Chlorid ein weisser Niederschlag; die beiden letzteren etwas löslicher als das Jodid. Mit Kaliumbichromat erhält man einen feurig-gelben Niederschlag des chromsauren Salzes.

Die wässrige Lösung der freien Base reagirt stark alkalisch und wird am besten aus dem Jodid durch tüchtiges Schütteln desselben mit feuchtem Silberoxyd erhalten. Auch aus der Lösung des Sulfats kann sie mit Barytwasser erhalten werden, doch ist die Lösung alsdann sehr verdünnt. Sie giebt durch Fällung mit den Halogenalkalisalzen dieselben Niederschläge wie die schwefelsaure Lösung, nur in reinerer Form.

Das Jodhydrat,

ein gelber, flockiger Niederschlag schmilzt bei 144° und zersetzt sich dabei zu Mono- und Dijodbenzol. — Um eine Spur beigemengtes Jod zu entfernen, wird das Jodhydrat, falls es nicht hellgelb ausfällt, längere Zeit mit wässriger schwefliger Säure stehen gelassen, alsdann ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

Gef. Procente: J 70.85, 70.94, 71.03.

Da der Körper nicht krystallisirt, so wurde um seine Einheitlichkeit festzustellen, einmal (a) die schwefelsaure Lösung der Base und zweitens (b) die wässrige Lösung der freien Base in je 3 Fractionen mit Jodkalium ausgefällt. Die einzelnen Fractionen ergaben den gleichen Jodgehalt:

	I. Fraction	III. Fraction.
Gef. Procente: a)	J 71.29,	J 71.12.
» » b)	» 70.62,	» 70.97.

Die Kohlenwasserstoffbestimmungen der Substanz gelingen wegen ihres hohen Jodgehalts und ihrer Schwerverbrennlichkeit nur bei Anwendung einer Mischung von Bleichromat und Kaliumbichromat unter Vorlegung einer langen Silberschicht.

Um eine völlig scharfe Wasserstoffbestimmung zu erhalten, führten wir eine Bestimmung dieses Elementes allein nach der zwar umständlichen, aber äusserst genauen, von V. Meyer und Treadwell (diese Berichte 14, 1465) ausgearbeiteten Methode aus — mit 0.8622 g Substanz im Luftstrome — und fanden so

$$H = 1.68 \text{ pCt.}$$

Hiernach kommt dem Körper die Formel $C_{12}H_9J_3$ zu, für welche sich berechnet:

Ber. Procente: C 26.97, H 1.69, J 71.35.
 Gef. » » 26.60, » 1.68, » 70.98.

Immerhin lässt sich, bei dem hohen Moleculargewicht der Substanz und den Schwierigkeiten der Verbrennung, durch die Analyse ein Mehr oder Weniger von 2 Wasserstoffatomen nicht absolut sicher feststellen. Entscheidend für die angegebene Formel aber ist das Verhalten des Jodhydrats bei

der trocknen Destillation.

Hierbei zerfällt es, wie erwähnt, in Mono- und Dijodbenzol nach der Gleichung:



Die Zersetzung wurde qualitativ und quantitativ verfolgt, um zu prüfen, ob dabei keine Nebenproducte in erheblicher Menge auftreten; denn ihr glatter Verlauf musste für die Formel entscheidend sein.

Zuerst überzeugten wir uns durch Vornahme der Zersetzung in einem geschlossenen Raume, dass bei derselben keine Gase auftreten. — Dann wurden die Zersetzungsproducte mit Aether aufgenommen, mit schwefliger Säure zur Entfernung von etwas Jod geschüttelt, der Aether verdampft und der Rückstand destillirt. Bei 170–190° ging ein Oel über (Jodbenzol siedet bei 188°), welches mit Salpetersäure ein bei 172° schmelzendes Nitroderivat (*p*-Jodnitrobenzol schmilzt bei 171.5°) lieferte; bei 270–290° ein in der Vorlage erstarrender Körper (*p*-Dijodbenzol siedet bei 285°), der nach dem Krystallisiren aus Ligroin bei 129° schmolz, sich also als *p*-Dijodbenzol erwies (Schmp. 129.4°); ausserdem ergab er, wie dieses, beim Lösen in rauchender Salpetersäure unter Verdrängung von 1 Atom Jod *p*-Jodnitrobenzol.

Nun wurde eine abgewogene Menge des Jodhydrats bis zum Schmelzen erhitzt und die entstandenen Zersetzungsproducte mit Aether aufgenommen, mit schwefliger Säure von etwas Jod befreit und der Aether vorsichtig auf dem Wasserbade verdampft. Wir erhielten so 92 pCt. der angewandten Substanz an Mono- und Dijodbenzol, und zwar in molecularer Mischung, denn eine Jodbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für eine Mischung molecularer Mengen von Mono- und Dijodbenzol.

Procente: J 71.35.
 Gef. » » 72.23.

Der minimale Ueberschuss von Jod war zu erwarten, da beim Verdunsten des Aethers ein wenig Mono-, nicht aber Dijodbenzol verdampft.

Ausser diesen Jodbenzolen entsteht bei der Destillation neben einem minimalen kohligen Rückstand nur Jod in unerheblicher Menge. Um die Quantität desselben zu bestimmen, zersetzten wir eine abgewogene Menge der Substanz durch Erhitzen, nahmen mit Schwefelkohlenstoff auf und versetzten unter tüchtigem Umschütteln mit einem

Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ Hyposulfitlösung, welcher nach Ablassen des Schwefelkohlenstoffs mit Jodlösung zurücktitrirt wurde, so ergab sich, dass an Jod abgeschieden wurden: 1.64 pCt. der angewandten Substanz. Hiernach verläuft die Zersetzung des Jodids fast quantitativ.

Käme der Substanz die um 2 Wasserstoffatome reichere Formel $C_{12}H_{11}O_3$ zu, so müsste ausser den genannten Producten bei der Destillation Wasserstoff oder aber Jodwasserstoff neben Benzol resp. einer grösseren Menge Monojodbenzol, als nachgewiesen wurde, entstehen. Beides ist jedoch nicht der Fall. Enthielte die Substanz umgekehrt 2 Wasserstoffatome weniger, so wäre ein glatter Zerfall in Mono- und Dijodbenzol unmöglich. Hiernach erachten wir die Formel $C_{12}H_9J_3$ als festgestellt.

Das Bromhydrat, $C_{12}H_9J_2Br$,

ein ganz schwach gelblicher Niederschlag schmilzt bei $167-168^\circ$ unter ähnlicher Zersetzung wie das Jodderivat.

Analyse; Ber. für $C_{12}H_9J_2Br$.

	Procente: Br + J	68.58.
Gef.	»	» 68.00.
»	»	» 68.38.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_9J_2Cl$,

ist ein weisser flockiger Niederschlag, der, wenn auch schwierig, aus verdünnter Essigsäure krystallisirt. Eigenthümlicherweise erhält man es am besten krystallisirt, wenn man die wässrige Lösung der freien Base unter guter Kühlung mit Acetylchlorid versetzt und den entstandenen Niederschlag des salzsauren Salzes durch Kochen in der darüber stehenden Flüssigkeit löst und daraus sich wieder abscheiden lässt. Es krystallisirt dann in weissen, zu Rosetten geordneten Nadelchen, die bei $200-201^\circ$ unter Zerfall in Halogenbenzole schmelzen. Von diesen Krystallen wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt, indem wir sie in Essigsäure lösten, mit Salpetersäure versetzten und das Chlor mit salpetersaurem Silber fällten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9J_2Cl$.

	Procente: Cl	8.08.
Gef.	»	» 8.29.

Das Nitrat

wurde aus der schwefelsauren Lösung durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure als weisser, halbfester Niederschlag erhalten, der sich beim Durchschütteln der Mischung mit Aether in eine weisse Krystallmasse umwandelte. Dieser Versuch erfordert Sorgfalt und gelingt nicht immer. Es schmilzt unter Zersetzung bei $158-161^\circ$ und ist in heissem Wasser leicht löslich. Eine Jodbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9J_2NO_3$.

Procente: J 54.16.

Gef. » » 53.53.

Das Sulfat

ist leicht löslich und trocknet zu einer amorphen Masse ein, welche wir deshalb nicht analysirt haben.

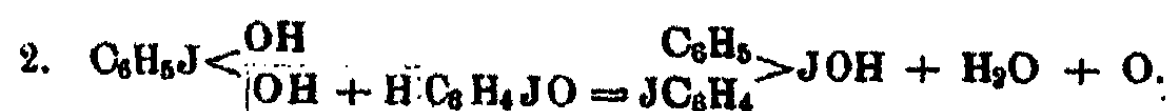
Die freie Base,

aus dem Jodid mittels Silberoxyd erhalten, bildet in wässriger Lösung eine stark alkalisch reagirende Substanz, aus welcher ihre Salze leicht regenerirt werden können. Beim längeren Aufbewahren trübt sie sich und zersetzt sich allmählich. Beim Eindampfen giebt sie wenig *p*-Dijodbenzol und geht zum grössten Theil in eine amorphe klebrige Masse über.

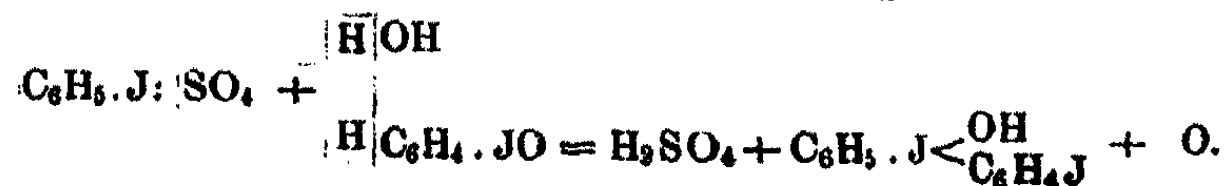
Constitution der Base.

Die empirische Formel des Jodhydrats der Base ist, wie bei diesem ausführlich erörtert wurde: $C_{12}H_9J_3$; der freien Base kommt dann die Zusammensetzung $C_{12}H_9J_2OH$ zu.

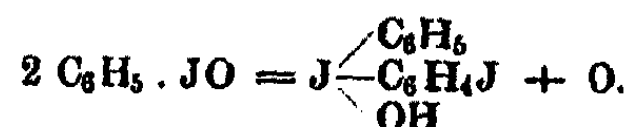
Ihre Bildung aus Jodosobenzol und concentrirter Schwefelsäure lässt einen Schluss auf ihre Constitution zu. Denkt man sich, dass durch die Wirkung der Schwefelsäure zuerst eine Wasseranlagerung an das Jodosobenzol stattfindet und dass das Additionsproduct nun mit einem zweiten Molekül Jodosobenzol unter Abspaltung von Wasser und Sauerstoff reagirt, so erhält man für die freie Base die Formel: $JC_6H_4 \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ > \end{smallmatrix} J.OH$, nach den Gleichungen:



In etwas andrer Form lässt sich derselbe Gedanke durch folgende Gleichung geben, bei welcher das thatsächlich in der Lösung vorhandene Sulfat des Jodosobenzols zum Ausdruck gebracht ist:



Summarisch lautet die Gleichung:



Freier Sauerstoff entweicht bei der Reaction nicht, wie dadurch festgestellt wurde, dass die Eintragung des Jodosobenzols in die con-

centrirte Schwefelsäure in einem geschlossenen mit Kohlensäure gefüllten Apparat vorgenommen wurde, unter Vorlegung einer mit Kalilauge gefüllten Absorptionsröhre; offenbar wird der Sauerstoff zur Oxydation eines kleinen Theiles der Substanz verbraucht.

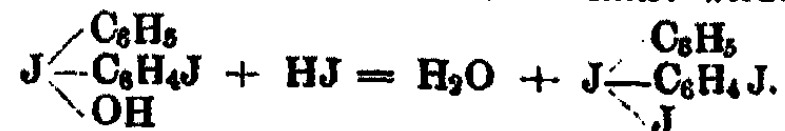
Jodobenzol oder seine Sulfosäure treten, wie die vollständige Inaktivität der schwefelsauren Lösung beweist, hierbei nicht auf.

Nehmen wir die oben wahrscheinlich gemachte Constitutionsformel an, so erscheint die neue Base als ein Abkömmling einer, dem Hydroxylamin analog zusammengesetzten hypothetischen Jodbase:



Dem Hydroxylamin analog erscheint unsere Base, $\text{J} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{J} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$,

indess nur in Bezug auf die Formel, nicht im chemischen Verhalten. Denn ersteres ist eine Aminbase, welche Salze unter directer Addition des Säuremoleküls bildet. Die neuen Basen aber zeigen das Verhalten von Ammoniumbasen und treten mit Säuren zusammen, indem das Hydroxyl der Base unter Wasseraustritt eliminirt wird:

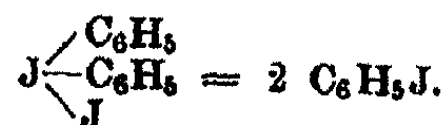


Diese merkwürdige Substanz beabsichtigen wir einer eingehenden Untersuchung nach allen Richtungen hin zu unterwerfen.

Das einfachste Glied der neuen Reihe, die Base, $\text{J} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, deren

Structur sich aus ihrer höchst eigenthümlichen Bildungsweise sicher ergibt, haben wir neuerdings ebenfalls erhalten. Ihrem Jodhydrat — einem Polymeren des Jodobenzols — kommt die

Structur $\text{J} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{J} \end{array}$ zu, da es, unserem oben beschriebenen Jodid völlig analog, bei der trocknen Destillation nahezu quantitativ in Monojodobenzol zerfällt:



Auch dies Jodid giebt mit feuchtem Silberoxyd eine in Wasser leicht lösliche Base von stark alkalischer Reaction.

Ueber diese Verbindung, welche als Muttersubstanz der neuen Reihe ein besonderes Interesse verdient, denken wir im nächsten Hefte eingehend zu berichten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

77. Martin Freund und Paul Beck: Zur Kenntniss des Aconitins¹⁾.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 8. Februar.)

Das Aconitin ist in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten in Untersuchung genommen worden. Während Dunstan²⁾ und seine Mitarbeiter die älteren Arbeiten von Wright³⁾ im Wesentlichen bestätigt gefunden haben, sind Ehrenberg und Purfürst⁴⁾ zu anderen Ergebnissen gelangt. Auch die von uns gewonnenen Resultate stimmen in mehreren Punkten mit denen von Wright nicht überein, weichen aber zugleich von denen der letztgenannten Forscher ab.

Das prachtvoll krystallisirte Aconitin, welches wir verarbeitet haben, verdanken wir der bekannten Firma E. Merck in Darmstadt. Es ist identisch mit dem Material, welches Ehrenberg und Purfürst einerseits, die englischen Forscher anderseits in Händen hatten. Während letztere aber aus ihren Analysen die Formel



ableiten, welche sich von derjenigen Wright's nur um einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, sind wir durch Untersuchung der Base zur Formel



gelangt. Wir haben vom Aconitin, und zwar mit Präparaten verschiedenster Darstellung, nicht weniger als 14 Kohlenwasserstoffbestimmungen ausgeführt, welche im Durchschnitt:

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NO}_{11}$	Procente: C	63.25,	H	7.78.
» » $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{NO}_{11}$	»	» 63.45,	» 6.99.	
Gef.	»	» 63.6,	» 7.5.	

ergaben.

Die von uns erhaltenen Zahlen nähern sich denjenigen, welche sich für das Wright'sche Apoaconitin,



berechnen. Wenn wir trotzdem einer um ein Kohlenstoffatom reicheren Formel für das von uns verarbeitete Material den Vorzug geben, so geschieht dies nicht nur, weil wir bei den zahlreichen Analysen

¹⁾ Ich habe die Untersuchung des Aconitins bereits im Jahre 1891 begonnen, dieselbe aber aufgegeben, da ich von Hrn. Dr. Alex Ehrenberg hörte, dass er seit längerer Zeit auf demselben Gebiete thätig sei. Herr E. hat, nachdem seine Resultate zur Veröffentlichung gelangt waren, mir mitgetheilt, dass er seine Versuche nicht weiter auszudehnen beabsichtige und mir die Fortsetzung derselben freundlichst gestattet. Freund.

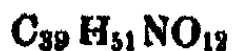
²⁾ Journ. Chem. Soc. 1891, 271; 1892, 385, 395; 1893, 443, 491, 991, 994.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 1877, 143; 1878, 151, 318; 1879, 387.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 45, 604.

der Salze, zumal des Goldsalzes, Werthe erhalten haben, welche besser mit unserer Formel übereinstimmen, sondern weil die Zusammensetzung der bei der Spaltung des Alkaloids gewonnenen Producte dazu nöthigt.

Ehrenberg und Purfürst haben durch mehrstündiges Kochen von Aconitin eine schön krystallisirte Substanz erhalten, welche sie als ein Gemisch der Benzoate zweier Basen auffassen. Wir halten jene Substanz, welche nach einmaligem Umkrystallisiren glatt bei 202—203° schmilzt, für einheitlich und betrachten sie, da die Analysen zur Formel



führen, als das Benzoat einer Base von der Zusammensetzung



welche aus dem Aconitin in folgender Weise entsteht:



Das Auftreten von Essigsäure bei der Spaltung des Aconitins, auf welches bereits Ehrenberg und Purfürst hingedeutet haben, konnten auch wir durch Analyse des Silbersalzes nachweisen. Wir haben nicht nur das oben erwähnte Benzoat, sondern auch die freie Base, welche amorph ist, sowie ihre gut krystallisirten Haloidsalze analysirt. Das Bromhydrat schmilzt bei 282°, das Chlorid entweder bei 217° oder gegen 270°, je nachdem es aus heissem Wasser oder aus Salzsäure umkrystallisirt ist. Demzufolge zweifeln wir nicht, dass unsere Base identisch ist mit dem »Isaconitin« von Dunstan, wenngleich wir für unser Jodid einen andern Schmelzpunkt, nämlich 204—205°, beobachtet haben, und wir behaupten, dass das »Isaconitin« nicht die von den englischen Forschern ermittelte Zusammensetzung



sondern die Formel



besitzt.

Die Eigenschaften der von uns erhaltenen amorphen Base machten es von vornherein wahrscheinlich, dass dieselbe mit dem »Picroaconitin«, welchem nach Wright die Formel



zukommen soll, identisch sei. Dunstan und Harrison¹⁾ sind neuerdings in der Lage gewesen, ihr Isaconitin mit einem von Groves bereiteten Originalpräparat von Picroaconitin vergleichen zu können. Sie haben die Identität beider Substanzen constatirt, woraus gleichzeitig die Identität unserer Base mit dem Picroaconitin hervorgeht.

Da mit dem von uns erbrachten Nachweis, dass das sogenannte Isaconitin kein Isomeres des Aconitins, sondern daraus durch Ab-

¹⁾ Proceedings of the Chem. Soc. 1894, 6.

spaltung von Acetyl entstanden ist, auch der Name für dasselbe hinfällig geworden ist, so schlugen wir vor, dieser amorphen Base den alten, von dem bitteren Geschmack hergeleiteten Namen »Picroaconitin« zu belassen und die Wright'sche Formel abzuändern in $C_{32}H_{45}NO_{10}$.

Versuche, die der Eine von uns ¹⁾ unternommen hat, um aus dem Picroaconitin durch Zuführen der Acetylgruppe wieder zum Aconitin zu gelangen, haben bisher zu keinem Ergebniss geführt. Man gelangt dabei zu einem gut krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 255—256° (gef. C 63.37, H 7.3). Die Annahme, dass zuerst Aconitin entstanden und dies gleich in ein Acetylderivat übergegangen sei, ist hinfällig, da der Schmelzpunkt des analog bereiteten, krystallisirten Acetylaconitins (gef. C 63.59, H 7.24) bei 205—206° liegt.

Bei der Zersetzung des Aconitins mit Wasser entsteht das Picroaconitin, wie oben erwähnt, in Form seines Benzoats. Die zur Bildung des Salzes erforderliche Benzoesäure rührt von einer anderen gleichzeitig verlaufenden Reaction her:



Die Isolirung des Körpers $C_{27}H_{43}NO_{10}$ ist nicht gelungen, weil sich derselbe unter Wasseraufnahme leicht in Essigsäure und die Verbindung



zu zersetzen scheint. Ebendieselbe Verbindung entsteht auch aus dem Picroaconitin beim Kochen mit alkoholischem Kaliumhydrat:



Nach allen ihren Eigenschaften scheint die so erhaltene Base mit dem von Wright entdeckten, von Dunstan weiter untersuchten Aconin identisch zu sein. Während aber Wright für diese Verbindung die Formel



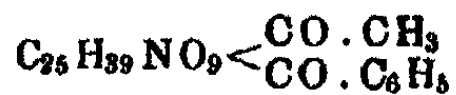
aufgestellt hat, welche von Dunstan in



umgewandelt worden ist, führen unsere Analysen des prachtvoll krystallisirenden Chlorhydrates (gef. für getr. Substanz C 56.08, H 7.99, Cl 6.73) zur Formel



Nach den vorliegenden Versuchen ist daher das von uns untersuchte Aconitin, $C_{34}H_{47}NO_{11}$, als Acetyl-benzoyl-aconin,



aufzufassen.

¹⁾ Die folgenden Versuche habe ich allein ausgeführt.

Die Angabe von Dunstan und Passmore¹⁾, dass durch Benzoyliren von Aconin sich Apoaconitin bilde, muss demnach bezweifelt werden.

Wir stellen eine ausführliche Publication über diesen Gegenstand in baldige Aussicht und hoffen, dass sich daran eine Discussion anschliessen werde, welche die Differenzen aufzuklären vermag, die zwischen unseren Ergebnissen und denen Dunstan's und seiner Mitarbeiter bestehen.

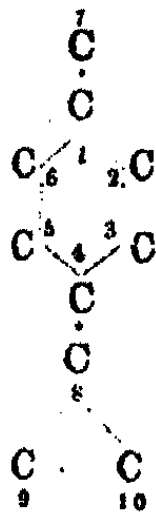
78. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.
[Fünfte²⁾ vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die Kenntniss der Terpene und ihrer Derivate ist jetzt so weit vorgeschritten, dass eine rationelle Nomenclatur am Platze ist. Ich mache daher nach den Principien der Genfer Nomenclatur folgende Vorschläge.

Nomenclatur.

Die Numerirung der Kohlenstoffatome erfolgt in folgender Weise, wobei das zu Grunde liegende Cymol so aufgehängt gedacht wird, dass der Schwerpunkt möglichst tief liegt³⁾.



Ich nenne das Hexahydrocymol Terpan und wende auf diesen Namen die neue Nomenclatur an. Die einzige Schwierigkeit, welche sich dabei ergibt, ist der Umstand, dass das Tetrahydrocymol hier nach den Namen Terpen erhält. Ich hatte deshalb ursprünglich an den Namen Cyman gedacht, bin aber davon wegen der französischen Nomenclatur abgekommen, in der Cymol den Namen Cymène führt,

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1892, 401.

²⁾ Die vier ersten Abhandlungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861.

³⁾ Vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 277, 105.

und möchte nun folgenden Vorschlag machen: Wenn der Name Terpentinöl auch dem Öl des Terpentine reserviert bleiben muss, so hindert doch nichts, alle Terpene nebst Pinen und Camphen als Terpentinöle zu bezeichnen, ebenso wie der Name Alkohol ein Individuum und eine Klasse bezeichnet. Die beiden wichtigsten Klassen der Terpentinöle sind heut zu Tage die Dihydrocymole und das Camphen mit dem wahrscheinlich dazu gehörigen Pinen. Man würde nun eine sehr übersichtliche Nomenclatur bekommen, wenn man das Dihydrocamphen mit dem Namen Camphan bezeichnete. Es würde dann heissen: »Die Terpentinöle zerfallen in zwei Klassen in die Terpadiene und die Camphene. Die hieraus abgeleiteten Namen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Terpangruppe		Camphangruppe	
Neu	Alt	Neu	Alt
Terpan	Hexahydrocymol	Camphan	Dihydrocamphen
Terpen	Tetrahydrocymol	Camphen	Camphen (Pinen)
Terpadien	Dihydrocymol	Camphanol	Borneol
Terpanol	Menthol	Camphanon	Campher
Terpenol	Terpineol	Camphadion	Campherchinon
Terpadiol	Terpin		
Terpanon	Menthon		
Terpadienon	Carvol		

Die doppelten Bindungen im Ringe werden nach meinen früheren Vorschlägen bezeichnet. Δ^1 bedeutet eine doppelte Bindung im Ringe, welche sich vom ersten zum zweiten Kohlenstoffatom erstreckt. Bei den doppelten Bindungen, welche von einem Ringkohlenstoff zu einem Kohlenstoffatom der Seitenkette gehen, setze ich die Zahl des Kohlenstoffs in der Seitenkette in Klammer hinzu, sodass $\Delta^{1(7)}$ eine doppelte Bindung zwischen dem Ringkohlenstoff 1) und dem Seitenketten-Kohlenstoff 7) bedeutet. Bezeichnungen wie $\Delta^{1.4(8)}$ sind danach leicht verständlich, es bedeutet diese z. B. zwei doppelte Bindungen, von denen die eine vom Ringkohlenstoff 1) zum Ringkohlenstoff 2) geht, während die andere zwischen Ringkohlenstoff 4) und Seitenkohlenstoff 8) liegt. Die vollständigen wissenschaftlichen Namen einiger Substanzen würden daher nach der anfangs dargestellten Numerirung folgende sein:

Namen von Substanzen, deren Constitution festgestellt ist:

Tertiäres Carvomenthol	= Terpan (1) ol
Secundäres Carvomenthol	= Terpan (2) ol
Menthol	= Terpan (3) ol

Tertiäres Menthol	= Terpan (4) ol
Terpin	= Terpan (1.4) diol
Tetrahydrocarvol	= Terpan (2) on
Menthon	= Terpan (3) on
Terpineol (fest)	= Δ^1 -Terpen (4) ol
Terpineol (Fliedergeruch)	= Δ^3 -Terpen (1) ol
Carvomenthen	= Δ^1 -Terpen
Menthen	= Δ^3 -Terpen
Tertiäres Carvomenthylbromid	= (1) Bromterpan
Carvomenthylbromid	= (2) Bromterpan
Menthylbromid	= (3) Bromterpan
Tertiäres Menthylbromid	= (4) Bromterpan
Dipentendihydrobromid	= $\left\{ \begin{array}{l} \text{cis- (1.4) Dibromterpan} \\ \text{trans- (1.4) Dibromterpan.} \end{array} \right.$

Die doppelten Bindungen in den Terpenen und den Terpadienen können unter zwei Gesichtspunkten betrachtet werden, erstens nach der Bindungsweise der beteiligten Kohlenstoffatome und zweitens nach dem Umstande, ob sie im Ringe, halb im Ringe und halb in der Seitenkette, oder ganz in der Seitenkette liegen. Ich schlage für diese Verhältnisse folgende Bezeichnungen vor:

Terpene.

Anzahl 6 ohne Berücksichtigung der cis-trans-Isomerie und der Enantiomorphie.

Bindungsverhältnisse der doppelten Bindungen.

Zahl	Bindungsweise
1	secundär—secundär
2	primär—tertiär
2	secundär—tertiär
1	tertiär—tertiär

Es bedeutet der Ausdruck secundär—secundär, dass die beiden an der doppelten Bindung beteiligten Kohlenstoffatome im Terpan secundär mit Kohlenstoff verbunden sind usw.

Lage der doppelten Bindungen.

Zahl	Lage	Bezeichnung
3	ganz im Ringe	cyklisch
2	halb im Ringe	hemicyklisch
1	ganz in der Seitenkette	acyklisch.

Terpadiene.

Anzahl 14 ohne Berücksichtigung der cis-trans-Isomerie und der Enantiomorphie.

Zahl	Lage der doppelten Bindungen	
5	cyklisch	cyklisch
4	cyklisch	semicyklisch
1	semicyklisch	semicyklisch
3	cyklisch	acyklisch
1	semicyklisch	acyklisch.

Das Folgende wird die Nothwendigkeit der Ausbildung der chemischen Sprache nach dieser Richtung darthun.

Erster Abschnitt.

Die Constitution des Dipententetrabromides.

Die folgende Abhandlung bezweckt die Ermittlung der Constitution des Dipentens, Terpinolens und Terpinens.

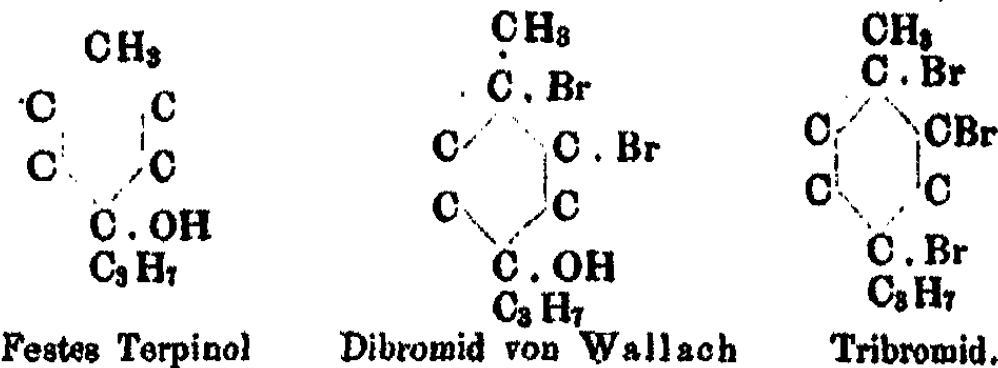
Wallach hält in der jüngst in diesen Berichten erschienenen Mittheilung über Isomeren innerhalb der Terpenreihe an der schon früher von ihm aufgestellten Formel $\Delta^{1,5}$ -Terpadien fest,



obgleich er bei der Addition von Halogenwasserstoff eine Verschiebung der doppelten Bindung annehmen muss. Der Grund, weshalb er diese Annahme macht, liegt in der optischen Activität des Kohlenstoffes, welche nach einer heute allgemein angenommenen Lehre die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffes voraussetzt. Mir schien nun eine Verschiebung der doppelten Bindung unter diesen Umständen unwahrscheinlich, und ich habe daher folgende Untersuchung angestellt, deren Resultat beweist, dass auch solche Substanzen optisch activ und enantiomorph sein können, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom nach der von Lebel und van 'tHoff gegebenen Definition enthalten.

Da die Ermittlung der Constitution des Dipentens das Fundament bilden soll, auf welchem die neue Theorie aufzubauen ist, müssen dabei alle ungesättigten Verbindungen wegen der leichten Wanderung der doppelten Bindung ausgeschlossen bleiben. Die Lösung des Problems gelang unter Einhaltung dieser Bedingung durch Bromirung des dem festen Terpeneol von Schimmel entsprechenden Tribromides, wobei Dipententetrabromid erhalten wurde. Da die Bromirung in der Kälte vorgenommen wird, ist eine Wanderung der Bromatome so gut wie ausgeschlossen. Das zur Anwendung kommende 1.2.4-Tribromterpan leitet sich in folgender Weise vom krystallisirten Terpeneol ab, dessen Constitution von Wallach und mir¹⁾ in übereinstimmender Weise nach ganz verschiedenen Methoden festgestellt worden ist:

¹⁾ Dritte Mittheilung.



1.2.4-Tribromterpan.

Zur Darstellung dieses Tribromides wurde das krystallisierte Terpeneol zunächst nach Wallach's Vorschrift¹⁾ durch Eintragen von Brom in die Eisessiglösung bis zum Auftreten einer Gelbfärbung in das Dibromid umgewandelt. Das mit Wasser abgeschiedene und getrocknete Oel wurde darauf in einer Menge Eisessig-Bromwasserstoff gelöst, welche 2 Mol. Bromwasserstoff enthält. Da die Einwirkung nur langsam vor sich geht, wurde über Nacht stehen gelassen, mit Wasser gefällt, das niederfallende Oel mit Aether aufgenommen, mit Natriumbicarbonat gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, und der Aether bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum abgedunstet. Als dieses ölige Tribromid in Eisessiglösung mit 2 Atomen Brom versetzt wurde, schied sich nach eintägigem Stehen eine reichliche Menge von Krystallen ab, die nach dem Abfiltriren auf dem Thonteller getrocknet und aus Aether umkrystallisiert wurden. Die ursprüngliche bromhaltige Mutterlauge wurde mit Alkohol versetzt, wobei sich neben viel Oel auch noch mehr Krystalle abschieden. Die beim langsamen Verdunsten des Aethers sich zuerst abscheidenden Krystalle schmolzen bei 124° und zeigten sich bei der krystallographischen Messung, welche ich der Güte des Hrn. Dr. Villiger verdanke, als identisch mit Dipententetrabromid.

Bei der fundamentalen Wichtigkeit dieser Thatsache, will ich die Angaben des Hrn. Dr. Villiger nebst denen des Dr. Hintze, welche Wallach²⁾ mittheilt, ausführlich hierher setzen. Krystallographische Untersuchung des Dipententetrabromides aus dem 1.2.4-Tribromterpan.

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.5415 : 1 : 0.4642.$$

$$\text{Hintze fand} = 0.5238 : 1 : 0.4495.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty.$$

$$b = \{010\} \infty \check{P} \infty.$$

$$p = \{140\} \infty \check{P} 4.$$

$$q = \{101\} \bar{P} \infty.$$

$$o = \{111\} P.$$

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 113.

²⁾ Ann. d. Chem. 227, 279.

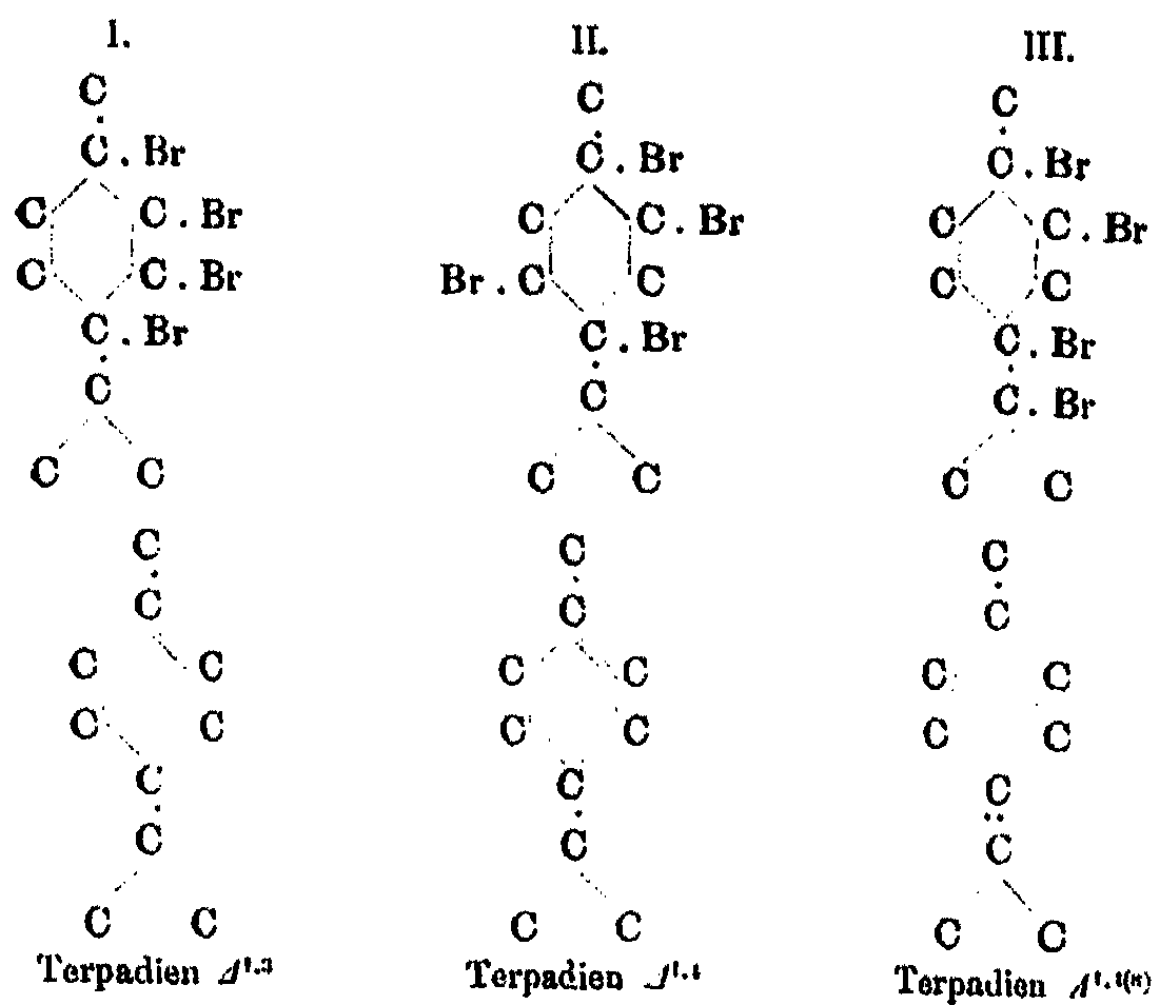
Winkel:			
	Gemessen	Berechnet	Hintze.
(010):(140)	24° 47'*	—	—
(101):(140)	74° 10'*	—	—
(101):($\bar{1}01$)	—	81° 13'	81° 16'
(100):(111)	ca. 51° 20'	52° 8'	51° 57'
(140):(111)	ca. 57° 42'	58° 0.5'	—
(010):(111)	—	70° 35'	71° 10'

Die Krystalle sind tafelig nach {010} mit pyramidalen Endigung, jedoch nur einseitig ausgebildet. {010} und {140} sind vorherrschend. Die Identität der Krystalle mit den von Hintze gemessenen ist unzweifelhaft.

Die Stellung der 4 Bromatome kann demnach in Anbetracht des Umstandes, dass, wegen der leichten Rückbildung des Dipentens aus dem Tetrabromid bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub, je zwei an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sein müssen, nur eine von folgenden drei sein:

1, 2, 3, 4; 1, 2, 4, 5; 1, 2, 4, 8.

Es sind demnach folgende drei Formeln für das Dipententetrabromid und für das Dipenten möglich.



Das Kohlenstoffatom (4) ist, wie man aus diesen Formeln sieht, bei der Gegenwart der doppelten Bindung A^1 ein merkwürdiger Punkt,

indem von ihm aus drei Wege gehen, welche zu drei verschiedenen doppelten Bindungen führen, nämlich zum Kohlenstoffatom 3) oder 5) oder 8).

Die Beantwortung der Frage, welche von diesen drei Formeln dem Dipenten zukommt, kann entweder direct oder durch Ausschliessung geschehen. Im Folgenden ist der Beweis geliefert, dass die dritte Formel dem Dipenten nicht zukommt, sodass man die Auswahl zwischen den beiden ersten hat.

Zweiter Abschnitt.

$\Delta^{1,4(8)}$ -Terpadien, identisch mit Terpinolen.

Wenn man die Formel des $\Delta^{1,4(8)}$ Terpadiens in der obigen Tabelle betrachtet, so ergibt sich, dass dieselbe eine cyclische und eine hemicyclische Doppelbindung enthält. Da die hemicyclische Bindung zugleich eine tertiär-tertiäre Bindung ist, kam ich schon vor längerer Zeit auf den Gedanken, die tertiär-tertiäre Doppelbindung an einer möglichst einfachen Substanz zu studiren¹⁾, um dann vorkommenden Falls ihr Vorhandensein in einem ungesättigten Derivat des Terpens constatiren zu können. Das Ergebniss dieses Versuches war ein überraschend günstiges.

Die einfachste Substanz, welche eine tertiär-tertiäre Doppelbindung enthält, ist das symmetrische Tetramethyläthylen. Da die Methoden zur Darstellung dieses Körpers, welche Eltekow und Pawlow²⁾ beschrieben haben, sehr umständlich sind, ging ich vom Pinakon aus, verwandelte dies durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff in das schon von Pawlow beschriebene Dibromid des Tetramethyläthylens, und isolirte daraus mittels Eisessig und Zinkstaub das Tetramethyläthylen. Hr. Prof. Thiele hatte darauf die Güte, auf meinen Wunsch die Darstellungsmethode des Tetramethyläthylens auszuarbeiten, und die Wirkung des Nitroschlorids auf den Kohlenwasserstoff zu untersuchen. Er fand, wie aus der nachfolgenden Mittheilung ersichtlich ist, dass das Tetramethyläthylen sich bei der Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure sofort in ein krystallinisches, prächtig blaues Nitroschlorid verwandelt, welches sich nicht nur durch die Farbe von den bisher bekannten Nitroschloriden der Terpenöle unterscheidet³⁾, sondern auch durch sein

¹⁾ Vergl. die dritte Mittheilung, diese Berichte 26, 2563.

²⁾ Ann. d. Chem. 196, 124.

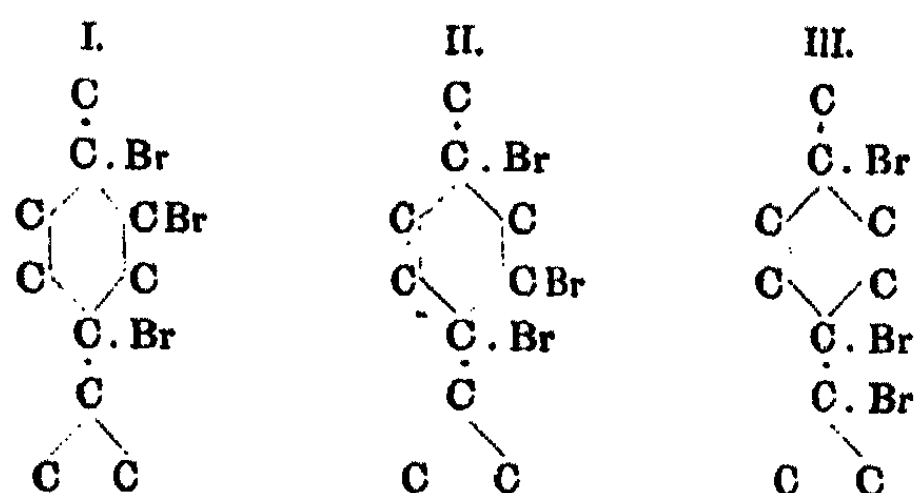
³⁾ Wallach hat ganz vor Kurzem, Ann. d. Chem. 277, 153, eine in diese Klasse gehörige Nitroschloridverbindung des $C_{10}H_{16}O$ aus Dihydrocarveol beobachtet. Er sagt darüber aber nur: »Mit Nitroschlorid vereinigt sich der Körper zu einer tiefblau gefärbten Flüssigkeit, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte«.

chemisches Verhalten. Es zerfällt nämlich schon beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol in die Componenten und gleicht darin den lockeren sogen. Molecularadditionsproducten der Halogene. Hierdurch war also ein ausgezeichnetes Mittel gefunden, um die tertiär-tertiäre Doppelbindung zu erkennen, und es handelte sich zur Erreichung eines sicheren Standpunktes nur darum, ein solches Terpan-derivat aufzufinden, welches eine krystallisierende blaue Nitrosochlorid-Verbindung liefert. Dies wurde auf folgendem Wege erreicht.

Wallach hat durch Bromirung des 1, 4-Dibromterpans ein bei 110° schmelzendes Tribromid erhalten. Dieses liefert, wie weiter unten beschrieben ist, bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub das Acetat eines Terpenols. Die Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub auf gebromte Derivate kann ferner nach meinen Untersuchungen in vier verschiedenen Weisen verlaufen:

- I. Bei zwei benachbarten Bromatomen:
 1. Zwei Bromatome werden unter Bildung einer Doppelbindung eliminirt.
- II. Bei einzelstehenden Bromatomen:
 2. Das Brom wird durch Wasserstoff ersetzt.
 3. Bromwasserstoff wird abgespalten.
 4. Aus dem Bromid wird ein Acetat gebildet.

Wenn daher aus Wallach's Tribromid ein Terpenolacetat entsteht, so müssen mindestens zwei Bromatome benachbart sein. Hiernach sind für das Tribromid drei Formeln denkbar:



Nur die Formel III führt durch Entbromung zu einem Derivat mit einer tertiär-tertiären Doppelbindung. Da nun Wallach's Tribromid bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig zu einem Terpenolacetat führt, welches ein krystallisierendes blaues Nitrosochlorid liefert, so entspricht es der Formel III.

$\Delta^4(8)$ -Terpen-1-olacetat.

30 g Tribromid wurden mit 200 g Eisessig übergossen und unter sehr guter Kühlung mit Eis durch allmähliches Eintragen von 30 g

Zinkstaub reducirt. Man muss hierbei fortwährend umschütteln und so stark abkühlen, dass immer ein Theil der Essigsäure gefroren ist, weil sonst viel Condensationsproducte entstehen. Verfährt man dagegen nach obiger Vorschrift, so verläuft die Reaction beinahe quantitativ. Als nach einer halben Stunde eine Probe sich als bromfrei erwies, wurde abfiltrirt, mit Wasser verdünnt, mit Soda annähernd neutralisirt und mit Aether mehrmals extrahirt. Die durch Soda von aller Essigsäure befreite ätherische Lösung hinterliess nach dem Entfernen des Aethers eine Flüssigkeit, welche bei 17 mm Druck zum grössten Theil zwischen 110 und 120° übergang. Daneben hatten sich nur minimale Mengen von Kohlenwasserstoffen und Condensationsproducten gebildet. Die Ausbeute betrug 80 pCt. der Theorie. Bei der Verseifung liefert das Acetat ein neues Terpenol.

$\Delta^4(8)$ -Terpen-1-ol.

Das Acetat wurde mit überschüssigem alkoholischen Kali durch Erhitzen auf dem Wasserbade verseift. Beim Verdünnen und Abkühlen der Flüssigkeit schieden sich lange Nadeln aus, welche zur Reinigung aus Aether umkrystallisirt wurden, woraus die Substanz in dicken Prismen vom Schmelzpunkt 69–90° anskrystallisirt. Das neue Terpenol besitzt denselben Geruch nach *Ledum palustre* wie das feste Terpenol von Schimmel, ist aber leicht von demselben zu unterscheiden, da dieses bei 35° schmilzt. Dieser schöne Körper ist leicht flüchtig, destillirt unzersetzt und verhält sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wie die anderen Terpenole.

Dibromid des $\Delta^4(8)$ -Terpen-1-ols (4.8-Dibromterpen-1-ol).

Wird dargestellt durch Eintragen der berechneten Menge Brom in eine alkohol-ätherische Lösung des Terpenols. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt es in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 114–115° aus.

Dibromid des $\Delta^4(8)$ -Terpen-1-olacetats.

Verfährt man in gleicher Weise mit dem Acetat, so erhält man glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 103°.

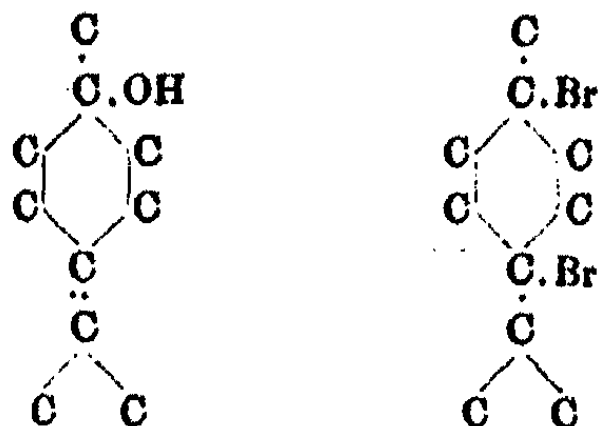
Die Analyse dieser Substanz führte zu der Formel:



Analyse: Ber. Procente: C 40.45, H 5.62, Br 44.94.
Gef. „ „ 40.20, „ 5.89, „ 44.78.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Terpenol und sein Acetat.

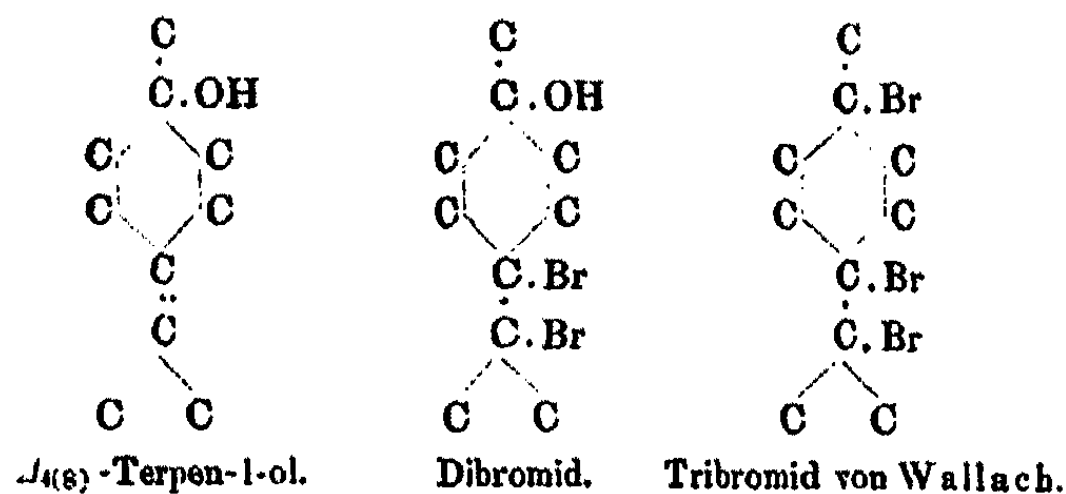
Beide Substanzen geben mit grösster Leichtigkeit mit Eisessig-Bromwasserstoff das trans-1.4-Dibromterpan (Dipentendihydrobromid) vom Schmelzpunkt 64° und verhalten sich daher genau so wie die beiden bekannten Terpenole:



Es folgt daraus der wichtige Satz, dass bei der Bromwasserstoffanlagerung an die Doppelbindung $\Delta^{4(8)}$ das Brom an den im Ring befindlichen Kohlenstoff 4) tritt.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Dibromide des Terpenols und seines Acetats.

Beide Substanzen geben ebenfalls mit Leichtigkeit beim Zusammenbringen mit Eisessig-Bromwasserstoff das 1.4.8-Tribromid von Wallach, also die Substanz, von welcher ausgegangen wurde. Dies dient zum Beweis, dass im Laufe der geschilderten Reactionen keine Wanderungen stattgefunden haben.



Das so erhaltene Tribromid zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt 110° und war in jeder Beziehung mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Nitrosochlorid des $\Delta^{4(8)}$ -Terpen-1-olacetats.

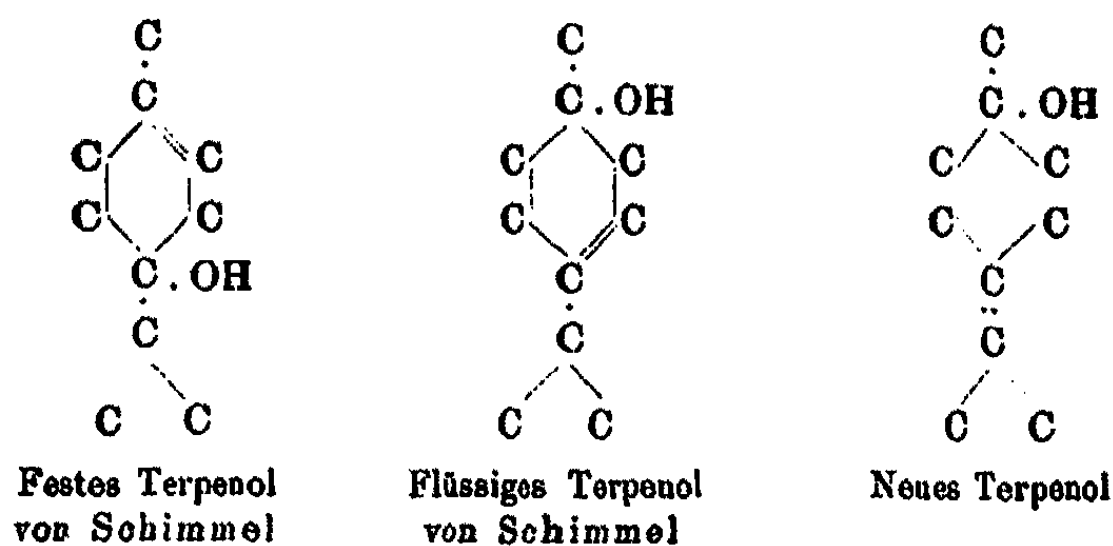
Versetzt man die Lösung des Terpenolacetats in alkoholischer Salzsäure nach der von Thiele gegebenen Vorschrift mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit sofort rein blau und wird nur dann grün, wenn ein Ueberschuss von Natriumnitrit eingetragen wird. Auf Zusatz von Eis scheiden sich blaue Oeltropfen aus, die schwerer als Wasser sind und sehr bald zu blauen Krystallen erstarren, welche unter dem Mikroskop als schön ausgebildete Prismen erscheinen. Die blaue Farbe tritt nur in dickeren Schichten hervor.

Die Substanz wird am besten durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser gereinigt. Man erhält sie so in spitzen, himmelblauen, atlaagänzenden Blättern, vom Schmelzpunkt 82° .

Die Substanz ist viel weniger flüchtig als das Nitrosochlorid des Tetramethyläthylens. Wie dieses zerfällt sie beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol unter Entfärbung in die Componenten. Gegen Bromwasserstoff-Eisessig verhält sie sich indessen verschieden. Beide Nitrosochloride lösen sich darin mit brauner Farbe, die Verbindung des Tetramethyläthylens wird dabei nicht verändert, das Nitrosochlorid des Terpenolacetats scheidet dagegen nach kurzem Stehen eine reichliche Menge von farblosen Krystallen aus, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. Aus der Verschiedenheit im Verhalten geht hervor, dass der im Terpenol befindliche Ring bei dieser Reaction theiligt sein muss.

Die vollständige Uebereinstimmung in der Bildung und im Verhalten der Nitrosochloride des Tetramethyläthylens und des Terpenolacetats beweist, dass im letzteren eine tertiär-tertiäre Doppelbindung enthalten sein muss. Da diese in einem Terpenderivat nur einmal und zwar zwischen den Kohlenstoffatomen 4) und 8) vorkommen kann, ist die Stellung der doppelten Bindung im neuen Terpenol festgestellt. Die Stellung der Hydroxylgruppe ergibt sich aus dem Umstände, dass das Terpenol 1,4-Dibromterpan giebt.

Da ferner nach den in der dritten Mittheilung beschriebenen Versuchen für das flüssige Terpenol nur die Wahl zwischen den beiden Formeln $\Delta^{4(6)}$ -Terpen-1-ol und Δ^3 -Terpen-1-ol bleibt, so ist damit auch die Constitution des flüssigen Terpenols (Fliedergeruch von Schimmel) festgestellt.



Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch das Terpenol selbst ein festes, blaues Nitrosochlorid liefert, welches aber nicht näher untersucht wurde.

Abspaltung von Wasser aus dem $\Delta^4(8)$ -Terpen-1-ol.

Dieses Terpenol spaltet beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, ebenso wie die beiden anderen, sofort Wasser ab unter Bildung von Terpadienen.

Da Wallach die Beobachtung gemacht hat, dass die Säuren hierbei zugleich eine Umlagerung der ursprünglich entstandenen Terpadiene bewirken, wurden Bedingungen aufgesucht, unter denen die Wasserabspaltung in einem alkalisch reagirenden Medium vor sich geht.

Erhitzt man das $\Delta^4(8)$ -Terpenolacetat mit Chinolin bis zum Siedepunkt des letzteren, so destillirt ein Terpentinöl über, welches krystallisierende Bromide liefert. Da die Beobachtung lehrte, dass bei längerem Erhitzen die Beschaffenheit der Bromide sich änderte, wurde so verfahren, dass das entstandene Terpentinöl möglichst kurze Zeit mit dem heissen Chinolin in Berührung blieb.

Ein Theil Terpenolacetat wurde in 5 Th. siedendes Chinolin eingetropft, wobei Sorge getragen wurde, dass das Chinolin nur ganz langsam mit den Terpentinöldämpfen überging.

Das Destillat wurde mit Schwefelsäure von dem Chinolin befreit und nach dem Trocknen über Kali über Natrium fractionirt. Das Product zeigte einen Siedepunkt von circa 183—186°, und gab mit Eisessigbromwasserstoff das *trans*-1,4-Dibromterpan.

Beim Versetzen der alkohol-ätherischen Lösung des Terpentinöls mit 2 Atomen Brom bildete sich ein unbekanntes, in schönen langen Prismen krystallisirendes Bromid vom Schmp. 69—70°, welches sich bei der Analyse als ein Dibromid erwies. Durch Anwendung von 4 Atomen Brom entstanden Producte, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen zwischen 110° und 118° gefunden wurde. Beim Umkrystallisiren konnten diese in Form von Blättchen erhalten werden, welche von Hrn. Dr. Villiger als identisch mit dem Tetra-bromide des Terpinolens von Wallach erkannt wurden.

In Folge dessen wurde das Terpinolen nach Wallach's Methode durch Erhitzen von krystallisirtem Terpeneol von Schimmel mit 30 proc. Oxalsäurelösung dargestellt und in alkoholischer Lösung mit 2 Atomen Brom versetzt. Es schieden sich hierbei in der That dieselben Prismen vom Schmp. 69—70°, wenn auch nur in geringer Menge, ab.

Als dieses Dibromid in alkoholisch-ätherischer Lösung weiter bromirt wurde, bildeten sich in reichlicher Menge die bei 118° unter Gasentwicklung schmelzenden Blättchen des von Wallach beschriebenen Terpinolentetrabromides. Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass sich beim Erhitzen des $\Delta^4(8)$ -Terpen-1-olacetates mit Chinolin Terpinolen bildet.

Constitution des Terpinolens und seines Dibromides.

Da die Darstellung des Terpinolens nach Wallach's Methode leichter ist, als nach der oben beschriebenen, wurde die erstere benutzt, aber in folgender Weise abgeändert.

Wallach hat beobachtet, dass die Menge des gebildeten Terpinolens mit der längeren Dauer der Einwirkung der Oxalsäure abnimmt. Deshalb wurde das geschmolzene Terpenol unter gleichzeitigem Durchströmen von Wasserdampf in die kochende Oxalsäurelösung eingetropft. Wenn man den Zufluss des Terpenols so regulirt, dass in der Minute ein Gramm eintropft, so ist die Zersetzung desselben so gut wie vollständig, während das Terpentinöl sofort der schädlichen Einwirkung der Oxalsäure entzogen wird. Das so erhaltene Terpentinöl wurde dann fractionirt, wie es Wallach gethan, später wurde indessen bemerkt, dass hierbei viel Terpinolen verändert wird, weshalb die Fractionirung im Vacuum vorgenommen wurde.

Bei der Darstellung des Tetrabromides nach Wallach durch Bromiren in alkohol-ätherischer oder Eisessiglösung wurde die unliebsame Erfahrung gemacht, dass diese Operation in einigen Fällen gelang, während in anderen Fällen nur ein Oel gebildet wurde. Ganz sicher gelingt die Darstellung, wenn man, wie Hr. Villiger gefunden hat, das Terpentinöl mit gleichen Theilen Amylalkohol und dem doppelten Aether vermischt und dann das Brom unter Abkühlen einträgt. Es scheidet sich das Tetrabromid bei Anwendung von Mengen bis zu 10 gr in dem Maasse wie der Aether verdunstet — man giesst die Flüssigkeit in eine Schale — fast sofort in sehr voluminösen Blättchen ab.

Aus diesem Tetrabromid kann man nun reines Terpinolen gewinnen, wenn man es mit Eisessig übergiesst und unter starker Abkühlung Zinkstaub einträgt. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Extrahiren mit Aether, Behandlung mit kohlensaurem Natron, erhält man nach dem Verjagen des Aethers das Terpinolen als eine Flüssigkeit, die sich nicht ohne Veränderung destilliren lässt. Als eine Probe 10 Minuten bis zum Sieden erhitzt wurde, war sie ganz dickflüssig geworden und gab beim Bromiren in Amylalkohol nur Oel und keine Krystalle, während das nicht destillirte Terpinolen eine äusserst reichliche Krystallisation lieferte. Im Vacuum siedet es unverändert bei 75° unter 14 mm Druck. Unter gewöhnlichem Druck wurde der Siedepunkt bei 183—185° corr. gefunden.

Dieses nahezu reine Terpinolen wurde nun in alkoholisch-ätherischer Lösung mit 2 Atomen Brom versetzt.

Beim Verdunsten erhielt man eine fast feste, aus den schönen Prismen des Dibromides bestehende Masse. Als diese in Eisessig gelöst und mit Eisessigbromwasserstoff versetzt wurde, erstarrte die

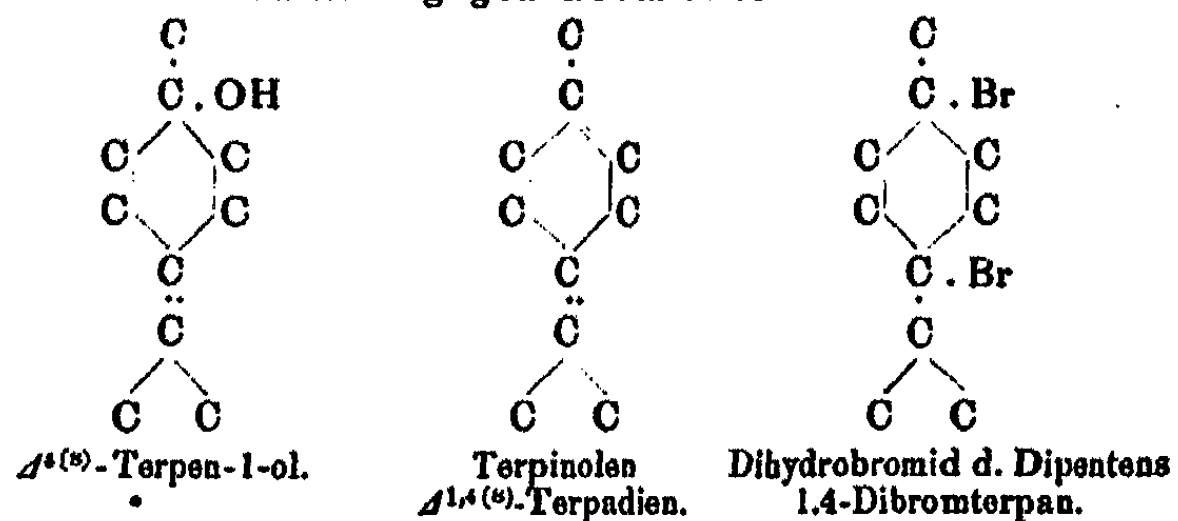
Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallblättchen, die sich bei der Untersuchung als das von Wallach entdeckte gebromte Dipentendihydrobromid, 1.4.8.Tribromterpan, erwiesen. Es konnte dies mit Leichtigkeit nachgewiesen werden, da die Blättchen zunächst nach der Behandlung mit Essigäther und Methylalkohol nach Wallach's Vorschrift den Schmelzpunkt des Tribromides von 110° zeigten. Viel beweisender als der Schmelzpunkt ist die Ueberführung in das blaue Nitrosochlorid des $\Delta^4(8)$ -Terpen.1.olacetates, Schmelzpunkt 82° , nach der früher beschriebenen Methode. 0.3 g des Dibromides — so ausserordentlich schön sind diese Reactionen — genügten, um den Nachweis mit aller Sicherheit zu führen. Das Dibromid wurde mit Eisessig und Eisessigbromwasserstoff in das Tribromid übergeführt, dies mit Eisessig und Zinkstaub in das Terpenolacetat verwandelt, welches endlich bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure und Natriumnitrit die bekannte blaue, so schön krystallisierende Nitrosochloridverbindung lieferte. Hierdurch ist die Constitution des Terpinolens mit derselben Sicherheit festgestellt, wie die irgend einer von den bekanntesten organischen Verbindungen. Es ist dies zugleich auch der erste Fall, dass die Constitution eines Terepentinöls festgestellt ist.

Ableitung der Formel des Terpinolens und seines Dibromides.

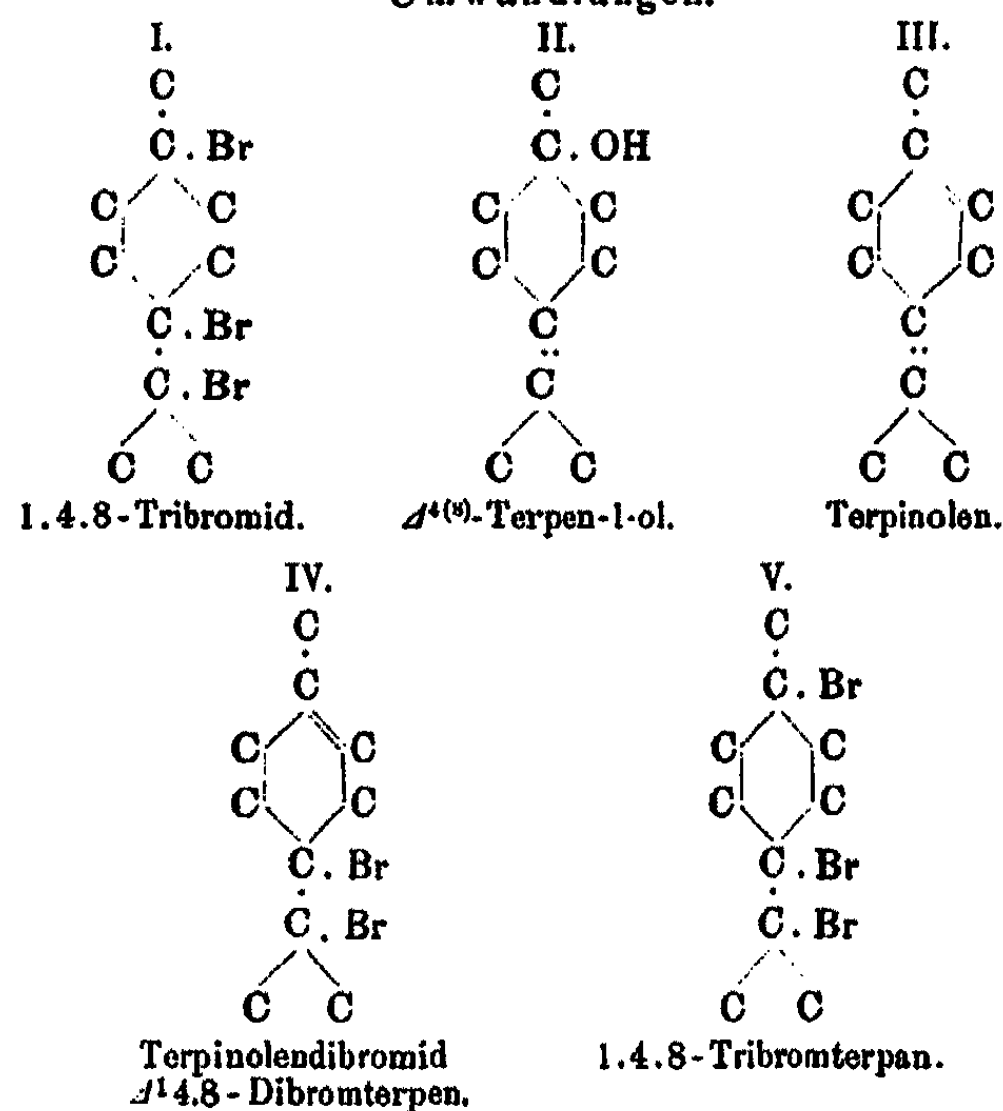
Die Formel des $\Delta^4(8)$ -Terpen.1.olacetates ist oben festgestellt worden, ebenso die des 1.4.8.Tribromides, da dieses in das Acetat verwandelt und aus dem Acetat wieder regenerirt werden kann. Wenn das Terpinolen ohne Verschiebung der doppelten Bindung aus dem Acetat entsteht, so muss, wie ein Blick auf die Formeln lehrt, das Terpinolen mit Bromwasserstoff 1.4-Dibromterpan geben, was auch der Fall ist. Die Addition von 2 Bromatomen kann in doppelter Weise vor sich gehen, indem entweder $\Delta^1.4.8$.Dibromterpen oder $\Delta^4(8)$.1.2-Dibromterpen gebildet wird. In ersterem Fall würde durch Addition von Bromwasserstoff 1.4.8.Tribromterpan regenerirt werden, im zweiten müsste ein dem festen Terpenol von Schimmel entsprechendes Tribromid 1.2.4.Tribromterpan entstehen. Da nun das 1.4.8.Tribromid zurückgebildet wird, so ist das Dibromid ein $\Delta^1.4.8$.Dibromterpen. Da ferner das Terpinolen mit Bromwasserstoff das 1.4-Dibromterpan und mit 2 Atomen Brom ein Dibromid liefert, welches bei der Behandlung mit Bromwasserstoff 1.4.8.Tribromterpan regenerirt, so findet bei der Abspaltung von Essigsäure aus dem $\Delta^4(8)$ -Terpen.1.olacetat keine Wanderung der Doppelbindungen statt und es ist daher das Terpinolen das $\Delta^1.4(8)$ -Terpadien.

In der folgenden Tabelle ist der Zusammenhang der einzelnen Glieder der Terpinolengruppe durch Formeln erläutert:

Terpinolengruppe.
Verhalten gegen Bromwasserstoff.



1.4.8-Tribromid als Anfangs- und Endpunkt der Umwandlungen.



Dritter Abschnitt.

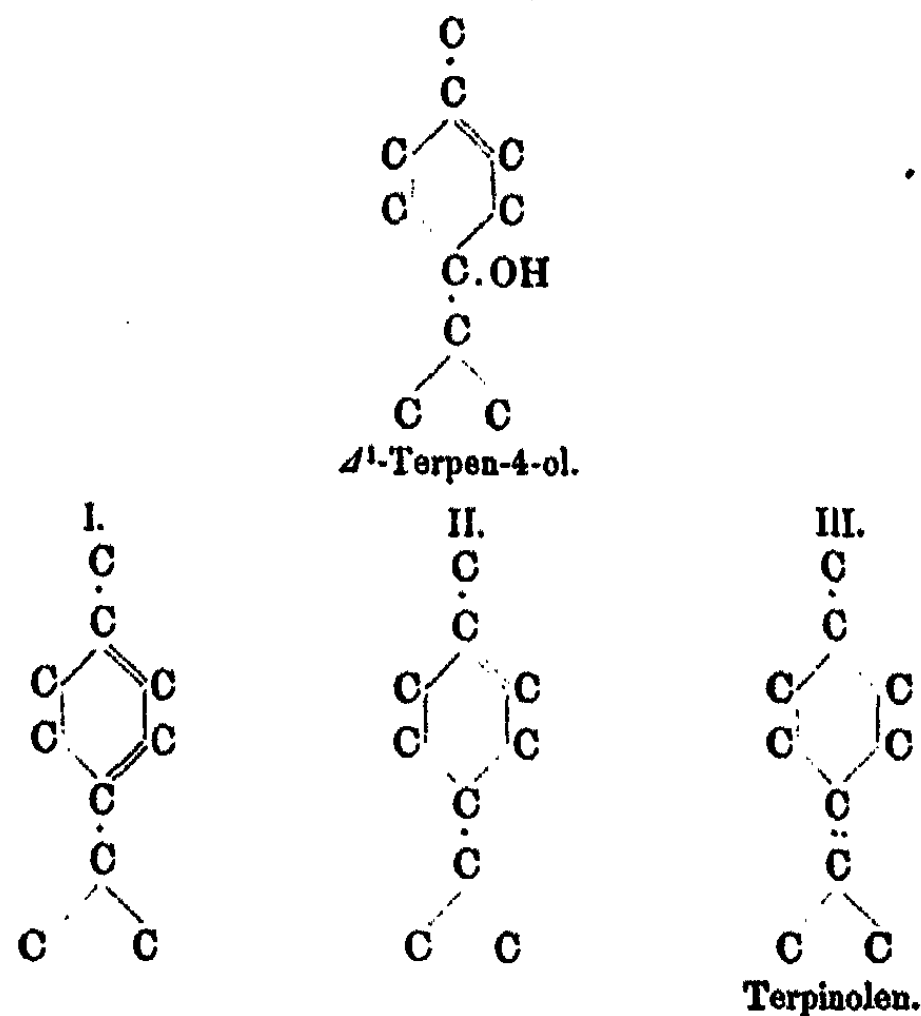
Constitution des Dipentens.

Die Entstehung des Dipententetrabromids durch Bromirung des 1,2,4-Tribromterpans beweist, dass ersteres die vier Bromatome nur in folgenden drei Stellungen enthalten kann:

1, 2, 3, 4; 1, 2, 4, 5; 1, 2, 4, 8.

Da die Stellung 1, 2, 4, 8 dem Terpinolentetrabromid zukommt, so kann das Dipententetrabromid nur den beiden ersten Formeln entsprechen.

Wenn man die Bildung des Dipentens durch Wasserabspaltung aus dem festen Terpenol von Schimmel, Δ^1 -Terpen-4-ol, betrachtet, so ergibt sich, dass dabei, abgesehen von Wanderungen der doppelten Bindungen, drei Terpadiene entstehen können, welche den drei Tetrabromiden entsprechen, die als Bromierungsproducte des 1, 2, 4-Tribromterpens der Theorie nach möglich sind.



In Bezug auf die Frage, in welcher von den drei Richtungen die Wasserabspaltung wahrscheinlich ist, kann nach den Erfahrungen, die beim Studium der Hydroterephthal- und Hydrophthalsäuren gemacht worden sind, Folgendes gesagt werden.

Bei sonst gleichen Umständen findet die Abspaltung im Ringe leichter statt als in offenen Ketten. Da andererseits tertiär gebundener Wasserstoff unter gleichen Umständen immer leichter abgespalten wird als secundärer, so erscheint der tertiäre Wasserstoff des Kohlenstoffatoms 8) ebenso beweglich wie die secundären der Kohlenstoffatome 3) und 5). Ferner ist constatirt, dass eine doppelte Bindung die andere anzieht. Da nun die Verhältnisse der Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen 3) und 5) ganz gleiche sind, die doppelte Bindung Δ^1 aber eine Anziehungskraft auf eine zweite von 4) aus entstehende Doppelbindung nach dem Kohlenstoffatom 3) hin ausübt,

so erscheint die Entstehung der Doppelbindung zwischen 4) und 5) weniger wahrscheinlich als derjenigen zwischen 4) und 3). Als etwa gleichbegünstigte Stellungen erscheinen demnach die doppelten Bindungen zwischen 3) und 4) sowie zwischen 4) und 8).

Demnach werden aus dem Δ^1 -Terpen-4-ol durch Wasserabspaltung nur die $\Delta^{1,3}$ - und $\Delta^{1,4(8)}$ -Terpadiene gebildet werden können. In der That entstehen nun auch nach Wallach's Beobachtungen aus diesem Terpenol nur zwei Terpadiene¹⁾, welche der Bedingung, dass keine Wanderung der doppelten Bindung stattgefunden hat, genügen, nämlich das Terpinolen und das Dipenten. Das dritte Terpadien, welches aus dem Terpenol entsteht, das Terpinen, liefert nämlich mit Bromwasserstoff nicht das 1,4-Dibromterpan und genügt daher der obigen Bedingung nicht. Das Dipenten ist daher das $\Delta^{1,3}$ -Terpadien.

In Bezug auf die Bedingungen, unter denen einmal Terpinolen und ein anderes Mal Dipenten gebildet wird, kann ich Wallach's Meinung nicht theilen, welcher annimmt, dass Terpinolen immer zuerst gebildet und nur bei Anwendung hoher Temperaturen umgelagert wird. Das Acetat des krystallisirten Terpenols von Schimmel liefert bei der Destillation mit Chinolin Dipenten. Da nun das Acetat des $\Delta^{1(8)}$ -Terpen-1-ols Terpinolen giebt, so kann die Entstehung des Dipentens nicht der hohen Temperatur zugeschrieben werden. Ich glaube, dass aus dem krystallisirten Terpenol von Schimmel in alkalischer Flüssigkeit Dipenten, in saurer Terpinolen gebildet wird, und dass das Kaliumbisulfat bei Wallach's Versuch wie eine alkalisch reagirende Substanz im Gegensatz zur Schwefelsäure und Oxalsäure gewirkt hat.

Dass Wallach andererseits Recht hat, wenn er das Auftreten des Terpinens bei der Destillation des Δ^1 -Terpen-4-ols mit Oxalsäure der umlagernden Wirkung der Säure zuschreibt, geht daraus hervor, dass auch das $\Delta^{1(8)}$ -Terpen-1-ol, welches mit Chinolin destillirt Terpinolen liefert, bei der Behandlung mit heisser Oxalsäurelösung viel Terpinen neben wenig Terpinolen erzeugt.

Die einzige Reaction, welche gegen die aufgestellte Formel des Dipentens zu sprechen scheint, ist die von Wallach beobachtete Bildung des Dipententetrabromids bei der Behandlung des von ihm als Monobromisocymol²⁾ betrachteten Körpers mit Bromwasserstoff. Nun giebt aber Wallach den Siedepunkt dieses Körpers auf 140 bis 145° bei 13—15 mm Druck an. Ein Monobromid müsste indessen bei so niedrigem Druck bei 100—105° sieden. Ich glaube daher, dass

¹⁾ Wallach sagt Ann. d. Chem. 275, 109: »Das krystallisirte Terpeneol bildet also das vorzüglichste Material für Gewinnung von Dipenten und Terpinolen.«

²⁾ Ann. d. Chem. 264, 16.

sein Monobromisocymol ein durch hochsiedende sauerstoffhaltige Verbindungen verunreinigtes Dibromdipenten gewesen ist, welches mit Bromwasserstoff leicht das Tetrabromid liefern könnte.

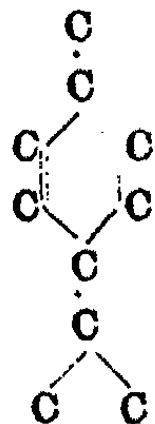
Vierter Abschnitt.

Die Constitution des Terpinens.

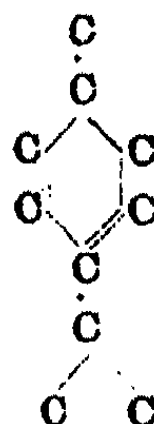
Da das Terpinen mit Bromwasserstoff nicht das 1,4-Dibromterpan liefert, gehört es nicht zu den drei direct von Δ^1 -Terpen-4-ol ableitbaren Terpadienen.

Da es ferner stets als Endproduct der Einwirkung von Säuren auf andere Terpadiene auftritt, ist anzunehmen, dass wegen der gegenseitigen Anziehungen der Doppelbindungen diese in benachbarter Stellung sind.

Da endlich die benachbarte Stellung $\Delta^{1,3}$ dem Dipenten entspricht, so bleiben von cyclischen benachbarten Stellungen nur $\Delta^{1,5}$ und $\Delta^{3,5}$ übrig. Ich schliesse daraus, dass es zwei Terpinene giebt, von denen das der Stellung $\Delta^{1,5}$ entsprechende voraussichtlich einen höheren Siedepunkt haben wird als das andere, da Δ^1 -Terpen 70° höher siedet als Δ^3 -Terpen.



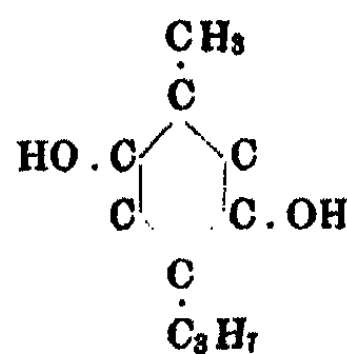
Höher siedendes Terpinen.



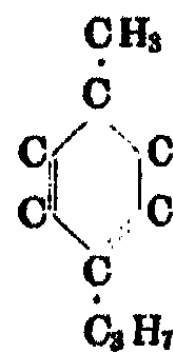
Niedriger siedendes Terpinen.

Diese Betrachtungen gewinnen besonderes Interesse, wenn man sich des synthetischen Terpadien erinnert, welches ich vor einem Jahre ¹⁾ aus Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureäther dargestellt habe. Als Ausgangspunkt diente der Methylisopropylchinit. Ich erwartete damals analog meinen Erfahrungen über die Hydroterephthalsäuren ein $\Delta^{1,4}$ -Terpadien zu erhalten, welches mit Bromwasserstoff das Dipentendihydrobromid geben müsste, und war sehr erstaunt, einen Terpinen ähnlichen Kohlenwasserstoff zu bekommen, der aber wegen seines niedrigeren Siedepunktes nicht Terpinen sein konnte. Jetzt liegen diese Verhältnisse ganz klar. Bei der Bildung der beiden doppelten Bindungen überwiegt im Terpentinöl die Anziehung der Doppelbindungen zu einander die Anziehung der Seitenketten, es bildet sich ein Terpinen und zwar das niedriger siedende $\Delta^{3,5}$ -Terpinen:

¹⁾ Diese Berichte 26, 233.



Methylisopropylchinit

 $\Delta^{3,5}$ -Terpadien.

Dass gerade dieses Terpinen gebildet wird, erklärt sich durch den Umstand, dass das leichter bewegliche Wasserstoffatom 4) zuerst entfernt wird. Die so entstandene doppelte Bindung Δ^3 zieht dann die zweite später auftretende unter Bildung des $\Delta^{3,5}$ -Terpadiens an.

4. Beziehungen zwischen optischer Activität und chemischer Constitution.

Nach den Resultaten der obigen Untersuchung enthält das Dipenten keinen asymmetrischen Kohlenstoff nach der Definition von Lebel und van't Hoff, und ist doch die racemische Verbindung zweier enantiomorpher Substanzen.

Da das Dipenten das erste Beispiel dafür ist, dass die Lebel und van't Hoff'sche Lehre einer Erweiterung bedarf, wäre es voreilig, eine Theorie aufzustellen. Man kann daher nur sagen: »Die optische Activität des Limonens beruht auf einer Asymmetrie des Moleküls, welche nicht an das Vorkommen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Sinne der Lebel und van't Hoff'schen Lehre gebunden ist«.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Villiger, der an mehreren Stellen fördernd in den Gang der Untersuchung eingegriffen hat, für seine treffliche Hilfe meinen besten Dank.

79. Johannes Thiele: Ueber Tetramethyläthylennitrosochlorid (2-Chlor-3-nitroso-2,3-dimethylbutan).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Darstellung von Pinacon, Tetramethyläthylenbromid, Tetramethyläthylen.

Das zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs nöthige Pinacon wurde nach der Vorschrift von Friedel ¹⁾ aus Aceton durch Reduction mit Natrium dargestellt. Um die bald eintretende lästige Ausscheidung

¹⁾ Jahresberichte 1873, 340.

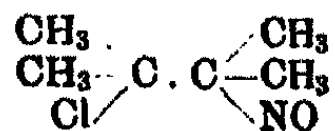
von Soda zu vermeiden, ist es vorthailhaft, das Aceton nicht auf einer Lösung von Kaliumcarbonat, sondern von Aetzkali (100 ccm Aceton 150 ccm Kalilauge von 30 pCt.) schwimmen zu lassen, die in dem Maasse als die Auflösung der allmählich einzutragenden Natriumstückchen (28 g) sich verlangsamt, mit Wasser verdünnt wird. Der beim Fractioniren des abgehobenen Oels von 150—180° übergehende Antheil, welcher hauptsächlich aus Pinacon und einem dicken gelben Oel besteht, lässt, mit wenig Petroläther gewaschen, reines Pinacon zurück, der Petroläther, mit wenig Wasser geschüttelt, scheidet den gelösten Theil des Pinacons als reines Hydrat ab. Ausbeute aus 1000 g Aceton etwa 110 g Pinacon (Pinaconhydrat auf Pinacon umgerechnet).

Pinacon geht mit Bromwasserstoff leicht in Tetramethyläthylenbromid über ¹⁾).

20 g Pinacon (oder 40 g Hydrat) werden in einem Becherglase geschmolzen, und mit 200 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach und scheidet eine Menge Dibromid ab. Man lässt 48 Stunden stehen und saugt das grobkörnig ausgefallene Dibromid ab, welches nach dem Waschen mit Wasser für weitere Verarbeitung rein genug ist. Ausbeute 30—32 g. Die Bromwasserstoffsäure kann nach dem Sättigen von Neuem benutzt werden.

Zur Umwandlung des Tetramethyläthylenbromids in Tetramethyläthylen ²⁾ werden 40 g mit 200 ccm Eisessig übergossen, und allmählich 20 g Zinkstaub eingetragen, während die Temperatur des Gemisches auf ca. 15—20° gehalten wird. Steigerung der Temperatur ist sorgfältig zu vermeiden, weil sonst vollständige Polymerisirung des Kohlenwasserstoffs eintritt. Sobald aller Zinkstaub verbraucht ist, wird filtrirt, mit viel Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Tetramethyläthylen durch eingeleiteten Wasserdampf übergetrieben. Der übergehende Kohlenwasserstoff siedet bis auf einen geringen schwerflüchtigen Antheil constant bei 73° (bei 760 mm). Ausbeute 8—9 g reines Tetramethyläthylen.

Tetramethyläthylennitrosochlorid.



Nitrosylchlorid vereinigt sich leicht mit Tetramethyläthylen, doch erhält man das Nitrosochlorid bequemer, indem man den Kohlenwasserstoff in überschüssiger starker alkoholischer Salzsäure löst und concentrirtes Natriumnitrit in geringem Ueberschuss unter guter Kühlung

¹⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 26, 2563.

²⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 26, 2563.

zutropfen lässt. Die Flüssigkeit färbt sich rein blau, bei Ueberschuss von Nitrit grün, und lässt beim Verdünnen mit Wasser das Nitrosochlorid als hellblauen Niederschlag fallen, der mit Wasser gewaschen und zwischen Thonplatten trocken gepresst, rein ist. Ausbeute fast quantitativ.

Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 23.41, N 9.36.

Gef. „ „ 23.55, „ 9.61.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig.

Analyse: Ber. Procente: C_6H_5NOCl 149.5.

Gef. „ „ 150; 153.

Tetramethyläthylennitrosochlorid bildet ein Pulver von der Farbe des Kupfervitriols von campherartigem, zugleich etwas stechendem Geruch, welches bei 121° unter geringer Gasentwicklung schmilzt. Trotz seines hohen Schmelzpunktes ist es äusserst flüchtig und sublimirt leicht in kleinen glänzenden Kryställchen. Selbst grössere Mengen verschwinden rasch von offenen Uhrgläsern, und beim Destilliren der Lösungen in Chloroform geht das Lösungsmittel von Anfang an blau gefärbt über. In allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, ist es sehr löslich, und lässt sich wegen seiner Flüchtigkeit aus hochsiedenden Lösungsmitteln garnicht, aus niedrigsiedenden nur mit grossen Verlusten wiedergewinnen.

Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich zum Theil unzersetzt, zum Theil zerfällt es in Salzsäure, salpetrige Säure und Tetramethyläthylen, alkoholisches Kali zersetzt es in der Kälte nur sehr langsam, in der Hitze regenerirt es den Kohlenwasserstoff, der leicht wieder in Form des Nitrosochlorids identificirt werden kann. Ebenso wirkt alkoholisches Ammoniak. Die Liebermann'sche Reaction giebt der Körper nicht. Aus Jodkalium scheidet er schon in der Kälte Jod aus, aus Silbernitrat in alkoholischer Lösung fällt rasch Chlorsilber.

80. A. Stavenhagen und H. Finkenbeiner: Verhalten von Zimmtsäuredichlorid gegen Mikrophyten.

(Eingegangen am 7. Februar).

Veranlasst durch die Zerlegung des Zimmtsäuredichlorids in optisch active Modificationen mittels Strychnins (C. Liebermann und H. Finkenbeiner, diese Berichte 26, 833) versuchten wir, actives Material durch Pilze zu erhalten. Dies ist uns nun in der That, wenn auch bisher nur soweit gelungen, dass die erhaltene Säure eine nur schwache Drehung zeigte. Bei der Behandlung mit *Aspergillus fu-*

migatus wurden nach vierwöchentlicher Einwirkung aus 5 g inaktivem Zimmtsäuredichlorid 1.5 g einer Säure erhalten, die nach der Isolierung und vollständigen Reinigung durch Umkrystallisieren das Drehungsvermögen $\alpha_D = +1$ zeigte. Hefe ergab nach dreiwöchentlicher Einwirkung eine Säure vom Drehungsvermögen $\alpha_D = +2.8$ und zwar wurden aus 6 g 2.2 g erhalten. Die Pilze waren während dieser Zeit nicht nur lebensfähig geblieben, sondern hatten sich auch bedeutend vermehrt, obwohl sich deutlich nachweisbare Mengen von Chlorstyrol und Salzsäure gebildet hatten.

Controllversuche ergaben, dass Zimmtsäuredichlorid bei sonst gleicher Behandlung, aber ohne Zusatz von Pilzen zwar gleichfalls nach 3—4 Wochen einen geringen Zerfall in Chlorstyrol erleidet, aber ohne dass eine optisch active Säure entstände.

Wir werden über den Verlauf der im Gange befindlichen Untersuchungen zugleich auch solcher mit Zimmtsäure- und Fumarsäuredibromid seiner Zeit näher berichten und beabsichtigen ähnliche Zersetzungen mit einer Reihe von anderen Mikroorganismen zu versuchen.

Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

U
N
I
T
E
D
N
A
T
I
O
N
S

Inhaltsangabe zu No. 4.

	Seite		Seite
Sitzung vom 19. Februar 1894 . . .	459	94. Schraube, C. und Schmidt, C., Diazverbindungen und Nitrosamine	514
Mittheilungen:		95. Schall, C., Ueber Brasilin, (Tetramethyläther Alkylierung und Reduction desselben) . . .	524
81. Miller, W. v. und Hofer, J., Ueber Elektrolyse einiger substituierter organischer Säuren . . .	461	96. Cannizzaro, S., Bemerkungen über die Abhandlungen des Hrn. Dr. Klein, die Constitution des Santonins betreffend	530
82. Baly, E. C. C. und Chorley, J. C., Ein neues Thermometer für höhere Temperaturen . . .	470	97. Zincke, Th., Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole . . .	537
83. Rothenburg, R. v., Succinylbernsteinsäure und Hydrazinhydrat	471	98. Zincke, Th., Ueber die Einwirkung von Chlor auf o- und p-Diamine. Ueberführung derselben in Diketone und Chinone . . .	560
84. Evers, F., Ueber Verbindungen von Zuckerarten mit Eisen . . .	474	99. Zincke, Th., Ueberführung von o-Diketochloriden in gechlorte Keto-R-pentene durch Chlorkalk	562
85. Dennstedt, M. und Voigtländer, F., Ueberführung des Pyrrols in Indol	476	100. Stokes, H. N., Ueber Diamidophosphorsäure und Diamidotrihydroxylphosphorsäure . . .	565
86. Bandrowski, E., Ueber die Oxydation des Paraphenylen-diamins	480	101. Kühling, O., Ueber die Einwirkung aromatischer Aldehyde auf para-substituirte Aniline	567
87. Schunck, E., Knecht, E. und Marchlewski, L., Ueber einen in den Rebenblättern vorkommenden Farbstoff	487	102. Küster, W., Ueber chlorwasserstoffsaures und bromwasserstoffsaures Hämatin . . .	572
88. Herzfelder, A., Ein Beitrag zur Substitution in der aliphatischen Reihe	489	103. Ruhemann, S. und Allhusen, F. E., Umwandlung des Citrazinamids in Phenylpyrazolon-carbonsäure	579
89. Michaelis, A. und Schroeter, G., Ueber das Phosphazobenzolchlorid und dessen Derivate . . .	490	104. Rupe, Hans, Ueber Ureide von α -Ketonalkoholen	582
90. Salkowski, E., Ueber die Kohlehydrate der Hefe	497	105. Bamberger, Eug., Nitrirung des Anilins	584
91. Hartmann, Christoph und Meyer, Victor, Ueber die Jodoniumbasen	502	106. Kjellin, Carl, Bemerkung	587
92. Meyer, Victor, Ueber ein seltsames Gesetz bei der Esterbildung aromatischer Säuren . . .	510	Berichtigungen	588
93. Sudborough, J. J., Ueber die Darstellung der symmetrischen und einer nicht symmetrischen Tribrombenzoesäure	512		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Allhusen, F. E. 579.	Kjellin, Carl 588.	Salkowski, E. 497.
Baly, E. C. C. 470.	Knecht, E. 487.	Schall, C. 524.
Bamberger, Eug. 584.	Kühling, O. 567.	Schmidt, C. 514.
Bandrowski, E. 480.	Küster, W. 572.	Schraube, C. 514.
Cannizzaro, S. 530.	Marchlewski, L. 487.	Schroeter, G. 490.
Chorley, J. C. 470.	Meyer, Victor 502. 510.	Schunck, E. 487.
Dennstedt, M. 476.	Michaelis, A. 490.	Stokes, H. N. 565.
Evers, F. 474.	Miller, W. v. 461.	Sudborough, J. J. 512.
Hartmann, Christoph 502.	Rothenburg, R. v. 471.	Voigtländer, F. 476.
Herzfelder, A. 489.	Ruhemann, S. 579.	Zincke, Th. 537. 560. 562.
Hofer, J. 461.	Rupe, Hans 582.	

Referate.

Seite	Seite
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.	
Amagat, E. H., Ueber die Krystallisation des Wassers durch Drucknachlass unter Null Grad	103
Stohmann, F. u. Langbein, H., Calorimetrische Untersuchungen. XXIX. Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe	103
—, Kleber, Cl., Langbein, H. und Offenbauer, P., Calorimetrische Untersuchungen. XXX. Ueber den Wärmewerth der aliphatischen Säuren	104
Schreinemakers, Theoretische und experimentelle Untersuchung über kryohydratische Temperaturen bei Systemen von zwei Salzen mit oder ohne Doppelsalzbildung	105
Ostwald, W., Ueber den Erfinder der Methode des Schwebens zur Dichtebestimmung bei festen Körpern	105
Freudenberg, H., Ueber die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen	105
Holleman, A. F., Bestimmung der Löslichkeit sogenannter unlöslicher Salze	106
Nernst, W., Dielektricitätsconstante und chemisches Gleichgewicht	106
—, Methode zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten	106
Landau, H., Ueber die Löslichkeit des Snantholsäuren Silbers, Calciums und Baryums, sowie des trimethylessigsauren Calciums und Baryums	107
Pfibrum, R., Beobachtungen über das Drehungsvermögen weinsaurer Salze	107
Janßen, J., Bemerkungen zu Dunér's Notiz: „Enthält die Sonnenatmosphäre Sauerstoff?“	108
Pélabon, H., Ueber die Verbindung des Selen mit Wasserstoff in einem ungleichmässig erhitzten Raum	108
Geisenheimer, G., Ueber eine Verwendung des Natriumsilicats	108
Blondel, M., Ueber einige Phosphorchromate	109
Blaserna, P., Ueber die Maximal-tension der Dämpfe der flüssigen Kohlensäure	109
Mauro, F., Thalliumfluoroxymolybdat und -fluoroxhypomolybdat	109
Scacchi, E., Krystallographische Untersuchung einiger Thalliumfluoroxymolybdate	109
Carrara, G., Ueber die Reactionsgeschwindigkeit zwischen Jodäthyl und Aethylsulfid in reinem Zustande oder bei Gegenwart von Wasser	110
Canzoneri, F., Ueber das Moleculargewicht des Mercuronitrats, bestimmt nach der kryoskopischen Methode	110
Magnanini, G. u. Bentivoglio, T., Ueber das Absorptionsspectrum der Lösungen einiger Chromoxalate der blauen Reihe	110
—, Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen der Salze organischer Säuren in Gegenwart von Borsäure	110
Nasini, R., Der kritische Coefficient in Beziehung zur Formel $\frac{n-1}{d}$	111
Carrara, G., Ueber die elektrolytische Dissociation in Beziehung zum optischen Drehungsvermögen	111
Ghira, A., Weiteres über das kryoskopische Verhalten der Acetate schwacher Basen	111
Zecchini, F., Untersuchungen über das Brechungsvermögen des Coniins und seiner Salze	111
Organische Chemie.	
Jacobi, W. u. Merling, G., Ueber das Verhalten ungesättigter Basen gegen Chlorwasserstoff	111
Merling, G., Ueber Dihydroresorcin	112
Ley, H., Jodwismuthverbindungen des Hexamethylenamins	115

	Seite		Seite
Hantzsch, A., Ueber den Eintritt der Halogene in das Molekül des Acetessigesters	115	Errera, G., Untersuchungen in der Camphergruppe. IV. Camphelamin und Camphelalkohol . . .	126
Epprecht, G., Ueber chlorirte und bromirte Acetessigesters	115	Pesci, L., Mercurammoniumbasen, welche sich vom Dimethylanilin ableiten	127
Baeyer, A. d., Ueber die Constitution des Benzols; 9. Abhandlung	116	—, Ueber die Constitution des Mercuriophenylamins und des Methylphenylmercurammoniumhydrats	128
Freer, P. C., Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aceton	118	Piccinini, A., Organische Quecksilberverbindungen, welche sich vom Diäthylanilin ableiten . . .	128
Hopfgartner, K., Ueber einige Abkömmlinge der β -Disulfobenzoesäure	118	Ruspaggiari, G., Organische Quecksilberverbindungen, welche sich vom Aethylanilin ableiten . . .	129
Milojković, D., Ueber den Wassergehalt der Calcolumsalze von Bernsteinsäure und Methyläthyllessigsäure	119	Spica, P., Ueber die Benzylthioharnstoffe; Antwort an H. Sal-kowsky	129
Selfert, W., Ueber Vitin und den Wachkörper der Traubenbeeren amerikanischer Reben und deren Hybriden; I. Mitthlg.	119	Riginelli, P., Ueber ein neues Isomeres des Fraxetins und Derivate desselben	130
Jongfleisch, E. und Léger, E., Ueber ein neues Isomeres des Cinchonins	120	Widman, O., Ueber asymmetrische secundäre Phenylhydrazine . . .	130
Verneuil, A., Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzkohle . . .	120	Evans, P. N., Condensationsproducte der β -Diketone mit Harnstoff, Guanidin und Thioharnstoff . .	131
Barbier, Ph. u. Bouveault, L., Condensation des Isovaleraldehyds mit Aceton	121	Fokyn, S., Ueber die Oxydation der Diallyloxalsäure mit Kaliumpermanganat	132
Bloch, Untersuchungen über die Trocknung des Stärkemehls . . .	121	Robertson, S., Zur Kenntnis der β -Naphtholsäure vom Schmp. 216° und von deren Derivaten [Vorl. Mitthlg.]	133
Kürner, W. und Menozzi, A., Uebereinmologes des Asparagins und einige Derivate der Homo-asparaginsäuren	121	Schryver, S. B., Ueber die Oxydationsproducte des Terpentins . . .	133
Menozzi, A. und Appiani, G., Ueber einige Derivate der Glutaminsäure, active Pyroglutaminsäuren und Pyroglutamide	122	Bone, W., Studien über die Indoxazene reaction	134
Ferrattini, A., Ueber das Verhalten des Jodmethylates des Methyltetrahydroisochinolins	123	Mason, A. u. Winder, G., Synthese von Piazinderivaten, Wechselwirkung von Benzylamin und Phenacylbromid	134
Magnani, F., Einwirkung von Chlorschwefel auf Acetylaceton . . .	124	Hooker, S., Die Constitution des Lapachols und seiner Derivate. II. Die Azine der Lapacholgruppe . .	136
Ciamiciari, G. u. Zanetti, C. U., Ueber die basischen Eigenschaften der Pyrrole	124	Tilden, W. und Forster, M., Die Verbindung von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure und anderen Nitrokörpern	136
Marchesini, G., Einwirkung der Halogenketone auf Schwefelharnstoffe und auf das thiocarbin-saure Ammonium	124	Green, A., Die Oxydation des <i>p</i> -Toluidins	136
Francesconi, L., Die Santonsäure und ihre Derivate	125	Frankland, P. u. Mac Gregor, J., Die Normalbutyl-, Heptyl- und Octylester der activen Glycerinsäure	137
Andreocci, A., Ueber zwei neue Isomere des Santonins und zwei neue Isomere der santonigen Säure . .	126	—, Ueber die Beziehung der optischen Activität zur chemischen Constitution der Diacetyl-glycerinsäureester	138
Varda, G. de, Ueber einige Aether des symmetrischen Tribromphenols . .	126		
Errera, G., Untersuchungen in der Camphergruppe. III. Ueber den Campholalkohol	126		

	Seite		Seite
Physiologische Chemie.		Scheurer-Kestner, Untersuchung	
Berthelot und André, G., Unter- suchung über die Bildung von Kohlensäure und Absorption von Sauerstoff durch abgeschnittene Blätter: 1) Die rein chemischen Vorgänge. 2) Bei gewöhnlicher Temperatur: Mitwirkung biolo- gischer Vorgänge	138	der chemischen Wirkung des Abrastols (naphtylschwefelsauren Calciums) auf Wein	142
—, Ueber eine Methode zur Be- stimmung des Gaswechsels zwischen lebenden Wesen und der sie um- gebenden Atmosphäre	140	Bricout, G., Ueber Ceriumbichromat und die Scheidung des Cers von Lanthan und Didym	142
Phisalix, C. und Bertrand, G., Ueber Giftdrüsen bei Nattern und die Giftigkeit ihres Blutes	104	Gibertini, D. u. Piccinini, A., Analysen der natürlich auftreten- den, brennbaren Gase von Torre und von Salsomaggiore	142
Demoussy, Nitrats in lebenden Pflanzen	141	Bittó, Béla von, Ueber die che- mische Zusammensetzung der rei- fen Paprikaschote	143
Hugounenq, L., Das Exsudat bei Periostitis albuminosa	141	Flint, E. R. u. Tollens, B., Ueber die Bestimmung der Pentosane und Pentosen in den Vegetabilien durch Destillation mit Salzsäure und gewichtsanalytische Bestim- mung des Furfurols	143
Rey-Pailhade, J. de, Studien über die chemischen Eigenschaften des alkoholischen Auszuges der Bierhefe; Bildung von Kohlen- säure und Absorption von Sauer- stoff	141	Wrampelmeyer, E., Ueber den Lecithingehalt der Butter	143
Hebebrand, A., Ueber die Ver- änderungen des Brodes beim Schimmeln	141	Saytzeff, N., Analyse des Alexejew- schen schwefelhaltigen Wassers einer in der Nähe der Stadt Sa- mara gelegenen Mineralquelle	143
Analytische Chemie.		Bunte, C., Ueber die in Vorschlag gebrachten Modificationen der Rei- chert-Meissl'schen Butterprüfung auf Margarinzusatz und eine neue Methode zur exacten Ermittlung der Reichert-Meissl'schen Zahl	143
Lieben, A., Ueber Bestimmung von Ameisensäure	142		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Amagal, E. H. 103.	Epprecht, G. 115.	Janssen, J. 103.
André, G. 138.	Errera, G. 126.	Jungfleisch, E. 120.
Andreocci, A. 126.	Evans, P. N. 131.	Kleber, Cl. 104.
Appiani, G. 122.	Ferratini, A. 128.	Körner, W. 121.
Baeyer, Ad. 116.	Flint, E. R. 143.	Landau, H. 107.
Barbier, Th. 121.	Fokyn, S. 132.	Langbein, H. 103. 104.
Bentivoglio, T. 110.	Forster, M. 136.	Léger, E. 120.
Berthelot 138. 140.	Francesconi, L. 125.	Ley, H. 115.
Bertrand, G. 140.	Frankland, P. 137. 138.	Lieben, A. 142.
Biginelli, P. 130.	Freer, P. C. 118.	Mac Gregor, J. 137. 138.
Bittó, B. v. 143.	Freudenberg, H. 105.	Magnani, F. 124.
Blaserna, P. 109.	Geisenheimer, G. 108.	Magnanini, G. 110.
Bloch 121.	Ghira, A. 111.	Marchesini, G. 124.
Blondel, M. 109.	Gibertini, D. 142.	Mason, A. 134.
Bone, W. 134.	Green, A. 136.	Mauro, F. 109.
Bouveault, L. 121.	Hantzsch, A. 115.	Menozi, A. 121. 122.
Bricout, G. 142.	Hebebrand, A. 141.	Merling, G. 111. 112.
Bunte, C. 143.	Holleman, A. F. 106.	Milojkovic, D. 119.
Canzoneri, F. 110.	Hooker, S. 136.	Nasini, R. 111.
Carrara, G. 110. 111.	Hopfgartner, K. 118.	Nernst, W. 106.
Ciamician, G. 124.	Hugounenq, L. 141.	Offenhauer, P. 104.
Demoussy 141.	Jacobi, W. 111.	Ostwald, W. 105.

Pelabon, H. 108.	Seacchi, E. 109.	Varda, G. de 126.
Pesci, L. 127. 128.	Scheurer-Kestner 142.	Vernouil, A. 120.
Phisalix, C. 140.	Schreinemakers 105.	Widman, O. 120.
Piccinini, A. 128. 142.	Schryver, S. B. 108.	Winder, G. 124.
Pfibrum, R. 107.	Seifert, W. 119.	Wrampelmeyer, E. 143.
Rey-Pailhade, J. de 141.	Spica, P. 129.	Zanetti, C. U. 124.
Robertson, S. 138.	Stohmann, F. 108. 104.	Zecchini, F. 111.
Ruspaggiari, G. 129.	Tilden, W. 126.	
Saytzeff, N. 143.	Tollens, B. 143.	

Bericht über Patente.

	Seite		Seite
Lamb, D. M., in Boston (Mass., V. St. A.). Verfahren zur Herstellung einer Füllung für galvanische Elemente. (D. P. 71728/1891) . . .	144	nesia-Thonerdephosphats (D. P. 71587/1893) . . .	147
Craney, Th., in South Bay, City. Elektrolytischer Zersetzungsapparat. (D. P. 71674/1892) . . .	144	Duntze, Ch., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von Farbendruck auf Glasflächen (D. P. 71497/1892) . . .	147
Korda, D., in Paris. Verfahren und Apparat zur Ozonerzeugung mit Hilfe eines elektrischen Drehfeldes. (D. P. 72050/1892) . . .	145	Sievert, P., in Döhlen bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Glasgefäßen. (D. P. 71514/1893) . . .	148
Jensen, H. J. E. und Busch, F. G., in Hamburg. Filtrirvorrichtung. (D. P. 71817/1892) . . .	145	Erven-Dorens, J. A., van in Bois-Le-Duc. Anwendung von Gelatine zum Ueberziehen von Silberspiegeln. (D. P. 71586/1893) . . .	148
Chemische Fabrik Bettenhausen (Marquart & Schulz), in Bettenhausen-Kassel. Verfahren zur Darstellung von Borsäure und Borax aus borsäurehaltigen Mineralien. (D. P. 72012/1892) . . .	145	Erdmann, H. und E., in Halle. Verfahren zur Reinigung des Leucht- und Heizgases von Naphtalin. (D. P. 71621/1892) . . .	148
Meyer, J., in Frankfurt a. M. Vacuum-Abdampfpfanne für Schwefelsäure. (D. P. 71580/1892) . . .	146	Müller, L., in Chemnitz. Verfahren zur Herstellung von Presskohlen. (D. P. 71768/1892) . . .	148
Siebert, G., in Hanau a. M. Verdampf- und Concentrationsapparat, insbesondere zur Concentration von Schwefelsäure. (D. P. 71586 1893) . . .	146	Gewerkschaft Messelauf Grube Messel, bei Darmstadt. Verfahren zur Trennung der Ichthyolsulfonsäure und Thioisulfonsäure genannten Körpers in Sulfone und Sulfonsäuren. (D. P. 72049/1891) . . .	148
Ledig, E., in Chemnitz. Absorptionsapparat für Ammoniakgas. (D. P. 71577/1893) . . .	146	Chemische Fabriks-Actien-Gesellschaft, in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von sulfonsauren Alkalisalzen aus Phenylxylylathan und dessen Isomeren und Homologen. (D. P. 72101 1892) . . .	149
Seifert, H. W., in Halle a. S. Apparat zur Gewinnung von Ammoniak und anderen flüchtigen stickstoffhaltigen Basen aus Abwässern u. dergl. (D. P. 71414 1893) . . .	147	Mitscherlich, A., in Freiburg i. B. Verfahren zur Erzeugung von Gerbmaterien, Klebstoff und anderen Stoffen durch Osmose der Sulfatzellstofflaugen. (D. P. 72161 1891) . . .	149
Kraut, K., in Hannover. Verfahren zur Herstellung eines als Düngemittel verwendbaren Mag-			

	Seite		Seite
Boehringer, C. F. & Söhne, in Waldhof b. Mannheim. Verfahren zur Darstellung einer resorbirbaren organischen Eisenverbindung. (D. P. 72168/1892)	149	mittels gewöhnlicher Typen und der Buchdruckpresse. (D. P. 71673/1892)	151
Pfanne, H., in Rixdorf b. Berlin. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Firnis mittels Elektrizität. (D. P. 71493/1892)	150	Günther, C. & Cie., in Berlin. Entfettungsverfahren für Woll- und Haarstoffe. (D. P. 71529/1892)	152
Aulich, P., in Berlin. Hygroskopische Anstrichmasse zum Trockenhalten von Versandtgefäßen. (D. P. 71588/1892)	150	Zeitler, J. N., in Cannstatt, und Raitz, C., in Burglind (Bayern). Herstellung einer plastischen Masse aus Holzspähnen und Harz. (D. P. 71184/1892)	152
Badische Anilin- und Soda-fabrik, in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines am Azinstickstoff alkylirten Indulins und einer Sulfosäure desselben. (D. P. 71665/1892)	150	Duncker, H. C. J., in Berlin. Verfahren zum Verschliessen von Conservgefäßen. (D. P. 71606/1892)	152
—, Verfahren zur Darstellung eines am Azinstickstoff alkylirten Indulins. (D. P. 71666/1892)	151	Haag, R., in Stuttgart. Bierfiltrir-apparat. (D. P. 71881/1892)	152
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalin- α -monosulfosäure. (D. P. 71886/1890)	151	Dzigitowski, J., in Warschau. Behandlung der Rübenschnittel mit erhitzter Luft vor dem Einbringen in die Diffuseurs. (D. P. 70996/1892)	153
Oehler, K., Anilin- und Anilin-farbenfabrik in Offenbach a. M. Verfahren zur Erzeugung von Aetzwasser und Aetzfärbungen auf anilinschwarzem Grund. (D. P. 71729/1891)	151	Knauer, W., in Calbe a. S. Verfahren zum Vortrocknen der in der Schnitzelpresse behandelten Rübenschnittel. (D. P. 71447/1892)	153
Vogel, C. jun., in Gernrode. Herstellung von heller Schrift und hellen Figuren auf dunklem Grund		Brückner, A. O., in Dresden. Rauchentwickler für Hohlgeschosse. (D. P. 71585/1892)	153
		Hauff, J., in Feuerbach b. Stuttgart. Photographischer Entwickler. (D. P. 71816/1891)	153
		Bachner, R., in Meiningen. Rauchfänger und Lichtbrecher für Magnesiumlicht. (D. P. 71291/1892)	154

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Aulich, P. 150.	Duntze, Ch. 147.	Kraut, K. 147.
Bachner, R. 154.	Dzigitowski, J. 153.	Lamb, D. M. 144.
Badische Anilin- und Soda-fabrik 150. 151.	Erdmann, H. u. E. 148.	Ledig, E. 146.
Boehringer, C. F. & Söhne 149.	Erven-Dorens, J. A. van 148.	Meyer, J. 146.
Brückner, A. O. 153.	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 151.	Mitscherlich, A. 149.
Busch, F. G. 145.	Gewerkschaft Messel auf Grube Messel 148.	Müller, L. 148.
Chemische Fabriks-Actien-Gesellschaft 149.	Günther, C. & Cie. 152.	Oehler, K., Anilin- und Anilinfarbenfabrik 151.
Chemische Fabrik Bettenhausen (Marquart & Schulz) 145.	Haag, R. 152.	Pfanne, H. 150.
Craney, Th. 144.	Hauff, J. 153.	Raitz, C. 152.
Duncker, H. C. J. 152.	Jensen, H. J. E. 146.	Seifert, H. W. 147.
	Knauer, W. 153.	Siebert, G. 146.
	Korda, D. 145.	Sievert, P. 148.
		Vogel, C. jun. 151.
		Zeitler, J. N. 152.

Sitzung vom 19. Februar 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Der Vorsitzende beklagt, die Sitzung mit einer Trauerbotschaft eröffnen zu müssen.

In den ersten Tagen dieses Monats sei zu Paris der Nestor der französischen Chemiker

EDMOND FREMY

im Alter von 79 Jahren gestorben.

Derselbe wäre zwar nicht Mitglied der Gesellschaft gewesen, aber er habe eine so hervorragende Stellung in der Wissenschaft gehabt, dass ihm bei allen Fachgenossen ein ehrenvolles Andenken gesichert sei.

Fremy war am 28. Februar 1814 zu Versailles geboren, wurde Schüler von Gay-Lussac und Pelouze und folgte letzterem als Professor der Chemie an der École polytechnique und am Muséum d'histoire naturelle. Seit 1857 zählte er zu den Mitgliedern des Institut de France. Seine Thätigkeit als wissenschaftlicher Forscher war ebenso gründlich wie mannigfaltig; denn er behandelte in gleich erfolgreicher Weise die verschiedensten Fragen der anorganischen, organischen, physiologischen und technischen Chemie.

Unter den zahlreichen Experimental-Arbeiten, welche von dem Jahre 1835 bis in die Neuzeit von ihm erschienen, verdienen hervorgehoben zu werden die Versuche über Fluor-, Chrom-, Silicium- und Osmium-Verbindungen, über die Kobaltammoniake, die Eisensäure und die Salze der Schwefelstickstoffsäuren, über Cellulose, Chlorophyll und die Gährungserscheinungen, über Cement, Stahl, Glas und endlich über die künstliche Erzeugung des Rubins.

Auch schriftstellerisch ist Fremy hervorgetreten. Man verdankt ihm verschiedene Lehrbücher der Chemie, und in den letzten Jahren war er damit beschäftigt, eine Encyclopädie unserer Wissenschaft aufzufassen.

Zu Ehren des Dahingeschiedenen erheben sich die Anwesenden von den Sitzen.

Sodann begrüsst der Vorsitzende das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Prof. Dr. A. Michaelis aus Rostock.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Herzfeld, Dr. Rob.,	Crefeld;
Bach, Dr. Carl,	Ludwigshafen;
Fortner, Paul,	} Graz;
Poda, Enrico,	
Müller, Erich,	} Berlin;
Heilbrunn, Rich.,	
Hempel, Hans,	
Kopp, Dr. Carl,	} Zürich;
Kym, Dr. Otto,	
Napieralsky, Dr. Bernh.,	
Wolf, Dr. Mor.,	
Sonnenfeld, Ernst,	
Gemuseus, Aug.,	
Iovan, P.,	Berlin.
Schmidt, H.,	} Heidelberg;
Ortmann, A.,	
Eberhard, O.,	Ludwigslust;
Luber, Prof. H.,	Augsburg;
Anbry, Prof. Louis,	München;
Orton, K. J. P.,	Cambridge;
Ratz, Dr. Florian,	} Graz;
Franz, Carl,	
Francis, E. Fr.,	Erlangen;
Velde, Dr. A. van de,	Gent;
Liebrecht, Dr. A.,	Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Raum, W., Anlage 22, Heidelberg (durch P. Jacobsen und L. Gattermann);
 Flimm, Dr. Willy, Chem. Fabrik von E. Merck, Darmstadt (durch A. Ehrenberg und F. Tiemann);
 Kalle, Wilh., Hauwergstr. 14, Erlangen (durch O. Fischer und M. Busch);
 Braun, Ed., Wilsnackerstr. 49 III, Berlin NW. (durch S. Gabriel und Th. Posner);
 Erwing, Dr., Kirn, Ard Mhor, Argyllshire, Schottland (durch K. Auwers und L. Gattermann);
 Bartolotti, Prof. Dr. P., Basilicata, R. Ist. tecnico, Melfi (durch A. Angeli und G. Ciamician);

Rochnosen, Frank H., Bachstr. 10, } Bonn (durch R. An-
 Schultze, Herm., Weberstr. 15, } schütz u. H. Reitter);
 Uexküll, Baron Alfred, Fabrik Wolf Schmidt, Riga
 (durch G. Tammann und H. Jahn);
 Lyons, Rob. E., Hauptstr. 22 I, }
 Taverne, H. J., Klingenteichstr. 5, } Heidelberg (durch
 Zeiser, F., Hauptstr. 36, } F. Krafft und A.
 Cayton, G. Cristophe, Anlage 35, } Stern);
 Eitner, Dr. Paul, Mittermaierstr. 8, }
 Keyes, H. Elmo, Theaterstr. 18, }
 Baumann, Mor., zur Palme, Zürich-Enge (durch E. Bam-
 berger und R. Scholl);
 Rubinovitsch, David, Calvinstr. 25, Berlin NW. (durch
 E. Täuber und A. Bistrzycki);

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

728. Häussermann, C. Sprengstoffe und Zündwaaren. Uebersicht über
 die bis zum 26. 9. 93 ausgegebenen Deutschen Patentschriften in
 Klasse 78. Stuttgart 1894.
 396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 60 (Titan-
 Toluol). Breslau 1894.

Der Vorsitzende:
 E. Fischer.

Der Schriftführer:
 I. V.:
 W. Will.

Mittheilungen.

81. W. v. Miller und J. Hofer: Ueber Elektrolyse einiger substituierter organischer Säuren.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der königl. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

Bekanntlich zerfallen anorganische wie organische Salze bei der
 Einwirkung des elektrischen Stromes in das Metall als negatives und
 den Säurerest als positives Ion. Bei den Salzen der Carbonsäuren
 wird nun weiterhin Kohlensäure abgespalten und der (elektrolytische)
 Rest condensirt sich nun wie z. B. bei dem essigsauren Kalium mit
 einem anderen elektrolytischen Rest, oder aber er fällt der Wirkung
 des elektrolytischen Sauerstoffs anheim und es treten Oxydationspro-

ducte dieses Restes auf. Manche aromatische Säuren, wie Benzoë-säure¹⁾ und Phtalsäure²⁾ verhalten sich anders, sofern es hier nicht zur Kohlensäureabspaltung kommt, sondern aus dem Säurerest und Wasser wieder die Säure regeneriert wird.

Bei den essigsauren Salzen findet also ein Zerfall in das Metall und den Säurerest $\text{COO}-\text{CH}_3$ statt, welcher, nach Abspaltung von CO_2 , CH_3 ergibt, das sich mit einem weiteren $-\text{CH}_3$ vereinigt zu CH_3-CH_3 . Darauf und auf einen Versuch Guthrie's³⁾ hin, welcher bewies, dass eine Estergruppe elektrolytisch unwirksam ist, gründeten vor einiger Zeit Crum Brown und Walker⁴⁾ ihre Methode des Aufbaues höherer Dicarbonsäuren aus niedrigeren zwei-basischen Estersäuren durch den elektrischen Strom. Sie fanden, dass z. B. die Elektrolyse von Kaliumäthylmalonat in der Weise verlaufe, dass nach Abspaltung von Metall und Kohlensäure sich der Rest $-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ mit einem zweiten zu dem Diäthylbernsteinsäure-ester verband. Nöthig war, dass das zu elektrolysirende Estersalz in concentrirter Lösung, bei grosser Stromdichte (an der Anode) und niedriger Temperatur elektrolysirt wurde.

Wir unsererseits haben nun einige Hydroxysäuren und den Methyläther der Glycolsäure der Elektrolyse unterworfen, wir konnten aber dabei nur die Erfahrungen, die bei der Milchsäure⁵⁾, Aepfelsäure und Weinsäure⁶⁾ bereits gemacht wurden, bestätigen, wonach hier der elektrolytische Rest der Oxydation auch dann anheimfällt, wenn der Elektrolyt möglichst concentrirt war und auch die andern von Crum Brown und Walker geforderten Bedingungen eingehalten wurden. Dies gilt nach unseren bisherigen Versuchen für alle α -Oxysäuren, theilweise aber auch für die β -Hydroxysäuren, die indess noch nicht genügend untersucht sind. Die α -Oxysäuren liefern hierbei Aldehyde und Ketone, je nach dem abgespaltenen Rest.

Interessant ist, wie diese oxydirende Wirkung variirt je nach der Concentration der Lösungen. Bei der Elektrolyse der Glycolsäure wird beispielsweise in concentrirten Lösungen der elektrolytische Rest $\text{H}_2\text{COH}-$ fast vollständig zu Formaldehyd oxydirt und nur nebenbei auch zu Ameisensäure und Kohlensäure, bei steigender Verdünnung nimmt indess die Menge des Formaldehyds ab, und Kohlenoxyd tritt dafür auf, bis sich schliesslich ein Verhältniss von $\text{CO}_2:\text{CO}=1:1$ ergibt, so dass demnach der Säurerest $-\text{COO}.\text{CH}_2\text{OH}$

¹⁾ Bourgoin, Centr.-Bl. 1868, 961; Jahresber. 1867, 380.

²⁾ Bourgoin, Jahresber. 1871, 631.

³⁾ Ann. d. Chem. 99, 65.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 261, 107; 274, 41.

⁵⁾ Kolbe, Ann. d. Chem. 113, 244.

⁶⁾ Jahresber. 1867, 280; Centr.-Bl. 1868, 961—976; Ann. d. Chem. 131, I, 79.

nach Abspaltung von CO_2 durch Oxydation vollständig in CO übergeht. Selbst die Einführung von Methoxyl an Stelle des Hydroxyls ändert nichts an der leichten Oxydirbarkeit des abgespaltenen elektrolitischen Restes, wie uns die Elektrolyse der Methylglycolsäure zeigte. Es wird daher dieses Verhalten der weiteren Ausbildung elektrosynthetischer Methoden, wie sie Crum Brown in seiner letzten Mittheilung beabsichtigte¹⁾, sehr hinderlich sein, und das, was er bei den Synthesen der gesättigten Dicarbonsäureester, besonders bei nicht genügender Concentration des Elektrolyten nur als Nebenreaction beobachtete²⁾ zur Hauptreaction — wenigstens für die α -substituirten Säuren — werden.

Die α -Oxysäuren gehen also bei der Elektrolyse in concentrirter Lösung gemeinhin in die Aldehyde oder Ketone über, bei stärkerer Verdünnung dagegen tritt weiterer Zerfall des Moleküls bis zu CO ein. Während die einfachen aliphatischen Oxysäuren bei der Elektrolyse eine etwas verwickelte Oxydation erleiden, ist das Bild der Elektrolyse an phenylirten Oxysäuren ein reineres. So liefert die phenylirte Glycolsäure (die Mandelsäure) nahezu nur Benzaldehyd.

Bei der Elektrolyse der gewöhnlichen Milchsäure sowohl wie der Fleischmilchsäure, wurden entweder Acetaldehyd oder Aldol, das theilweise schon im Elektrolyt zum grössten Theil aber bei der Destillation desselben in Crotonaldehyd übergang, erhalten, je nachdem zufälligerweise der positive Elektrolyt neutral oder etwas alkalisch war. Daraus erklärt sich das Auftreten des Crotonaldehyds bei der Elektrolyse der Fleischmilchsäure von Herrn Moog, wie wir uns auch durch Versuche überzeugten, bei denen der positive Elektrolyt absichtlich etwas alkalisch gehalten wurde.

Haben wir eine Dioxysäure, so schreitet die Oxydation bis zum zweiten Hydroxyl vor, indem die zwischenliegende Gruppe — CHOH — entweder zu CO_2 oder CO oxydirt wird, wie das Beispiel der Glycerinsäure zeigt, wo der Rest $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COO}$ — nach Abspaltung von CO_2 , Wegoxydation der Gruppe — CHOH — den Rest CH_2OH — liefert, der dann analog dem elektrolitischen Rest der Glycolsäure weiter oxydirt wird.

Noch nicht genügend durchforscht sind die β -Hydroxysäuren. Dieselben lieferten bei der Elektrolyse hauptsächlich unerquickliche Harze neben Gasen (Kohlenoxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe). Die Elektrolyse der Hydracrylsäure gab fast nur Kohlensäure und Kohlenoxyd, ebenso in der Hauptsache die der β -Oxybuttersäure, indes entstand hier in geringen Mengen Crotonaldehyd und bei der Phenyl- β -milchsäure viel Benzaldehyd, so dass nicht zu zweifeln ist, dass bei einem Theil nicht vollständiger Zerfall eintritt, sondern

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 68.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 55.

dass das vor der CHOH -Gruppe befindliche CH_2 wegoxydirt wird und der übrigbleibende Theil die gewöhnliche Oxydation zum Aldehyd erfährt. Dabei treten aber immer auch grosse Mengen von Harz auf und es ist nicht ausgeschlossen, dass Condensationsvorgänge zweier elektrolytischer Reste eingetreten sind, dass aber die entstehenden Glycole sofort eine weitere Veränderung erleiden und in der Untersuchung wenig zugängliche Substanzen übergeführt werden. Bemerkenswerth ist noch bei der Elektrolyse der β -Oxybuttersäure das Auftreten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Von den Dicarbonsäuren wurden Aepfelsäure, Weinsäure und Traubensäure, von denen die beiden ersten schon von Bourgoin, Kekulé und Kolbe elektrolytirt worden sind ¹⁾, noch einmal genau geprüft. | Bei der Aepfelsäure bildet sich aus dem elektrolytischen Rest durch Umlagerung Acetaldehyd, der aber hier hauptsächlich in Form seines Condensationsproductes als Crotonaldehyd auftrat, da die Flüssigkeit durch längere Dauer der Elektrolyse alkalisch wurde oder vielleicht auch vorhandenes äpfelsaures Salz condensirend wirkte. Nebenbei tritt auch theilweise Oxydation zu Kohlensäure und Kohlenoxyd ein. Bei der Wein- und Traubensäure ist, wie vorausszusehen, der Hauptvorgang vollständige Oxydation des elektrolytischen Restes und zwar je nach der Concentration zu Kohlensäure oder Kohlenoxyd. Auch die Aethylweinsäure, die von Brown ebenfalls untersucht wurde, liefert bei der Elektrolyse als fassbare Producte nur Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Experimentelles.

Die experimentellen Untersuchungen der Hydroxy- und Methoxy-säuren wurden auf unsere Veranlassung von den HHrn. Dr. J. Moog ²⁾ und Dr. B. Fraass ³⁾ schon vor 2 Jahren begonnen und sind deren Resultate in ihren Dissertationen ausführlich niedergelegt. Eine Wiederholung und Ergänzung der Versuche fand durch Hrn. H. Reindel statt.

Als Elektrizitätsquelle diente eine Schuckert'sche Nebenschlussmaschine von 110 Volt Spannung, die Zersetzung wurde in nachfolgendem Apparat vorgenommen.

Elektrolytischer Apparat von J. Hofer.

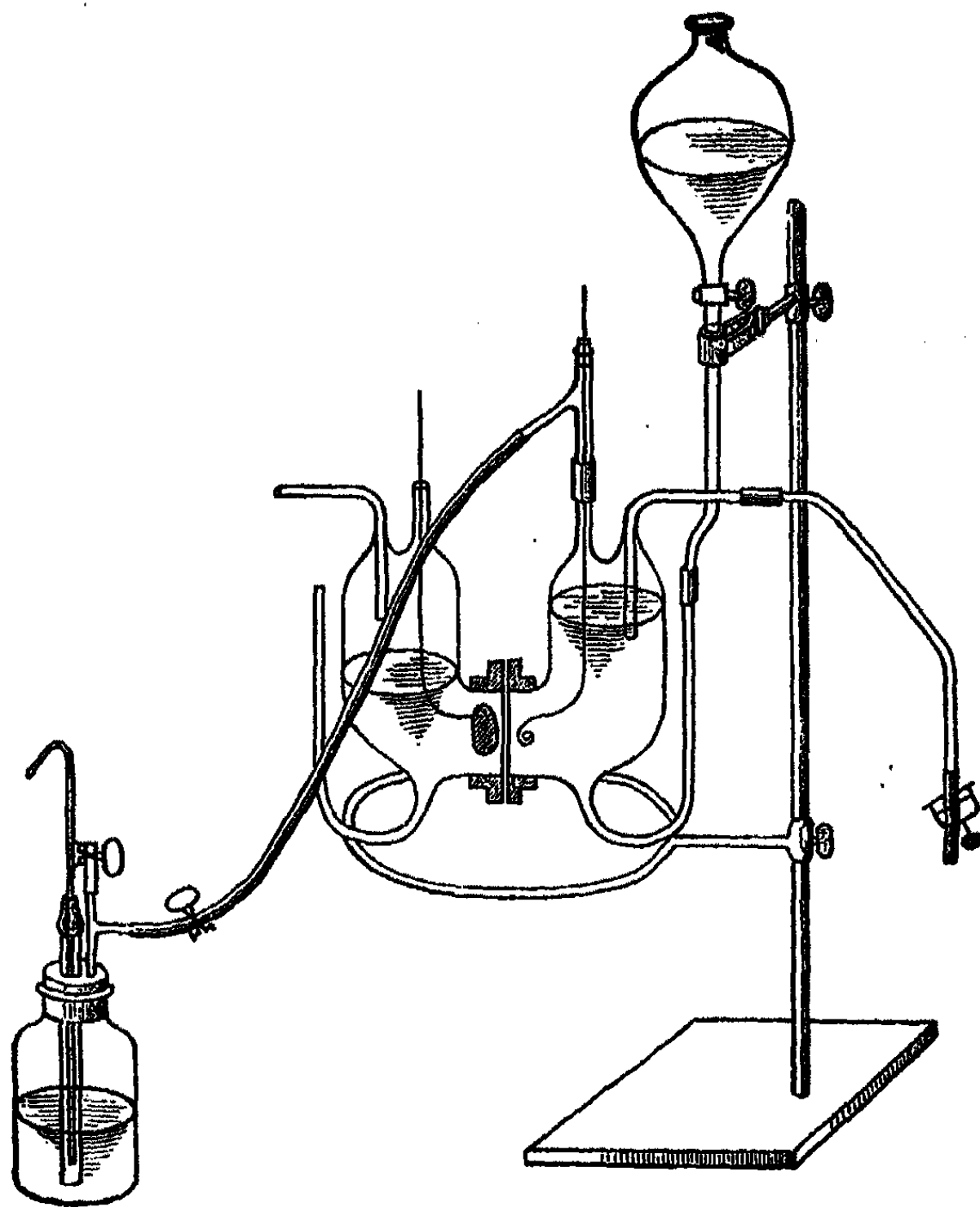
Nebestehender Apparat zeigt 2 Elektrodenräume aus Glas, welche mit Zufluss- und Abflussrohr für den Elektrolyten, der in continuirlichem Strome durchgeführt wird, und einem Ableitungsrohr

¹⁾ Centr.-Bl. 1868, 961—76; Jahresber. 1867, 380; Ann. d. Chem. 181, I, 79.

²⁾ J. Moog, Ueber Elektrolyse einiger subst. org. Säuren. München 1893.

³⁾ B. Fraass, „ „ „ „ „ „ 1892.

für die entwickelten Gase versehen sind. Beide Hälften werden vermittelst einer festgekitteten Fassung unter Zwischenlegung von Pergamentpapier oder einer sonstigen porösen Scheidewand durch Zusammenschrauben befestigt. Die Elektroden bestehen aus spiralförmig



gewundenem Platindraht von 0.8 mm Stärke, oder auch aus kleinen Platinblechen, die an einem längeren Platindraht befestigt sind. Diese Zuleitungsdrähte gehen durch die Gasableitungsröhre und werden für den Fall, dass die Gase gesammelt werden sollen, noch durch ein angefügtes T-Rohr geführt, und die Dichtung mit Kautschuketöpsel bewerkstelligt. — Tritt bei der Elektrolyse starke Erwärmung auf, so kann der Apparat in ein Gefäss mit fließendem Wasser eingehängt werden.

Die zu elektrolysierende Flüssigkeit befindet sich in einem Kugelhahntrichter, dessen Rohr mit dem unten mündenden Zuflussrohr

einer Abtheilung des Apparates durch einen Kautschukschlauch verbunden ist. Die Flüssigkeit wird also continuirlich an die betreffende Elektrode geführt und muss den Apparat von unten nach oben durchströmen. Sie fliesst durch das Abflussrohr, an welchem ein Glasrohr mit Kautschukschlauch und Schrauben-Quetschhahn zur Regulirung des Durchströmens befestigt ist, in ein untergestelltes Gefäss. Hierdurch wird eine zu lange locale Einwirkung des Stroms auf den Elektrolyten verhindert.

Zur Aufnahme der Gase dient ein Sammelgefäss aus einem Pulverglas, das mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. In der einen Durchbohrung befindet sich ein T-Rohr; der horizontale Arm desselben ist mit dem horizontalen Arm des T-Rohres vom Apparat durch einen Schlauch verbunden, der verticale Arm ist durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn verschlossen. In der zweiten Durchbohrung ist eine weite Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefässes reicht, und darin lässt sich, durch ein Stück Kautschukschlauch abgedichtet, eine engere oben umgebogene Röhre auf- und abbewegen. Diese Vorrichtung hat den Zweck, dem Druck der Flüssigkeit im Kugelhahntrichter einen gleich grossen Wasserdruck in der Niveauröhre entgegenzusetzen. Das Wasser im Gassammler wird durch das Gas allmählich verdrängt und nimmt seinen Ausfluss durch die erwähnte Niveauröhre. Aus dem Gassammler lässt sich das Gas für die Vornahme einer Gasanalyse leicht in eine Hempel'sche Bürette überführen, indem man das Capillarrohr an den verticalen Arm des T-Rohres anschliesst und durch die Niveauröhre Wasser aus einem höher liegenden Reservoir eintreten lässt. Man schaltet hierbei den Strom aus und sperrt die Verbindung des Gassammlers mit dem Zersetzungsapparat durch einen Quetschhahn ab.

Bei der Vornahme einer Elektrolyse, wenn z. B. die elektrolytische Zersetzung nur an einem Pol studirt werden soll, verfährt man auf folgende Weise. Die zu elektrolysirende Flüssigkeit wird in den Kugelhahntrichter gegeben, die Niveauröhre des Gassammlers in die Höhe geschoben und der betreffende Elektrodenraum des Apparates bei geöffnetem Abflussrohr gefüllt, bis aus diesem der Austritt der Flüssigkeit erfolgt. Der die andere Elektrode enthaltende Raum wird durch einen kleinen Trichter ebenfalls mit einem Theil der Elektrolysenflüssigkeit gefüllt. Nun leitet man den Strom ein und regulirt am Quetschhahn den Ausfluss der elektrolytischen Flüssigkeit etwa so, dass dies tropfenweise erfolgt. Das Niveauröhr wird entsprechend der entwickelten Gasmenge und dem Sinken des Spiegels im Kugelhahntrichter herabgeschoben, damit einerseits kein Uebertreten von Flüssigkeit in das Gasableitungsrohr, andererseits kein Austreten von Gas durch das Abflussrohr stattfindet. Die ab-

laufende Flüssigkeit wird dann nach Bedürfniss verschiedene Male wieder durch den Apparat geschickt.

Die Versuche erfolgten sämmtlich unter Anwendung einer Stromstärke von 1 Ampère, die Spannung variierte dann je nach den Concentrationsverhältnissen. Als positive Elektrode diente ein in wenigen Windungen spiralförmig gewandener 0.8 mm starker Platindraht, so dass eine hohe Stromdichte erzielt wurde. Die Gasanalysen wurden mit Hilfe der Hempel'schen Apparate ausgeführt, die Zahlenwerthe der verschiedenen Analysen sind hier nur in ihren Grenzwerten angegeben, wie sie bei längerer oder kürzerer Dauer der Elektrolyse erhalten wurden.

Die Identificirung der Aldehyde geschah zunächst durch den Geruch, ihr Reductionsvermögen und Rothfärbung von fuchsinschwefliger Säure. Der Formaldehyd wurde dann weiterhin erkannt, indem er in Ameisensäure übergeführt und diese durch die Quecksilberreaction als solche erwiesen wurde; der Acetaldehyd durch Ueberführung in Essigsäure und Darstellung des Essigäthers, der Crotonaldehyd durch Ueberführung in Crotonsäure und deren Schmelzpunktbestimmung.

Untersuchungen von J. Moog.

Glycolsäure.

Ein Versuch in conc. Lösung (30 g Natronsalz in 38 ccm Wasser) ergab:

Gase: CO_2 90.4—81.3, O 1.0—3.7, CO 5.6—13.2 pCt. *

Im positiven Elektrolyten fand sich Formaldehyd in grosser Menge und etwas Ameisensäure.

Kalisalzlösung 1:3 ergab: CO_2 89—66, O 2—10, CO 6—21.8 pCt.

» 1:10 » » 78—35, » 5—27, » 13—35 »

Es zerfällt also

$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{OKa}$ in $\text{Ka} (-\text{Pol})$ und $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{O} - (+\text{Pol})$
und weiterhin entsteht $\text{KaOH} + \text{H}$ und $\text{CH}_2\text{OH} - + \text{CO}_2$.

Die Bildung von Formaldehyd, Kohlensäure und Kohlenoxyd aus dem Reste $\text{CH}_2\text{OH} -$ lässt sich wohl folgendermaassen formuliren:

1. $2 \text{CH}_2\text{OH} - + \text{O} = 2 \text{H}_2\text{C} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}.$
2. $2 \text{CH}_2\text{OH} - + 5 \text{O} = 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}.$
3. $2 \text{CH}_2\text{OH} - + 3 \text{O} = 2 \text{CO} + 3 \text{H}_2\text{O}.$

Gewöhnliche Milchsäure.

Die conc. Lösung des Kalisalzes ergab, wie schon Kolbe¹⁾ fand, Kohlensäure und Acetaldehyd.

¹⁾ Ann. d. Chem. 113, 244.

Kalisalzlösung 1:5 ergab: CO_2 98, O 0.6 pCt.
 » 1:10 » » 67—55.8, » 28 —37, CO 2.6—4 pCt.
 » 1:20 » » 38—20, » 51.8—70, » 3.2—4.3 »

Im positiven Elektrolyten konnte Acetaldehyd und etwas Ameisensäure, aber keine Essigsäure nachgewiesen werden. Als der + Pol etwas alkalisch gehalten wurde, trat an Stelle von Acetaldehyd Aldol und Crotonaldehyd auf.

Fleischmilchsäure.

Eine conc. Lösung des Natronsalzes (1:1) ergab bei neutral gehaltenem positiven Elektrolyten neben Kohlensäure Acetaldehyd.

Kalisalzlösung 1:5 ergab: CO_2 97, O 0.6 pCt.
 » 1:10 » » 71—50, » 18—48, CO 1.5—3.6 pCt.

Bei diesen Elektrolysen war Crotonaldehyd bez. Aldol in Folge des alkalisch gewordenen positiven Elektrolyten entstanden.

α -Oxybuttersäure.

Eine conc. Lösung des Natronsalzes (1:1.5) ergab:

CO_2 98—95.9, O 0—2.9 pCt.

Kalisalzlösung 1:5 ergab: CO_2 97, O 1 pCt.

Im positiven Elektrolyten fand sich Propionaldehyd und etwas Ameisensäure.

α -Oxyisobuttersäure.

Kalisalzlösung 1:2 ergab: CO_2 98 pCt.

» 1:10 » » 71—18, O 23—68.8, CO 2—10 pCt.

Im positiven Elektrolyten fand sich ausserdem Aceton.

Weinsäure.

Die auch von Bourgoin untersuchte conc. Lösung von Kaliumtartrat ergab:

CO_2 59.8—56, O 21—14, CO 15.6—27 pCt.

Im positiven Elektrolyten hatte sich Monokaliumtartrat ausgeschieden, ausserdem fand sich etwas Formaldehyd und wenig Ameisensäure, nicht aber (wie Bourgoin angiebt) Essigsäure und Aethylen-gas, die ja auch theoretisch nicht erklärt werden könnten.

Natronsalzlösung 1:5 ergab: CO_2 28 —19.8, O 56.4—68, CO 10 —13 pCt.

» 1:10 » » 17.3—16.8, » 65 —74, » 8.4—7.6 »

» 1:20 » » 9.6—5.6, » 82 —87, » 5.3—4.1 »

$\text{CO}_2 : \text{CO} = 1 : 1.$

Hydracrylsäure.

Natronsalzlösung 1:2 ergab: CO_2 90, O 4.2—1, CO 5.6—7.8 pCt.

» 1:10 » » 92—83, » 2.5—59, » 6.7—12 »

Vorhanden waren im positiven Elektrolyten viel Harz, wenig Ameisensäure.

β -Oxybuttersäure.

Eine Lösung von 43.6 g Natronsalz in 29.1 g Wasser ergab:

CO_2 94—85, O 0.3—0.7, CO 1.5—5.7 pCt.

Hierbei blieb ein Rest von etwa 6.6 ccm bei jeder Gasanalyse; dieser Rest enthielt 46.5 pCt. ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Das übrige waren gesättigte, welche wohl von einer geringen Verunreinigung der künstlich bezogenen β -Oxybuttersäure durch etwas Essigsäure herrühren mochten. Die Kohlenwasserstoffe konnten vorerst nicht genau festgestellt werden, da sie in zu geringer Menge auftraten.

Natronsalzlösung 1:1 ergab: CO_2 96—80, O 1—2, CO 0.4—9.3 pCt.
 " 1:2 " " 95—90, " 0.8—2.4, " 2.1—3 "
 " 1:10 " " 88—39, " 3.9—49, " 4.3—8 "

Der positive Elektrolyt enthielt in allen Fällen neben harzigen Bestandtheilen etwas Crotonaldehyd und wenig Ameisensäure.

Phenyl- β -milchsäure.

Kalisalzlösung 1:8 ergab: CO_2 62.5, O 37.

Die positive Elektrodenflüssigkeit hatte sich dunkelschwarz gefärbt und enthielt neben harzigen Körpern Benzaldehyd.

Untersuchungen von B. Fraase.

Methylglycolsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Eine concentrirte Lösung von 45 g Natronsalz in 30 g Wasser ergab:

CO_2 98, O 1 pCt.,

im positiven Elektrolyten fanden sich Formaldehyd und Ameisensäure, sowie etwas Methylal.

Kalisalzlösung 1:4 ergab: CO_2 97, O 1 pCt.

" 1:10 " " 87—25, " 6—39, CO 5—33 pCt.

Im positiven Elektrolyten war Formaldehyd, Ameisensäure und in ganz geringer Menge ein Körper entstanden, der mit Benzoylchlorid und Natronlauge Estergeruch zeigte und aller Wahrscheinlichkeit nach Methylalkohol war.

Mandelsäure.

Die Lösung des Natronsalzes 1:1 lieferte:

CO_2 87.4—66, O 10.4—30, CO 1—2 pCt.

Kalisalzlösung 1:2 ergab: CO_2 64—52, O 30—50, CO 3 pCt.

" 1:4 " " 50, " 45, " 3 "

ausserdem nur Benzaldehyd.

Glycerinsäure.

Kalisalzlösung 1:2 ergab: CO_2 89—42, O 1—12, CO 8—43.8 pCt.

" 1:10 " " 44—41, " 19—37, " 34—28 "

" 1:20 " " 52—51, " 18—29, " 27—18 "

Ausserdem fanden sich Formaldehyd und Ameisensäure.

Phenylglycerinsäure.

Kalisalzlösung 1:3 ergab: CO 43.6, O 48, CO 6.6 pCt.

Ausserdem war Benzaldehyd entstanden.

Äpfelsäure.

Eine conc. Lösung des Natronsalzes (1:1) ergab neben Kohlensäure Acetaldehyd in geringer Menge und ausserdem Crotonaldehyd, der sich hauptsächlich beim Destilliren des positiven Elektrolyten durch seinen Geruch bemerkbar machte. Der positive Elektrolyt war neutral geblieben.

Kalisalzlösung 1:2 ergab: CO_2 95–91, O 1–2, CO 1.6–4.6 pCt.
 » 1:20 » » 44–10, » 48–84, » 5.8–3.6 »

In der Lösung fand sich kein Acetaldehyd, beim Destilliren aber wurde Crotonaldehyd erhalten. Hier war die Lösung schwach alkalisch geworden.

Traubensäure.

Natronsalzlösung 1:3 ergab: CO_2 61.3–52, O 21–29, CO 15–19 pCt.

Im positiven Elektrolyten waren Spuren eines Aldehyds vorhanden, sonst keine zu fassende andere Substanz.

Äthylweinsäure.

Kalisalzlösung 1:2 ergab: CO_2 85, O 7.4–4, CO 6.2–8 pCt.
 » 1:6 » » 52.8–81, » 25–3.8, » 19.5–12 »
 » 1:15 » » 28.2–15.3, » 65–80, » 5.1–3.2 »

Der positive Elektrolyt hatte sich gefärbt, an fassbaren Producten entstand nichts ausser etwas Ameisensäure.

82. E. C. C. Baly und J. C. Chorley: Ein neues Thermometer für höhere Temperaturen.

(Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wir haben kürzlich ein Thermometer construirt, welches zwar äusserlich dem gebräuchlichen Quecksilberthermometer ähnlich ist, aber flüssige Natriumkaliumlegirung statt Quecksilber enthält.

Der Siedepunkt der Legirung liegt gegen 700° , der Gefrierpunkt bei -8° , so dass das ganze Gebiet des Thermometers zwischen den Grenzen -8° einerseits und 650° andererseits sich erstreckt. Bequemlichkeits halber wird aber das Instrument erst von 200° an graduirt, um die gewöhnliche Grösse nicht zu überschreiten. Zu diesem Zweck ist die Röhre mit einer ausgeblasenen Erweiterung versehen, die sich etwa 12 cm über dem Gefäss befindet. Das Thermometer ist aus »Resistenz«-Glas verfertigt, welches rothe Glühhitze erträgt.

Der Raum oberhalb der Legirung ist mit reinem Stickstoff gefüllt, der auf einen solchen Druck eingestellt ist, dass, wenn das Ge-

fäße glühend und daher etwas weich wird, der Druck im Inneren des Thermometers gleich dem Atmosphärendruck ausfällt. Etwaige Gestaltsänderungen des Gefäßes werden auf diese Weise umgangen.

Wegen einer bei höheren Temperaturen zwischen der Legirung und dem Glase eintretenden Reaction wird das Thermometergefäß dunkelbraun gefärbt. Diese Reaction findet bei der Verfertigung des Instruments statt, wodurch das Glas vor aller weiteren Einwirkung geschützt wird. Das Thermometer wird erst graduirt, nachdem es bei Glühhitze 30 Stunden lang erhalten worden ist. Die eben erwähnte Reaction ist dann vorüber und der Zustand des Instruments wird permanent.

Die Graduierung ist sehr genau, indem die höheren Punkte durch Eintauchen in die Dämpfe von kochendem Schwefel und anderen Substanzen bestimmt werden. Nur das Gefäß und 9 cm der Röhre werden erhitzt, da der Ausdehnungscoefficient der Legirung mit der Temperatur wächst und in der Weise den Fehler des herausragenden Fadens compensirt.

Die Theilung fällt also überall äquidistant aus. Dementsprechend soll man beim Gebrauch des Thermometers nicht mehr als 9 cm des Rohres erhitzen und insbesondere Sorge tragen, dass die oben erwähnte Erweiterung nicht erhitzt wird. Das Erwärmen und Abkühlen des Thermometers soll mit einiger Vorsicht geschehen, um etwaigen Spannungen des Glases vorzubeugen¹⁾.

Die Anwendungen des Thermometers sind vielfach; es wird insbesondere bei der Bestimmung hochliegender Siedepunkte, beim Fractioniren hochsiedender Oele u. dergl. gute Dienste leisten. Auch für die Temperaturbestimmung der Zuggase kann es eine passende Länge und Gestalt empfangen.

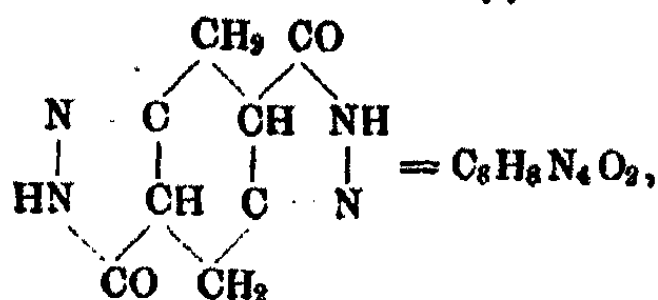
88. R. v. Rothenburg: Succinylobernsteinester und Hydrazinhydrat.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Kiel.]
(Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der Absicht, eine Combination von Pyrazolonkernen mit anderen Ringen herbeizuführen, habe ich meine Versuche darüber dahin, [fortgesetzt, die Einwirkung von Hydrazin auf Succinylobernsteinester zu studiren; eine Untersuchung, welche auch zu dem erwarteten

¹⁾ Das Instrument ist von der Firma Baird and Tatlock, Cross Street Hatton Garden, London, zu beziehen.

Hexahydrobenzo-(3.4)-dipyrazonon,



führte.

Kocht man eine alkoholische Lösung von Succinylobernsteinester (1 Molekül) mit Hydrazinacetat oder Hydrat (2 Moleküle), so wird dieselbe bald intensiv gelb und fluorescirt blau, während sich schon in der Hitze und besonders beim Erkalten ein gelbes körniges Pulver ausscheidet. Dasselbe ist in allen Mitteln überaus schwer löslich, löst sich unzersetzt in Alkalien und Säuren schon in der Kälte und scheidet sich aus heisser verdünnter Schwefelsäure, die keine Spur Hydrazin abspaltet, in gelblichen Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 256—257° aus.

Es ist ein echtes Pyrazolonderivat, färbt sich mit salpetriger Säure rothgelb und mit Eisenchlorid kastanienbraun.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$.

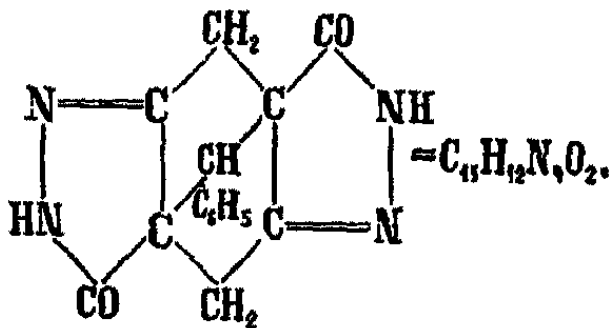
Procente: C 50.0, H 4.2, N 29.2, O 16.6.

Gef. » » 49.7, » 4.4, » 29.7, » 16.2.

Mit Diazobenzolsalzen bildet Hexahydrobenzodipyrazonon einen blutrothen Azokörper in alkalischer Lösung, der beim Ansäuern in Nadeln ausfällt, sich jedoch fast sofort zersetzt, sodass eine Isolirung nicht möglich ist.

Beim Erhitzen mit Benzaldehyd entsteht

Hexahydrobenzo-(4)-benzal-(3.4)-dipyrazonon,



Ein rothgelbes körniges Pulver, das in gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, bei 280° noch unverändert ist.

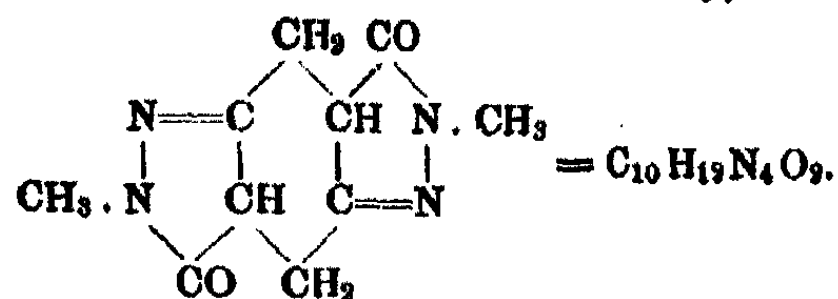
Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: N 20.0.

Gef. » » 20.2.

Um den Nachweis der Imidogruppen zu bringen, wurde die Einwirkung von Methyljodid, Aethyljodid und Essigsäureanhydrid studirt.

(1)-Dimethylhexahydrobenzo-(3.4)-dipyrazolon,



Durch mehrstündiges Erhitzen des Pyrazolons mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100°. Sehr schwer löslich, gelblich; Schmelzpunkt jenseits 250°.

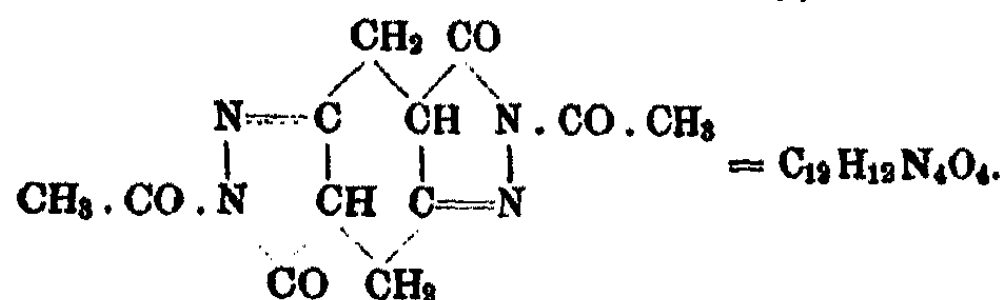
Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: N 25.5.

Gef. » » 26.0.

Das Aethylderivat lässt sich schlechter reinigen, weshalb Mangel an Zeit von seiner Isolirung abgesehen wurde.

(1)-Diacetylhexahydrobenzo-(3.4)-dipyrazolon,



Aus dem Pyrazolon mit Essigsäureanhydrid beim kurzen Kochen. Schmelzpunkt über 250°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$.

Procente: N 20.3.

Gef. » » 20.6.

Vorstehende Versuche zeigen, dass die Ringnatur und Paradiketoconstitution des Succinylbernsteinsters die Pyrazolonbildung nicht verhindert, während, wie ich seiner Zeit¹⁾ zeigte, Oxaldiessigester als Orthodiketon diese Bildung nicht zulässt.

¹⁾ Diese Berichte 26, 870.

94. F. Evers: Ueber Verbindungen von Zuckerarten mit Eisen.

(Eingegangen am 15. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ähnliche zuckerarme Eisensaccharate, wie sie E. Schmidt (Archiv der Pharmacie 1888, S. 137 u. f.) beschrieben hat, jedoch von annähernd constantem Eisengehalte und völlig frei von Alkali, erhält man nach folgendem Verfahren. Eine Lösung von 120 g Rohrzucker in 1 kg Eisensesquichloridlösung (spec. Gewicht 1.280) und 2 kg destillirten Wassers wird auf einmal unter schnellem Umrühren in gekühlte 7½procentige Natronlauge (im geringen Ueberschuss) gegossen, die Mischung, noch bevor sich der gebildete Niederschlag wieder lösen kann, mit einer grösseren Menge destillirten Wassers verdünnt und der Niederschlag sofort (am besten mittels einer Filtrirpresse) gesammelt und mit Wasser, in welchem man anfangs 1 pro mille Rohrzucker gelöst hat, ausgewaschen, bis derselbe völlig frei von Alkali ist. Der bei gelinder Temperatur getrocknete Niederschlag ist ein krystallinisches, rothbraunes Pulver, welches beim Erhitzen auf dem Platinblech kohlenstoffhaltiges Eisenoxyd als schwarze glänzende Masse zurücklässt. Eisenbestimmungen zweier in obiger Weise hergestellter, lufttrockener Niederschläge ergaben 48.99 und 47.93 pCt. Eisen. Wird der Niederschlag mit etwas Aetzkalk und Wasser einige Zeit gelinde erwärmt, der Kalk durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, das Filtrat mit etwas verdünnter Schwefelsäure, darauf mit Fehling'scher Lösung erhitzt, so wird letztere reducirt. Es muss also, da der Niederschlag an Wasser selbst beim Kochen keinen Zucker abgibt, der letztere mit dem Eisenoxydhydrat chemisch verbunden sein. Das zuckerarme Eisensaccharat löst sich in mässig concentrirter Zuckerlösung beim längeren Erhitzen und unter häufiger Erneuerung des verdampfenden Wassers zu etwa 95 pCt. auf. Der Rückstand ist zuckerfreies Eisenhydroxyd. Durch Eintrocknen an der Luft vermindert sich die Löslichkeit des zuckerarmen Eisensaccharats, indem gleichzeitig eine allmähliche Abspaltung von Zucker stattfindet. Wenn man die mit zuckerarmem Eisensaccharat gesättigte Zuckerlösung filtrirt und eindampft, so erhält man das lösliche Eisensaccharat als eine braune, amorphe, hygroskopische Masse, welche beim Aufbewahren ihre Löslichkeit nicht verliert, in 90procentigem Alkohol beim Anreiben sich leicht löst, mit Ferrocyankalium und Schwefelammonium eine grüne, nach dem Erhitzen mit etwas Salpetersäure mit Rhodankalium eine rothe Färbung giebt. Das vorliegende lösliche und alkalifreie Eisensaccharat unterscheidet sich von dem alkalihaltigen dadurch, dass es mit Natriumacetat keinen Niederschlag von Eisenhydroxyd giebt. So verhält sich auch das nach dem von J. Athenstaedt in D. R.-P.-Schrift No. 52082 veröffentlichten Ver-

fabren hergestellte alkalifreie Eisensaccharat. Wie bei diesem erhält man auch bei dem vorliegenden löslichen Saccharat mit salzsäurehaltiger Chlornatrium- und Peptonlösung, sowie durch Trennung des grössten Theiles des Zuckers im Dialysator keine Fällung, wenn man eine wässrige Lösung von etwa 0.2 pCt. Eisengehalt anwendet. Unter gleichen Bedingungen giebt aber auch, entgegen anderen Angaben, das alkalihaltige Saccharat mit salzsäurehaltiger Chlornatrium- und Peptonlösung keine Fällung von Eisenhydroxyd.

Eisenmaltosat.

Das maltosearme, in Wasser unlösliche Eisenmaltosat erhält man in derselben Weise, wie das entsprechende Saccharat, und zwar frei von maltosefreiem Eisenhydroxyd (49.01 pCt. Eisen, 4.64 pCt. Maltose). Bei 90° nicht übersteigender Temperatur löst es sich in Maltose völlig und klar auf. Ueber 90° tritt unter Caramelbildung Zersetzung ein, weshalb man das Eindampfen im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur vornehmen muss. Das oben beschriebene Verfahren ist für die Darstellung von Eisenmaltosat insofern von Werth, weil die Anwendung von Alkali beim Erwärmen eine Veränderung der Maltose hervorruft. Da die maltosearme Verbindung leicht ohne Beimischung von maltosefreiem Eisenhydroxyd erhalten werden konnte, so wurden 22.85 g derselben (2 Mol.) in 34.94 g krystallisirter Maltose (1 Mol. abzüglich 4.64 pCt.) unter Zusatz von Wasser gelöst und die Lösung im Vacuum bis zum constanten Gewicht eingedampft. Der beim Erkalten erstarrende, braune, amorphe, äusserst hygroskopische Rückstand enthielt 31.88 pCt. Eisen. Dieser Eisengehalt stimmt annähernd für die Formel $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (berechnet 32.09 pCt. Eisen). Wie sich andere Zuckerarten bei Anwendung des oben angegebenen Verfahrens verhalten, möchte ich weiteren Untersuchungen vorbehalten. Jedenfalls muss es als feststehend betrachtet werden, dass die Löslichkeit gewisser Eisenhydroxyde in Zuckerlösungen nicht von der Gegenwart eines Alkalis abhängig ist.

Düsseldorf, den 14. Februar 1894.

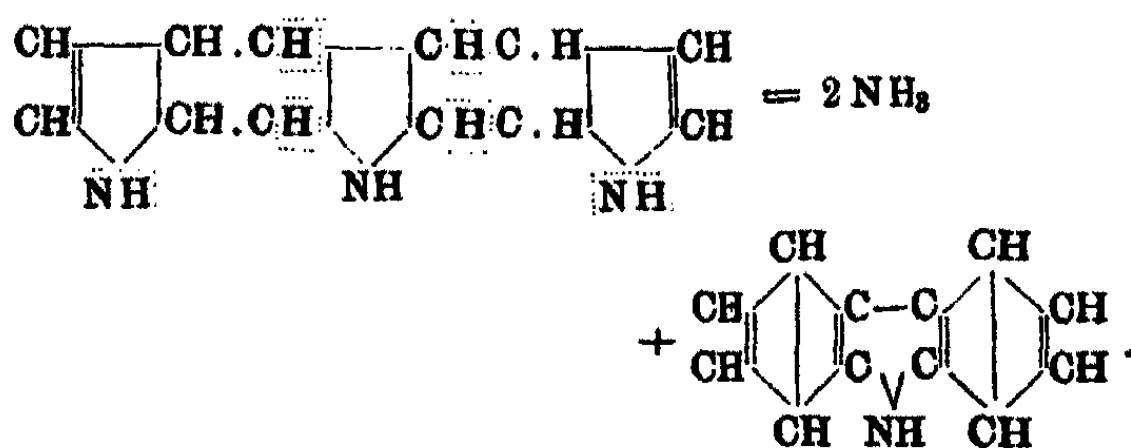
85. M. Dennstedt und F. Voigtländer: Ueberführung des Pyrrols in Indol.

[Mittheilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]

(Eingegangen am 15. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. W. Will.)

Die verhältnismässig glatte Umwandlung der Alkylpyrrole in Dialkylindole, wie sie bereits früher in diesen Berichten beschrieben wurde¹⁾, findet in den Baeyer'schen Formeln des Pyrrols und des Indols unter der Annahme, dass dieser Umwandlung eine Polymerisation der Pyrrole vorausgehe, einleuchtende Erklärung.

Ebenso ist verständlich, dass aus dem Pyrrol selbst, da bei seiner Polymerisation mindestens 3 Moleküle zusammentreten, durch einfache Ammoniakabspaltung nicht Indol erhalten werden kann, wie aus seinen Homologen, bei denen sich nur 2 Moleküle zu Dipyrrolen vereinigen. Eher wäre, wenn es gelänge, aus dem Tripyrrol 2 Moleküle Ammoniak abzuspalten die Bildung von Carbazol zu erwarten:



Alle Bemühungen, die Reaction in diesem Sinne zu leiten, blieben jedoch erfolglos, thatsächlich wird zwar sowohl aus dem Pyrrol selbst als auch aus dem Tripyrrol durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren Ammoniak abgespalten, das Endproduct ist und bleibt aber immer das von constanter Zusammensetzung nicht zu erhaltende Pyrrolroth.

Da nach der Meinung Anderson's die Bildung des Pyrrolroths mit einem gleichzeitigen Oxydationsvorgang verbunden sein soll, so war noch zu versuchen, ob man vielleicht durch Innehaltung besonderer Versuchsbedingungen, zumal durch möglichst verkürzte Einwirkung der Säuren auf das Pyrrol, nicht zunächst wenigstens ein definiertes Pyrrolroth erhalten könnte, mit dem man dann weiter hätte operiren können. Bekanntlich geht der Verharzung des Pyrrols durch Salzsäure oder Schwefelsäure, wenn man nicht mit ganz concentrirter Säure arbeitet, zunächst vollständige Lösung voraus, die bei Verwendung verdünnter Säuren sogar ohne Gefahr durch vorsichtiges Er-

¹⁾ M. Dennstedt, diese Berichte 21, 3429; 22, 1924; 24, 2562.

wärmen beschleunigt werden kann. Uebersättigt man eine solche meist etwas gelblich gefärbte Lösung vorsichtig mit verdünntem Ammoniak, so erhält man eine weisse flockige Fällung, die schnell abfiltrirt und mit Wasser sorgfältig gewaschen, sich beim Trocknen zwar etwas dunkler färbt, aber im Grossen und Ganzen beständig ist.

Diese Fällung ist mit dem bereits früher beschriebenen¹⁾ freien Tripyrrol und wahrscheinlich auch mit der von Ciamician und Zanetti aus den Doppelsalzen des Pyrrols erhaltenen²⁾ freien Base identisch. In der That giebt die ursprüngliche saure Lösung alle die Fällungen mit den Alkaloidreagentien, wie sie von Ciamician und Zanetti beschrieben werden, ausgenommen mit gelbem und rothem Blutlaugensalz, womit wir weder mit der nach unserem noch mit der nach dem von Ciamician und Zanetti beschriebenen Verfahren dargestellten Lösung überhaupt eine Fällung erhalten konnten. Es folgt hieraus, dass zur Darstellung der Doppelsalze ein Abkühlen der Säure auf -18° nicht einmal nöthig ist und dass diese Doppelsalze nicht solche des Pyrrols, sondern eines polymerisirten Pyrrols sind, was übrigens auch Ciamician und Zanetti nicht entgangen ist. Bei dem Versuche, grössere Mengen dieses polymerisirten Pyrrols darzustellen, stellte sich nun heraus, dass die Ausbeute in gar keinem Verhältniss zu der angewandten Menge stand, es wurde daher angenommen, dass ein grosser Theil davon noch unverändert in der alkalischen Lösung enthalten sei und um dieses Pyrrol wieder zu gewinnen, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten ein braungelbes Oel, das jedoch durchaus nicht mehr den Geruch des Pyrrols zeigte und stark alkalische Reaction besass. Nach kurzem Stehen erstarrte der Rückstand zu einer prachtvollen noch mit Oel durchsetzten Krystallmasse. Die durch Pressen von dem anhaftenden Oel befreiten Krystalle sind in Alkohol, Aether und Chloroform u. s. w. leicht löslich und scheiden sich erst nach vollständigem Verdunsten der Lösungsmittel und zwar zunächst ölarig ab, erst nach längerem Stehen tritt wieder Krystallisation ein. Auch das abgepresste Oel krystallisirt nach längerem Stehen.

Dieses Oel und diese Krystalle haben die unveränderte Zusammensetzung des Pyrrols und glauben wir annehmen zu müssen, dass das Oel das freie Tripyrrol (C_4H_5N)₃ sei, die Krystalle aber bereits noch höher polymerisirt seien. Wenn man nämlich nach der Vorschrift Ciamician's und Zanetti's das Lösen des Pyrrols in 10procentiger Salzsäure bei -18° vornimmt und dann wie oben beschrieben weiter verfährt, so erhält man auf Zusatz von Ammoniak nur einen unbe-

¹⁾ M. Dennstedt und J. Zimmermann, diese Berichte 21, 1479.

²⁾ Diese Berichte 26, 1712.

deutenden Niederschlag, aus dem Filtrat durch Ausschütteln mit Aether nur das alkalisch reagierende Oel, das erst nach sehr langem Stehen sehr allmählich und unvollständig zu Krystallnadeln erstarrt. Genau ebenso verhält sich die wässrige Lösung des amorphen Tripyrrolsalzes, das durch Einleiten von trockner Salzsäure in eine eitelätherische Lösung des Pyrrols gewonnen wird. Die mit Ammoniak im Ueberschuss versetzte und von dem abgeschiedenen festen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Aether ausgeschüttelt dasselbe basisch riechende Oel, das erst nach tagelangem Stehen langsam fortschreitend krystallisirt. Behandelt man dagegen eine wässrige Lösung des nach dem gleichen Verfahren nebenbei erhaltenen krystallisirten salzsauren Tripyrrols genau ebenso, so erhält man aus dem Aether ein Oel, das nach kurzem Stehen vollständig erstarrt. Man kann auch die ölige Base alsbald in die krystallisirte überführen, wenn man sie vorsichtig in Salzsäure auflöst, verdünnt, mit verdünntem Ammoniak versetzt, von dem in geringer Menge abgeschiedenen amorphen Tripyrrol abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausschüttelt; das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel krystallisirt vollständig nach kurzem Stehen.

Am einfachsten und in fast theoretischer Ausbeute erhält man das Tripyrrol in folgender Weise: Man löst 25 ccm Pyrrol in 100 ccm 20 procentiger Salzsäure, die Lösung erfolgt unter Wärmeentwicklung. Sobald Lösung erfolgt ist, verdünnt man mit etwa $\frac{1}{2}$ L kalten Wassers und versetzt allmählich mit verdünntem Ammoniak, bis sich der entstandene Niederschlag der amorphen Base nicht mehr vermehrt. Man filtrirt und schüttelt das Filtrat zwei Mal mit Aether aus, der nach dem Verdunsten alsbald krystallisirendes Tripyrrol hinterlässt. Je schneller man arbeitet, desto geringer ist die Bildung der amorphen Base. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit enthält noch immer geringe Mengen der Base, die durch Versetzen mit wässriger Pikrinsäure als Pikrat der Zusammensetzung



gefällt werden können.

Aber auch das so gewonnene krystallisirte Tripyrrol ist einer noch weiteren Polymerisation fähig. Beim Aufbewahren verlieren nämlich die Krystalle allmählich ihre Löslichkeit in Aether oder werden wenigstens darin schwer löslich, man kann sie dann aus Aethyl- oder Methylalkohol umkrystallisiren und erhält sie daraus in derben weissen Krystallnadeln, die bei 121° schmelzen und ebenfalls die Zusammensetzung des Pyrrols besitzen.

Wenn man das durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Aether gewonnene, ölige oder auch erstarrte Tripyrrol auf dem Wasserbade erwärmt, so entweicht unter starkem Aufschäumen reichlich Ammoniak, bis schliesslich die ganze Masse zu einer durch-

sichtigen, amorphen, hellbraun gefärbten Glasmasse erstarrt. Die gleiche Abspaltung beobachtet man, wenn man die Substanz mit Wasser kocht. Aus der Menge des abgespaltenen Ammoniaks ist zu schliessen, dass diese Ammoniakentwicklung nach der Gleichung

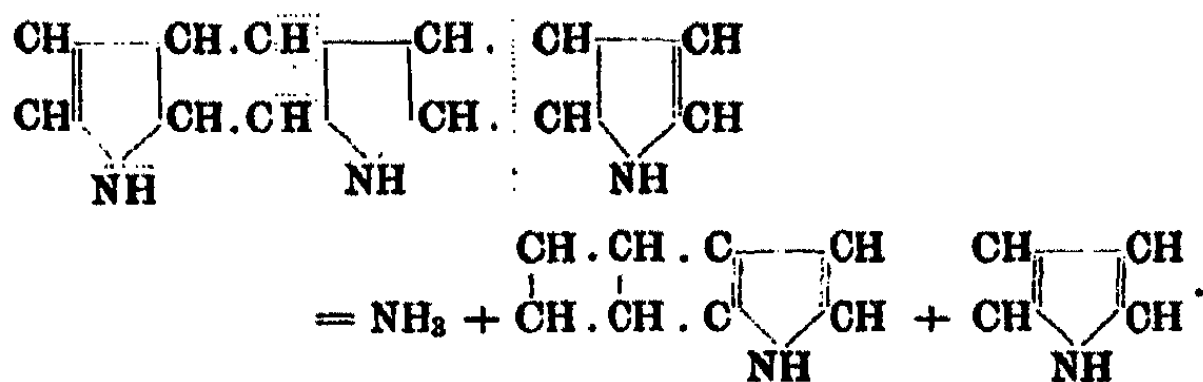


erfolge. Diesen so entstehenden Körper haben wir bisher noch nicht in analysenreinem Zustande erhalten können. Erst bei sehr viel stärkerem Erhitzen, nämlich bei über 300° , tritt ein weiterer Zerfall allerdings unter theilweiser Verkohlung ein, hierbei destillirt ein Oel über, das sich als ein Gemisch von Pyrrol und Indol herausstellte.



Wir sind der Meinung, dass diese Spaltung an und für sich eine ziemlich glatte ist, dass aber das Indol bei der hohen zur Zersetzung nothwendigen Temperatur theilweise sofort zerstört wird, immerhin ist die Ausbeute an Indol eine ganz befriedigende. Zur weiteren Reinigung wurde das übergangene Oel mit Wasserdämpfen destillirt, wobei zu Anfang hauptsächlich Pyrrol, später das Indol übergeht, wodurch schon eine theilweise Trennung bewirkt werden kann. Die Destillate wurden mit Petroleumäther ausgeschüttelt und die abgehobenen Lösungen mit Pikrinsäure in Benzol gefällt. Hierbei fällt neben dem Indolpikrat auch ein in rothgelben Nadeln krystallisirendes Pyrrolpikrat, das aber sehr unbeständig ist, sich durch Umkrystallisiren aus Benzol nicht reinigen lässt, während es aus Benzol sehr schön in granatrothen Krystallnadeln erhalten wird.

Der Zerfall des Tripyrrols in Ammoniak, Pyrrol und Indol kann auch in einer einzigen Operation vorgenommen werden, wenn man irgend eines der oben beschriebenen polymerisirten Pyrrole direct der trockenen Destillation unterwirft; arbeitet man mit grösseren Mengen, so ist es vortheilhaft, den fein gepulverten Substanzen zur Erhöhung des Wärmeleitungsvermögens etwa das gleiche Volumen Eisenfeilspähne beizumischen und nicht zu langsam zu destilliren. Durch Anwendung eines Metallbades oder durch Destilliren im luftverdünnten Raum konnte die Ausbeute nicht erhöht werden. Dieser Zerfall des Tripyrrolmolekuls findet in den folgenden Formelbildern Ausdruck:



Die im Vorstehenden nur skizzirten Versuche sollen demnächst im Jahrbuch der Hamburgischen Wissenschaftlichen Anstalten eingehender beschrieben werden.

88. E. Bandrowski: Ueber die Oxydation des Paraphenylendiamins.

[Im Auszuge aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

In meiner Abhandlung¹⁾ »über die Oxydation des Paraphenylendiamins und des Paramidophenols« habe ich gezeigt, dass Paraphenylendiamin überaus leicht, nämlich schon durch Luftsauerstoff in wässrig-ammoniakalischer Lösung nach der empirischen Gleichung:



oxydirt wird. Das Oxydationsproduct bildet gut ausgebildete, glasglänzende, dunkelgranatrothe Krystalle mit grünlichem Oberflächenschimmer, die bei 230—231° schmelzen und dabei sich zersetzen. Ihre Löslichkeit in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist eine ganz geringe.

Rascher verläuft die Oxydation des Paraphenylendiamins, wenn Sauerstoff durch eine wässrig-ammoniakalische Lösung des Diamins geleitet wird, wobei eine Anordnung getroffen werden kann, dass der Sauerstoffstrom eine Reihe von die Lösung enthaltenden Gefässen passiert. Das Oxydationsproduct setzt sich in kleinen broncefarbenen Krystallblättchen zu Boden. Zu Ende der Reaction, welche übrigens quantitativ verläuft, lässt sich ein deutlicher Isocyangeruch bemerken.

Die Analyse der Krystalle ergab:

Procente: C 63.94, 63.66, H 5.79, 6.09, N 25.45,

entsprechend der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}$, welche

Procente: C 64.28, H 5.95, N 25

verlangt.

Der Vergleich der Formeln $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ und $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}$ ergibt das Verhältniss:



d. h. 1. das nach der zweiten Methode erhaltene Product enthält Krystallwasser. Es verliert thatsächlich bei 100° an Gewicht (Ber.

¹⁾ Wiener Monatshefte 1889.

Procente: 5.86; gef. Procente 5.85) und besitzt getrocknet die der empirischen Formel $C_6 H_8 N_2$ entsprechende Zusammensetzung

Ber. Procente: C 67.94, H 5.44, N 26.41.

Gef. » » 67.86, » 5.59, » 26.5.

2. Das Moleculargewicht des Oxydationsproductes entspricht der Formel $C_{18} H_{18} N_6$.

Auch die physikalischen Eigenschaften (hoher Schmelzpunkt, dunkle Farbe, geringe Löslichkeit etc.) und das chemische Verhalten des Körpers deuten zur Genüge an, dass es wohl um mehr als nur um 2 Atome Wasserstoff vom Paraphenyldiamin sich unterscheidet, dass er demnach die Molecularformel $C_6 H_8 N_2$ nicht besitzen kann. Der Oxydationsvorgang muss somit in der Gleichung:



zum Ausdrucke gelangen.

Ehe ich zu diesem Theile meiner Arbeit übergehe, möge noch eine neue und recht bequeme Methode der Darstellung des Körpers $C_{18} H_{18} N_6$ eingehend beschrieben werden. In derselben kommt Kaliumferricyanid in ammoniakalischer Lösung als oxydirendes Agens zur Anwendung. Die ersten Portien dieser Lösung verursachen in der ammoniakalischen Diaminlösung eine höchst charakteristische purpurrothe Färbung, welche langsam verschwindet und zur Bildung von dunkelbraunrothen oder broncefarbenen Krystallen Anlass giebt. Spätere Portien wirken schneller, namentlich nach dem Aufmischen der Lösung. Den quantitativen Verlauf der Reaction ergibt folgender Versuch:

Es wurde Kaliumferricyanlösung, die im Liter 36.5 g $K_3 Fe(CN)_6$ enthielt, in Portien von je 225, 450, 300 und 400 ccm zu einer ammoniakalischen Lösung von 15 g des Paraphenyldiaminchlorhydrats hinzugefügt, das jedesmal ausgeschiedene Product bis zum Verschwinden jeder Spur von $K_3 Fe(CN)_6$ ausgewaschen, getrocknet und analysirt. Die Ergebnisse sind:

I. Partie (nach 225 ccm $K_3 Fe(CN)_6$). Lufttrocken: $H_2 O$ 4.7 pCt. Getrocknet bei $120^\circ C$ 67.4, H 5.88.

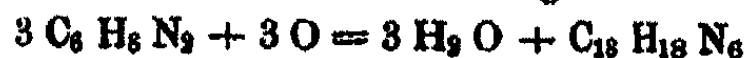
II. Partie (nach 450 ccm $K_3 Fe(CN)_6$). Lufttrocken: C 68.7, H 6.09, $H_2 O$ 5.7 pCt. Getrocknet bei $120^\circ C$ 67.67, H 5.76.

III. Partie (nach 300 ccm $K_3 Fe(CN)_6$). Lufttrocken: $H_2 O$ 5.7 pCt. Getrocknet bei $120^\circ C$ 67.32, H 5.36.

IV. Partie (nach 400 ccm $K_3 Fe(CN)_6$). Lufttrocken: $H_2 O$ 5.7 pCt., Getrocknet bei $120^\circ C$ 67.14, H 5.64 pCt.

Somit bildete das Product in jeder Partie ganz einheitliche Krystalle von der Formel $C_{18} H_{20} N_6 O$, nur in der letzten waren sie etwas dunkler braun gefärbt, was wahrscheinlich eine minimale Verunreinigung (die Analyse ergab etwas weniger Kohlenstoff) anzeigt.

Auf 15 g Paraphenyldiaminchlorhydrat (8.9 g Diamin) wurden somit 1375 cem von der Oxydationslösung, d. i. 50.18 g Kaliumferri-
cyanid statt 54.6, welche von der Gleichung:



verlangt werden, angewendet. Obigen Ziffern entspricht auch die Ausbeute an dem Producte $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_6$.

Das Leukoprodukt $\text{C}_{18} \text{H}_{20} \text{N}_6$ und das Paraphenyldiamin, als Reduktionsproducte des Körpers $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_6$.

Der Körper $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_6$ wird leicht sowohl in sauren (mittels Zinnchlorür, Zinn oder Zink und Salzsäure), als auch in alkalischen (mittels Schwefelammonium) Lösungen reducirt. In concentrirter salzsaurer Lösung scheidet sich das Leukoprodukt als in Salzsäure unlösliches Chlorid in Form nadeliger oder wolliger Kryställchen ab, deren Analyse trotzdem zu keinen brauchbaren Zahlen führte, da der Körper an der Luft überaus leicht oxydirt und zersetzt wird.

Behufs Gewinnung des freien Leukoproductes wird die gut verriebene Substanz $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_6$ mit viel Wasser und etwas Schwefelammonium gekocht (wobei dieselbe in Lösung übergeht), und da der Leukokörper sich überaus leicht an der Luft oxydirt, so ist es zweckmässig, die Lösung in kleine Kölbchen zu filtriren, dieselben voll zu machen und mit gelbem Schwefelammonium zu überschichten. Der Leukokörper setzt sich in kleinen, weissen Kryställchen zu Boden. Dieselben werden schnell filtrirt, mit Wasser gut gewaschen und in einem Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom bei 100° getrocknet. Trotzdem ist eine oberflächliche Oxydation des Körpers nicht zu vermeiden.

Das Präparat war jedesmal bläulich oder violet gefärbt. Es sinterte schon bei 160° , schmolz gegen 230° unter Zersetzung. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, leicht in heissem, unlöslich in Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform u. dergl. Es ist ein ausgesprochen basischer Körper, löst sich leicht in Säuren und bildet Salze. Das Chlorid und Sulfat zeichnen sich durch geringe Löslichkeit in conc. Säuren aus. Im freien Zustande werden sie an der Luft leicht verändert.

Die Analyse ergab:

Procente: C 67.40, 66.8, 66.04, H 6.40, 6.36, 6.37, N 26.35, woraus die Formel $\text{C}_{18} \text{H}_{20} \text{N}_6$, welche

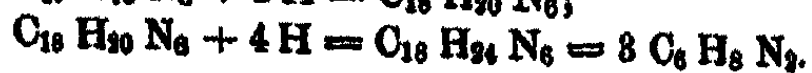
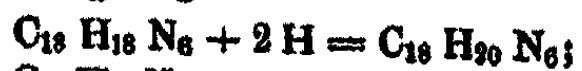
Procente: C 67.08, H 6.37, N 26.35,

verlangt, abgeleitet wird.

Es wurde zuletzt versucht, die Reduction des Körpers $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_6$ mittels Zinkstaub bei höherer Temperatur zu bewirken. Zu diesem Ende wurden etwa 5 g des Körpers $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_6$ mit etwa 60 g Zinkstaub innig gemengt und in einer Röhre erhitzt. Es entweichen da-

bei verschiedene gasartige Produkte, worunter Ammoniak, und sublimierte ein schön krystallisierter Körper, der als Paraphenylen'diamin. erkannt wurde.

Aus diesen Thatsachen erhellt es, dass die Reduction des Körpers $C_{18}H_{18}N_6$ in 2 Stadien verläuft, die in folgenden zwei Gleichungen zum Ausdruck gelangen:



Daraus kann gefolgert werden, dass in dem Körper $C_{18}H_{18}N_6$ drei Paraphenyldiaminreste enthalten sind. Diese Folgerung erfährt eine weitere Stütze in der Thatsache, dass bei der Oxydation des Körpers $C_{18}H_{18}N_6$ mittels Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chinon gebildet wird.

Das Acetylderivat, $C_{18}H_{14}N_6(C_2H_3O)_4$,

Der Körper $C_{18}H_{18}N_6$ wurde im Wasserbade mit Essigsäureanhydrid erwärmt und nach etwa 2 Stunden Wasser im grossen Ueberschusse zugesetzt.

Am Boden des Körpers setzt sich ein kirschrother Niederschlag ab; die über demselben befindliche Flüssigkeit ist kaffeebraun und enthält in Lösung einen Körper, der durch Ammoniak als brauner, amorpher Niederschlag gefällt wird. Derselbe wurde nicht weiter untersucht.

Die kirschrothe Substanz wurde abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab:

Procente: C 63.8, 63.8, 64.2, 63.9, H 6.15, 5.7, 5.7, 5.6,
N 18.0, 17.8, 17.4, 17.5,

woraus die Formel $C_{18}H_{18}N_6O_2$, welche

Procente: C 64.19, H 5.85, N 17.28

verlangt, abgeleitet wird.

Obige Formel muss jedoch in Anbetracht der Zusammensetzung des Körpers $C_{18}H_{18}N_6$ verdoppelt werden, sodass dem Acetylderivat die Formel $C_{26}H_{26}N_6O_4$, d. i. $C_{18}H_{14}N_6(C_2H_3O)_4$ zugeschrieben werden muss.

Es wurde weiter versucht, die Acetylierung in zugeschmolzenen Röhren bei höherer Temperatur zu bewirken, doch war der Erfolg insofern derselbe, als wiederum dasselbe Acetylderivat, $C_{26}H_{26}N_6O_4$, obgleich in geringerer Menge erhalten wurde.

Somit befinden sich im Molekül des Körpers $C_{18}H_{18}N_6$ vier Wasserstoffatome, welche durch Acetylgruppen vertreten werden können und höchst wahrscheinlich von 4 Amidgruppen abstammen. Die zwei anderen Stickstoffatome wären im Molekül tertiär gebunden.

Das Acetylderivat, $C_{18}H_{14}N_6(C_2H_3O)_4$, bildet lange, fadenartige, hochsiegelrothe Krystalle, die bei 294° schmelzen. Sie lösen sich nicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist, Aether, Benzol u. dergl., ziemlich leicht in warmem Eisessig oder Nitrobenzol, aus welchem letzterem sie gut umkrystallisirt werden können. Beim Erwärmen mit einer grossen Menge von 75procentigem Weingeist geht der Körper langsam in Lösung und setzt sich kurz darauf in Form prächtiger, quadratischer Krystalle ab, die dunkelroth gefärbt sind und einen grünen, metallischen Glanz zeigen. Die Analyse der Krystalle ergab:

Lufttrocken: Procente: C 59.3, H 5.7, H_2O 7.3,
Getrocknet bei 100° » » 68.8, » 5.3.

Die Zahlen beweisen, dass die Krystalle die Formel $C_{18}H_{14}N_6O_4 + 2H_2O$ besitzen.

Reduction des Acetylderivates.

I. Reduction mittels Phenylhydrazinchlorhydrat.

Das Acetylderivat wurde in gleichen Theilen mit Phenylhydrazinchlorhydrat und etwa 300 Th. Weingeist am Rückflusskühler erwärmt. Der Körper löst sich, bei weiterem Erwärmen entfärbt sich die Lösung, wobei Stickstoff stürmisch entweicht. Die entfärbte, blass oder grünlich gelbe Lösung wurde filtrirt und sodann bis zu $\frac{2}{3}$ abdestillirt, wonach das Reductionsproduct in weissen Kryställchen abgetrennt wurde. Ihre Analyse ergab:

Procente: C 55.17, 55.25, H 5.46, 5.70, Cl 12.13, 12.58, N 14.79,
woraus die Formel $C_{26}H_{30}N_6O_4Cl_2$, welche
Procente: C 55.6, H 5.85, Cl 12.6, N 14.97

verlangt, abgeleitet werden kann.

Der Körper verliert schon beim Behandeln mit kaltem Wasser Chlorwasserstoff und hinterlässt die freie Base $C_{26}H_{30}N_6O_4$. Das Reactionsproduct ist demnach ein Chlorid von der Formel $C_{26}H_{30}N_6O_4 \cdot 2HCl$ und vollzog sich die Reaction nach der Gleichung:



Die freie Base, $C_{18}H_{16}N_6(C_2H_3O)_4$, konnte auch durch Erwärmen des Acetylderivates in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin oder Schwefelammonium gewonnen werden. Jedesmal wird das Acetylderivat gelöst und scheidet sich in Bälle in kleinen wolligen Kryställchen ab. Dieselben sind unlöslich in Wasser, sehr wenig in Weingeist und anderen üblichen Lösungsmitteln und röthen sich an der Luft. Die Analyse der mit Schwefelammonium erhaltenen Substanz ergab:

Ber. Procente: C 68.93, H 5.74.
Gef. » » 68.67, » 6.08.

Obige Thatfachen beweisen, dass 1. die Reduction des Acetyl-derivates unter Aufwand derselben Anzahl Wasserstoffatome verläuft,

wie die Reduction der Muttersubstanz $C_{18}H_{18}N_6$. 2. Das Reductionsproduct des Acetylderivates bildet eine schwache zweisäurige Base, deren Salze (Chlorid) schon durch Wasser zerlegt werden, eine Eigenschaft, die bei vielen secundären Basen angetroffen wird und welche darauf hinweist, dass im Molekül des Leukoacetylderivates zwei Imidgruppen vorhanden sind.

Dieselben konnten aus einer Azogruppe :N.N: entstanden sein analog, wie ich dies bei den von mir untersuchten Paraphenylenen, welche durchweg eine solche Sprengung der Parazogruppe erfahren, nachgewiesen habe.

Diese Annahme findet eine weitere Stütze in der oben wahrscheinlich gemachten Annahme, dass im Molekül $C_{18}H_{18}N_6$ vier Amidgruppen neben zwei tertiären Stickstoffgruppen vorhanden sind und

II. in der Reduction des Acetylderivates mittels Zink in essigsaurer Lösung.

Das Acetylderivat wird mit Zink und überschüssiger 75proc. Essigsäure bis zur vollständigen Lösung und Entfärbung am Rückflusskühler erwärmt und sodann die Lösung in viel Wasser filtrirt. Nach kurzer Zeit fallen kleine Kryställchen zu Boden, die, unter dem Mikroskope gesehen, als quadratische oder romboïdale Blättchen mit abgezähnten oder abgerundeten Rändern erscheinen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, sehr wenig in Weingeist, leicht in Essigsäure. Sie schmelzen weit über 300° und besitzen basische Eigenschaften. Die Analyse ergab:

Procente: C 68.35, 68.68, H 5.36, 5.61, N 18.59, 18.37,
woraus die Formel $C_{26}H_{24}N_6O_2$, welche

Procente: C 69.02, H 5.53, N 18.58

verlangt, berechnet wurde.

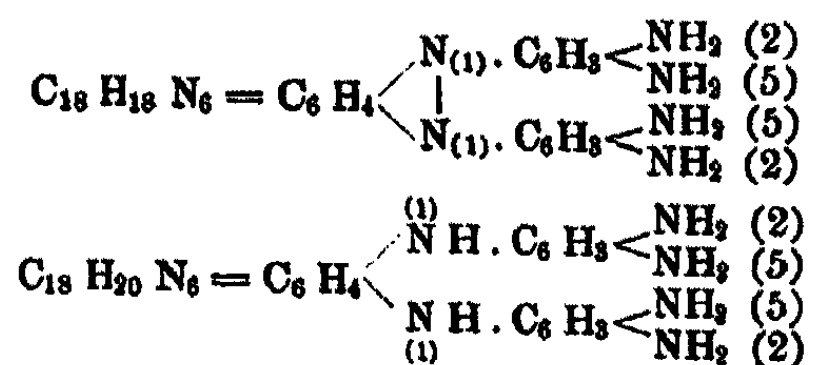
Die Bildung des Körpers erfolgt quantitativ, da bis 87.5 pCt. statt 93.2 pCt. vom Acetylderivat erhalten wurden.

Vergleicht man die Formel des Acetylderivates, $C_{28}H_{26}N_6O_4$, mit der seines in Rede stehenden Reductionsproductes, $C_{26}H_{24}N_6O_2$, so sieht man, dass bei der Einwirkung von Zink in essigsaurer Lösung das Acetylderivat nicht nur reducirt, sondern auch anhydrisirt worden ist, demnach die Reaction in zwei Phasen verläuft:

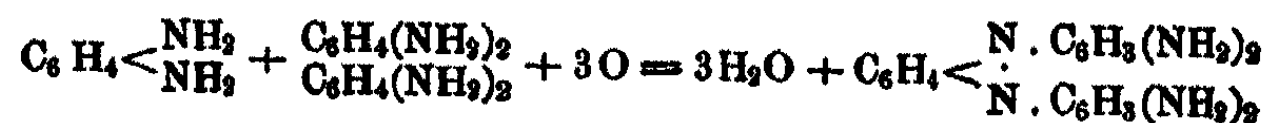


Diese Anschauung findet auch ihre thatsächliche Begründung darin, dass das Leukoacetylderivat, $C_{28}H_{26}N_6O_4$, beim Erwärmen mit Zink und Essigsäure in den Anhydrokörper, $C_{26}H_{24}N_6O_2$, übergeführt werden konnte.

An dieser Anhydrierung mussten unumgänglich zwei Acetylreste theilgenommen haben, und da dies bei den Acetaniliden nur dann zu geschehen pflegt, wenn neben der Acetanilidgruppe eine Amid- oder Imidgruppe sich in Orthostellung befindet, so würde auch in dem Leukoacetylderivat, $C_{26}H_{28}N_6O_4$, eine ebensolche Configuration anzunehmen sein, d. i. zwei Imidgruppen in Orthostellung zu zwei Acetamidgruppen. Nun ist eine solche Configuration gerade eine unerlässliche Consequenz der früher ausgesprochenen Annahme, wonach das Oxydationsproduct des Paraphenylendiamins, $C_{18}H_{18}N_6$, neben vier Amidgruppen eine Parazophenylengruppe, $:N.N:$, welche bei der Reduction zwei Imidgruppen liefert, besitzt, sodass die Anhydrierung des Leukoacetylderivates, $C_{26}H_{28}N_6O_4$, als Beweis dieser Annahme betrachtet werden könnte. Es wären somit:



Wie ein Blick auf obige Formeln beweist, wäre das Oxydationsproduct des Paraphenylendiamins ein Tetraamidodiphenylparazophenyl, sein Reductionsproduct ein Tetraamidodiphenylparaphenylendiamin. Die Oxydation des Paraphenylendiamins vollzöge sich nach dieser Annahme gemäss der Gleichung:



Mit dieser Annahme befindet sich die Thatsache in völliger Uebereinstimmung, dass der Körper $C_{18}H_{18}N_6$ — wie alle Parazophenylene — durch Säuren zerlegt wird, obwohl — wie meine vorläufigen Versuche andeuten — der Zersetzungsprocess viel complicirter zu sein scheint, wie dies z. B. mit der Barsilovsky'schen Base, die nach den Versuchen von Green ebenfalls zu dieser Klasse von Körpern gehört — der Fall ist.

Weiteren Versuchen möge die Aufklärung dieses Verhaltens vorbehalten bleiben.

Krakau, 10. Februar 1894.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2772.

87. E. Schunck, E. Knecht und L. Marchlewski:
Ueber einen in den Rebenblättern vorkommenden Farbstoff.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 5. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Untersuchungen der grünen Pflanzentheile, die in dem hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit betrieben werden, zeigten, dass dieselben in der Regel neben dem grünen Hauptfarbstoff, dem Chlorophyll, nur noch einen gelben enthalten, dem nach den Untersuchungen von Arnaud ¹⁾ die Natur eines Kohlenwasserstoffes zukommt. Dieser Körper, Carotin, Chrysophyll oder Erythrophyll genannt, ist in Wasser unlöslich, lässt sich also aus Blättern durch Digestion mit Wasser nicht extrahiren. In der einschlägigen Literatur findet man jedoch hin und wieder Angaben, nach denen wässrige Blätterextracte mitunter mehr oder weniger stark gefärbt erhalten werden, Beobachtungen, die auf die Anwesenheit wasserlöslicher Farbstoffe deuteten. Derartige Angaben finden sich bei Filhol ²⁾ und Micheli. Kraus ³⁾ wendete sich ebenfalls dieser Frage zu und fand, dass manche Blätter mit Wasser gekocht gelblich gefärbte Extracte geben, die selten schön gelb erscheinen. Die hierbei angewandten Blätter waren in der Regel ältere, während junge Blätter dem Wasser eine kaum merkliche Färbung verliehen. Dagegen constatirte derselbe Forscher, dass gelb gewordene Herbstblätter reichliche Mengen in Wasser löslicher Farbstoffe enthalten. Die letztere Angabe fanden wir bestätigt; wir fanden beispielsweise, dass abgefallene Rosskastanien- und Buchenblätter sehr stark gefärbte Wasserextracte liefern. Durch eine Privatmittheilung erfahren wir, dass in Persien die herbstlichen Rebenblätter so viel eines gelben Farbstoffes enthalten, dass dieselben dort zum Färben von Zeugen benutzt werden. Wir wandten uns deswegen dem Studium dieses Farbstoffes zu, wobei wir uns z. T. französischer, z. Th. schweizerischer Rebenblätter bedienten, und möchten in aller Kürze über die bis jetzt erhaltenen Resultate berichten, mit der Bitte, uns das Studium dieses interessanten Farbstoffes für einige Zeit überlassen zu wollen.

Der Rebenfarbstoff liegt, wie die meisten pflanzlichen Farbstoffe, in Gestalt eines Glucosides vor. Letsteres kann auf folgende Weise erhalten werden. Der wässrige Decoct der fein zerriebenen und getrockneten Blätter wird mit Bleizucker versetzt. Die gebildete Fällung wird abfiltrirt, gewaschen und in Wasser suspendirt. Durch diese Suspension wird dann ein Schwefelwasserstrom geleitet und so die

¹⁾ Bl. de la Société chimique de Paris 48.

²⁾ Compt. rend. 1860, 5453.

³⁾ Chlorophyllfarbstoffe 1872, 103.

Bleiverbindung des Glucosids zersetzt. Das abgeschiedene Bleisulfid sammt dem durch dasselbe niedergerissenen Glucosid wird abfiltrirt, getrocknet und sodann mit siedendem Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdampfen das Glucosid, durch Schwefel verunreinigt. Letzterer wird durch Schwefelkohlenstoff entfernt, wobei das Glucosid als ein braungelber, undeutlich-krystallinischer Körper zurückbleibt. Dieser in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gekocht, spaltet sich in einen dunkelbraunen, in Wasser schwer löslichen Körper und Zucker. Der abgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt und gewaschen. Im Filtrat kann Glucose durch Fehling'sche Lösung und die Bildung des Osazons (Schmp. 204°) nachgewiesen werden.

Der Farbstoff kann gereinigt werden, indem man seine alkoholische Lösung mit alkoholischem Bleiacetat versetzt, die gebildete dunkel blaugrün gefärbte Fällung abfiltrirt, wäscht, trocknet und mit salzsäurehaltigem Aether zersetzt. Der Aether nimmt Verunreinigungen auf, während der Farbstoff ungelöst zurückbleibt. Er wird in Alkohol gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt. Bis jetzt konnten wir den Farbstoff nicht krystallinisch erhalten. Er stellt ein rothbraunes Pulver dar, löst sich in Alkohol mit braunrother Farbe. In Wasser löst er sich schwer, leichter bei Anwesenheit von organischen Säuren. In Aether ist er sehr schwer löslich. Alkalien lösen ihn mit brauner Farbe auf.

Die wässrige Abkochung des Farbstoffs färbt chromirte Wolle schön braun und echt, mit Zinn gebeizte Wolle wird schön gelb angefärbt, es ist demnach nicht ausgeschlossen, dass der Farbstoff praktisch verwendet werden könnte.

Ob die grünen Rebenblätter den besprochenen Farbstoff ebenfalls enthalten, ob die Menge derselben mit dem Alter der Blätter variirt, ob er schliesslich mit dem Oenolin¹⁾ identisch ist, das sind Fragen, die noch entschieden werden müssen.

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass die Rebenblätter bis 2 pCt. Weinstein enthalten.

Kersall, Manchester.

¹⁾ Glénard, Ann. d. chim. et Phys. 1858, p. 366.

Gautier, Bull. de la Société chimique de Paris 32, 103.

88. A. Herzfelder: Ein Beitrag zur Substitution in der aliphatischen Reihe.

(Eingegangen am 12. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zu einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich bereits darauf hingewiesen, dass die bei der Bromirung nach der V. Meyer'schen Methode aus Hexan, Heptan und Octan entstehenden Körper so nahe gleichviel Procente Brom enthalten, dass die Halogenbestimmung allein kein genügender Beweis für die Constitution derselben ist, und dass die Möglichkeit vorhanden ist, dass man in diesen Fällen stets denselben Körper, vielleicht unter Zerreissung der Kohlenstoffkette erhält.

Um die Frage endgiltig zu beantworten, habe ich Versuche angestellt, um die, diesen Körpern zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe zu regeneriren, welche zu dem gewünschten Ergebnisse geführt haben.

Die Bromide Hexabromhexan, Heptabromheptan und Octobromoctan wurden in der bereits früher¹⁾ beschriebenen Weise dargestellt. Dieselben wurden nun in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, und die kochende Lösung mit der zwei und einhalbfachen Menge Natrium behandelt. Wenn die Masse dickflüssig wurde, wurde stets etwas Alkohol zugesetzt, bis alles Natrium gelöst war. Das Product in Wasser gegossen gab eine nahezu klare Lösung, aus welcher mit Wasserdampf destillirt ein Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemisch resultirte. Durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser und erneuerte Wasserdampfdestillation, endlich durch Trocknen mit Potasche und fractionirte Destillation, wurden die Kohlenwasserstoffe erhalten.

Ungefähr die Hälfte des erhaltenen Oeles siedet richtig bei 71° resp. 100° und 128°. Die entsprechenden Siedepunkte sind nach Beilstein (Handbuch der org. Chemie) 69.4° resp. 98—100° und 125°. Das Auftreten höher siedender Kohlenwasserstoffe war zu erwarten, da ja die Behandlung der Bromide mit Natrium eine Synthese involvirt.

Die Dampfdichte nach dem Luftverdrängungsverfahren im Anilindampf ausgeführt, gab folgende Resultate:

	Hexan	Heptan	Octan
Gewicht	0.0286	0.0347	0.0340
Volumen	8.4	8.1	7.6
Barometerstand	759.5	759.5	759.5
Temperatur	15°	13°	13°
Dichte	2.83	3.35	3.67
Moleculargewicht	81.8	96.8	106.5

¹⁾ Diese Berichte 26, 2437.

Das Moleculargewicht berechnet sich für Hexan zu 86, für Heptan zu 100, für Octan zu 114.

Da manchmal die erhaltenen Oele die Flamme grün färbten, wurden Halogenbestimmungen ausgeführt, welche gewöhnlich einen Bromgehalt unter 1 pCt. ergaben, entsprechend einer Verunreinigung durch circa 2 pCt Monobromid. Nur in einem Falle fand ich 3.92 pCt. Brom, welches durch eine nachträgliche Reduction nicht recht zu entfernen war.

Endlich wurde ein quantitativer Versuch mit Octan angestellt. 8 g Octylalkohol 10 Stunden mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 110° erhitzt, gaben 12 g Monobromid (berechnet 13.5 g). Diese 12 g wurden mit 80 g Brom (acht Molekülen) und 1 g Eisendraht in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit eingeschliffenem Kühler 5 Stdn. am Wasserbade erhitzt, das überschüssige Brom abgedampft, und nach Abzug des gebildeten Bromeisens (FeBr_2) erhielt ich 44 g Octobromoctan (berechnet 46.4 g). Dieser Körper mit 28 g Natrium reducirt und in der beschriebenen Weise gereinigt, gab 5.9 g Oel, wovon 2.7 g bei 128° siedeten (berechnet 6.7 g).

Ich glaube hiermit den Beweis erbracht zu haben, dass auch die höheren Glieder der aliphatischen Reihe sich gegen Brom entsprechend der Victor Meyer'schen Regel verhalten.

Versuche zur Ueberführung dieser Bromide in die entsprechenden mehrwerthigen Alkohole sind noch im Gange.

L. Laboratorium des University College, London.

89. A. Michaelis und G. Schroeter: Ueber das Phosphazobenzolchlorid und dessen Derivate.

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

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Michaelis.)

In einer früheren Mittheilung ist von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit G. Schulze¹⁾ gezeigt worden, dass salzsaures Anilin leicht mit Phosphoroxychlorid reagirt, indem das Anilin-*n*-Oxychlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHPOCl}_2$, entsteht. In ähnlicher Weise reagirt auch Phosphortrichlorid mit salzsaurem Anilin, nur dass man hier bei weitem länger erhitzen muss, bis alles Anilinsalz in Lösung gegangen ist. Aus der erhaltenen klaren Flüssigkeit lässt sich durch Abdestilliren des überschüssigen Phosphortrichlorids im luftverdünnten Raum, wie unten näher angegeben, leicht eine feste, schön krystallisirende Verbindung erhalten, welcher der Analyse nach die Formel

¹⁾ Diese Berichte 26, 2937.

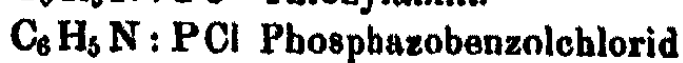
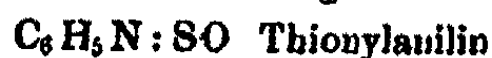
C_6H_5NPCI zukommt. In derselben ist der Rest PCI an Stickstoff gebunden, da die Verbindung durch Wasser in Anilin, phosphorige Säure und Salzsäure zerfällt, so dass ihr aller Wahrscheinlichkeit nach die Constitution $C_6H_5N=PCI$ zukommt. Wir wollen dieselbe wegen ihrer Analogie mit dem Diazobenzolchlorid vorläufig als Phosphazobenzolchlorid bezeichnen. Sie entsteht nach der Gleichung:



und bildet sich ganz analog dem Thionylanilin



Thionylanilin, Phosphazo- und Diazobenzolchlorid gehören danach zu einer Reihe ähnlich zusammengesetzter Verbindungen:



Die primären aromatischen Amine zeigen also die allgemeine Eigenschaft, dass die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe sich leicht durch zweiatomige, anorganische Radicale ersetzen lassen und die Diazoverbindungen erscheinen nicht mehr als einzelne besondere Körperklasse sondern bilden ein Glied in der Kette einer Reihe analog zusammengesetzter Verbindungen, deren Zahl sich gewiss noch erheblich vermehren wird. Die Radicale SO , PCI , NCl (bezw. $N \cdot NO_2$ u. s. w.) werden gewiss nicht die einzigen sein, die in die primären Amine eingeführt werden können.¹⁾ Hier gilt es nur zu suchen und experimentell zu prüfen.

Phosphazobenzolchlorid $C_6H_5N:PCI$.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 70 g völlig reines, staubtrocknes und staubfeines salzsaures Anilin mit 300 bis 350 g Phosphortrichlorid 40 bis 48 Stunden lang am Rückflusskühler, der oben durch ein Chlorcalciumrohr vor Zutritt von Feuchtigkeit geschützt ist. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung verschwindet dann das salzsaure Anilin völlig oder doch fast völlig, indem, falls reines Anilinsalz angewandt war, eine farblose Lösung entsteht. Diese wird rasch durch Glaswolle filtriert und das überschüssige Phosphortrichlorid aus dem Wasserbade (dem zuletzt Kochsalz hinzugesetzt wird) im luftverdünnten Raum, so weit als möglich abdestilliert. Der Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt,

¹⁾ Die Wahrscheinlichkeit, die Reste SO und PCI in die Amine einführen zu können, war allerdings gerade für diese grösser wie für andere Radicale, weil sie sich als Aldehydreste auffassen lassen. Vgl. Ann. d. Chem. 270, 109.

wird mit niedrigsiedendem trocknen Petroleumäther wiederholt abgespült, in wenig heissem trocknen Benzol gelöst und die Lösung rasch in gut verschliessbare Gläser filtrirt. Die Verbindung krystallisirt dann beim Erkalten nach kurzer Zeit in wohlausgebildeten farblosen Prismen. Die Mutterlauge wird mit den petrolätherischen Auszügen vereinigt und aus diesen, die ziemlich viel Phosphortrichlorid enthalten, das sich bei der ersten Destillation niemals vollständig entlässt, durch wiederholtes theilweises Abdestilliren noch viel Phosphazobenzolchlorid erhalten. Die Ausbeute beträgt im Ganzen 35 bis 40 g reines Product, entsprechend etwa 50 pCt. der Theorie. Andere krystallisirte Verbindungen sind bisher aus der Mutterlauge nicht erhalten worden. Da die Ausgangsmaterialien leicht zugängliche Substanzen sind, so steht der Darstellung des Phosphazobenzolchlorides in beliebiger Menge nichts im Wege.

Zur Analyse wird zweckmässig die eben umkrystallisirte Substanz verwandt, welche man ohne sie feuchter Luft auszusetzen, zwischen Fliesspapier abpresst und kurze Zeit im Vacuumexsiccator, der mit Phosphorsäureanhydrid und Paraffinschnitzeln beschickt ist, verweilen lässt.

Analyse: Ber. Procente: C 45.71, H 3.17, N 8.89, P 19.68, Cl 22.55.
Gef. " " 45.70, " 3.34, " 8.88, " 19.28, " 22.51.

Das Phosphazobenzolchlorid (oder Phenylazophosphorchlorid) $C_6H_5N:PCl$ bildet lange in der Flüssigkeit durchsichtige, trocken, weisse Krystalle, die im oben zugeschmolzenen Kapillarrohr bei $136-137^\circ$ zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche sich bei höherem Erhitzen röthlich färbt. Es ist auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillirbar, löst sich im kalten Benzol mässig leicht, in heissem sehr leicht, ebenfalls leicht in Chloroform, schwer in Aether. Das Moleculargewicht der Verbindung hat sich bis jetzt nicht mit Sicherheit ermitteln lassen.

Eine Dampfdichtebestimmung ist wegen der Nichtflüchtigkeit des Chlorides ausgeschlossen und die Gefrierpunktserniedrigung nur unter Anwendung von Benzol bestimmbar, das bei ganzen Klassen von Verbindungen, z. B. bei den Oximen, zu hohe Moleculargewichte ergiebt. Auch hier führte die Methode zu Zahlen, die nahezu der doppelten Moleculargrösse entsprechen (gef. $M = 375$, ber. $M = 315$), während der niedrige Schmelzpunkt, sowie die sonstigen Eigenschaften der Verbindung das einfache Moleculargewicht wahrscheinlicher erscheinen lassen¹⁾. Wir hoffen durch Bestimmung des Moleculargewichtes von Derivaten des Phosphazobenzolchlorides in Eisessiglösung diese Frage bald entscheiden zu können.

¹⁾ Unter der unwahrscheinlichen Annahme der doppelten Moleculargrösse würde die Verbindung einen viergliederigen Ring $C_6H_5N \begin{smallmatrix} PCl \\ PCl \end{smallmatrix} NC_6H_5$ bilden.

An der Luft werden die derben Krystalle des Phosphazobenzolchlorides allmählich, die zerriebenen rasch feucht und zerfließen. Auch mit Wasser übergossen halten sich die Krystalle eine Zeit lang scheinbar unverändert, zersetzen sich dann aber unter Aufwallen und starker Erhitzung. In der Lösung sind salzsaures Anilin und phosphorige Säure enthalten:



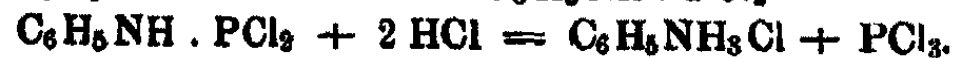
Diese Zersetzung geht schon durch Spuren von Feuchtigkeit in der umgebenden Luft oder den Lösungsmitteln an der Oberfläche der Krystalle vor sich, so dass man beim Wiederauflösen der abgepressten Krystalle in Benzol stets eine kleine Menge darin unlöslicher Substanz beobachtet, welche, wie verschiedentlich festgestellt wurde, aus salzsaurem Anilin besteht. Alkohol wirkt noch energischer auf das Phosphazobenzolchlorid ein; übergiesst man die zerriebenen Krystalle desselben mit absoluten Alkohol, so beobachtet man ein lebhaftes Zischen und Aufsieden des Alkohols. Wird die entstehende Lösung mit Wasser verdünnt, so zeigt die Flüssigkeit eine durch Oeltröpfchen verursachte Trübung und es tritt der charakteristische Geruch des Phosphorigsäureäthylesters auf. Die Oeltröpfchen verschwinden bald wieder durch weitere Zersetzung. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:



In ähnlicher Weise wirkt auch Phenol, so dass man beim Zusatz desselben zu einer Benzollösung des Chlorides bald die Ausscheidung von salzsaurem Anilin beobachtet. Beim Abdestilliren des Benzols hinterbleibt eine hochsiedende Flüssigkeit von den Eigenschaften des Phenylphosphorigsäureesters.



Leitet man in die Benzollösung des Phosphazobenzolchlorides trockne Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, bald aber entsteht ein reichlicher Niederschlag, der aus salzsaurem Anilin besteht. Man kann die Reaction in zwei Phasen verlaufend denken:



Die Reaction zwischen Phosphortrichlorid und salzsaurem Anilin ist also bei überschüssiger Salzsäure umkehrbar. Auch Chlor und Brom wirken leicht auf das Phosphazobenzolchlorid ein, doch haben wir die ziemlich complicirt verlaufende Reaction noch nicht so weit aufgeklärt, um Sicheres darüber mittheilen zu können.

Von den Derivaten des Phosphazobenzolchlorides haben wir zunächst die durch Ersatz des Chloratoms mittelst Resten des Anilins, Piperidins einiger Alkohole und des Phenols entstehenden näher untersucht.

Phosphazobenzolpiperidid, $C_6H_5N:P \cdot NC_5H_{10}$.

Wallach¹⁾ hat gelegentlich seiner Untersuchungen über Fluorbenzol und dessen Homologen gefunden, dass die Diazobenzolpiperidide besonders gut krystallisierende Körper bilden. Wir haben aus diesem Grunde auch die Piperidinverbindung des Phosphazobenzolchlorides darzustellen versucht und in der That gefunden, dass auch diese ein leicht zu erhaltender, gut krystallisirender Körper ist.

Zur Darstellung desselben giesst man eine Benzollösung von 2 Mol. Piperidin in eine ebensolche von 1 Mol. des Chlorides, wobei sich unter Erwärmung sogleich salzsaures Piperidin krystallinisch ausscheidet. Dasselbe wird abfiltrirt und die Benzollösung durch theilweises Abdestilliren concentrirt, worauf beim Erkalten das Piperidid in feinen, strahlig gruppirten Nadeln auskrystallisirt.

Die vollständige Analyse desselben ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 64.08, H 7.28, N 13.59, P 15.04.

Gef. » » 64.54, » 7.47, » 13.04, » 15.04, 14.95.

Das Phosphazobenzolpiperidid $C_6H_5N:P \cdot NC_5H_{10}$ bildet lange, dünne, farblose Nadeln, welche rasch erhitzt bei 202 bis 203°, langsam erhitzt erheblich niedriger zu einer klaren, sogleich wieder krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, schwer in Alkohol. In Wasser und Natronlauge ist es auch beim Kochen unlöslich; von Salzsäure wird es beim Erwärmen unter Zersetzung gelöst. Leider tritt auch beim Lösen in Eisessig oder in Phenol Zersetzung ein, so dass sich das Moleculargewicht nicht unter Anwendung dieser Verbindungen als Lösungsmittel bestimmen lässt. Die Bestimmung des Moleculargewichts in Benzollösung ergab auch hier zu grosse Zahlen (Gef. 450; 430. Ber. für $C_6H_5N:P \cdot NC_5H_{10}$ $M = 206$, für $(C_6H_5)_2N_2P_2(NC_5H_{10})_2$ $M = 412$).

Phosphazobenzolanilid, $C_6H_5N:P \cdot NHC_6H_5$.

Aehnlich wie Piperidin wirkt auch das Anilin auf eine Benzollösung des Chlorides ein. Auch hier scheidet sich unter Erwärmen Anilinchlorhydrat ab und die abfiltrirte Benzollösung hinterlässt beim Verdunsten ein krystallinisches Pulver, welches schwer löslich ist in Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Essigäther. Wie das Piperidid ist es in Wasser und Natronlauge unlöslich und wird von Salzsäure in Anilin und phosphorige Säure zerlegt. Es lässt sich nicht so leicht umkrystallisiren wie das Piperidid und deshalb schwerer analysenrein erhalten, so dass wir die obige Formel noch nicht mit genauen analytischen Zahlen belegen

¹⁾ Ann. d. Chem. 235, 233, vgl. auch Baeyer und Jäger, diese Berichte 8, 393.

können. Die Verbindung ist isomer mit dem von Michaelis und Oster¹⁾ erhaltenen Phosphenylphenylhydrazon $C_6H_5P:N.NHC_6H_5$, das durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Phenylhydrazin entsteht und merkwürdiger Weise fast denselben Schmelzpunkt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt. In seinem chemischen Verhalten gleicht es dem Phosphazobenzolanilid ebenfalls, indem es gegen Alkalien beständiger ist als gegen Säuren; die Spaltungstücke beider Verbindungen sind aber natürlich ganz verschieden: das Phosphenylphenylhydrazon zerfällt mit Säuren seiner Entstehung nach in phosphenylige Säure und (1 Mol.) Phenylhydrazinsalz, das Phosphazobenzolanilid in phosphorige Säure und 2 Mol. Anilinsalz. Es entsprechen somit dem Diazoamidobenzol zwei isomere Phosphorverbindungen:

$C_6H_5N:N.NHC_6H_5$, Diazoamidobenzol.

$C_6H_5P:N.NHC_6H_5$, Phosphenylphenylhydrazon.

$C_6H_5N:P.NHC_6H_5$, Phosphazobenzolanilid.

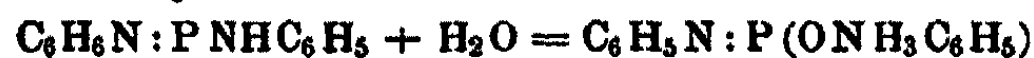
Erwärmt man das Phosphazobenzolanilid mit Anilin, in dem es sich leicht löst, und versetzt mit Aether, so fällt ein weisses krystallinisches Pulver aus, das in Alkohol leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Wasser in glänzenden Blättchen gefällt wird. Diese ergaben bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel $C_6H_5N:P.NHC_6H_5 + H_2O$ führten:

Analyse: Ber. C 62.07, H 5.60, N 12.06, P 18.37.

Gef. « 62.53, « 6.03, « 11.23, « 13.46.

Die Verbindung schmilzt bei 152—153° und krystallisirt aus verdünntem Alkohol leicht in glänzenden Blättchen. In Wasser ist dieselbe unlöslich und wird durch Natronlauge bei gelindem Erwärmen leicht unter Abscheidung von Anilin zersetzt.

Die Constitution dieser Verbindung ist noch zweifelhaft, jedenfalls ist das von Jackson und Menke²⁾ beschriebene Phosphorigsäuredianilid $(C_6H_5NH)_2PHO$ mit unserer Verbindung nur isomer, nicht identisch. Vielleicht stellt sie das Anilinsalz des freien Phosphazobenzols $C_6H_5N:POH$ dar:



Phosphazobenzolphenolester, $C_6H_5N:P(OC_6H_5)$

Während freies Phenol das Phosphazobenzolchlorid unter Bildung von salzsaurem Anilin und Phosphorigsäurephenylester zersetzt, setzt sich Phenolnatrium mit dem Chlorid leicht unter Bildung des Phosphazobenzolphenolesters um. Die Reaction vollzieht sich schon in der Kälte, wenn man das Natriumphenolat mit der Benzollösung des Chlorides schüttelt. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man zuletzt noch etwas, filtrirt die Lösung vom ausgeschiedenen Chlor-

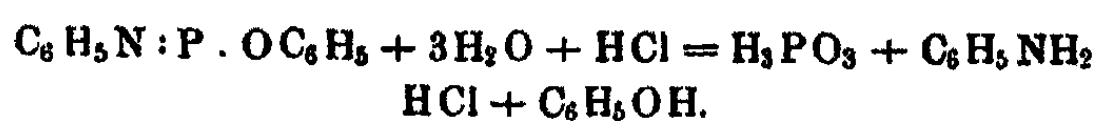
¹⁾ Americ. chem. Journ. 6, 89.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 129.

natrium ab und wäscht einige Male mit heissem Benzol nach, da der gebildete Phosphazobenzolphenolester in kaltem Benzol schwer löslich und daher z. Th. neben dem Kochsalz im Niederschlage enthalten ist. Das nach dem theilweisen Verdunsten der Benzollösung abgeschiedene Pulver bringt man durch Erhitzen wieder in Lösung, es krystallisirt dann der Phenolester in kleinen, farblosen, glänzenden Prismen aus.

Analyse: Ber. Procente: C 66.97, H 4.65, N 6.51, P 14.42
Gef. » » 66.72 66.74, » 4.80 4.78, » 6.24, » 14.56.

Der Phosphazobenzolphenolester, $C_6H_5N:P \cdot OC_6H_5$, schmilzt bei $189-190^\circ$ und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, leichter löslich in heissem Benzol, unlöslich in Wasser. Von Natronlauge und von verdünnter Salzsäure wird der Ester nicht angegriffen, während er von conc. Salzsäure leicht in Phenol, salzsaures Anilin und phosphorige Säure übergeführt wird:



1.13 g Substanz wurden mit Salzsäure gelöst, das Phenol mit Aether ausgeschüttelt und in Tribromphenol übergeführt; statt 0.173 g wurden so 0.170 g Tribromphenol erhalten. Die wässrige salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht und das Anilin ausgeäthert; dasselbe liess sich leicht durch sein Sulfat und die Chlorkalkreaction identificiren. Die wässrige alkalische Lösung endlich gab nach dem Ansäuern mit Sublimatlösung einen reichlichen Niederschlag, so dass also in ihr die phosphorige Säure enthalten war.

Phosphazobenzoläthyl- und benzylester,
 $C_6H_5N:POC_2H_5$ und $C_6H_5N:POC_7H_7$.

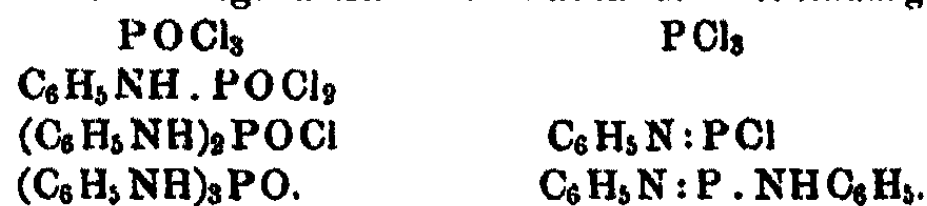
Diese Ester werden in derselben Weise wie der Phenolester durch Behandeln von (trocknem) Natriumäthylat oder -benzylat mit der Benzollösung des Chlorids erhalten. Der Äthylester $C_6H_5N:P(OC_2H_5)_2$ ist so dickflüssig, dass er in der Kälte kaum fliesst, und besitzt einen durchdringenden, an Phosphorigsäureäthylester erinnernden Geruch. Lässt man den Benzylester $C_6H_5N:POC_7H_7$ in feuchtem Aether gelöst längere Zeit stehen, so scheidet sich aus der Lösung allmählich ein krystallinisches Pulver aus, das sich in einem Gemisch von Benzol und Aether in der Wärme löst und aus diesem in compacten Krystallen erhalten werden kann. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_5N:POC_7H_7 + 2H_2O$.

Analyse: Ber. C 58.87, H 6.04, P 11.70.
» Gef. » 58.47, » 6.10, » 11.75.

Die Verbindung schmilzt bei 105° und ist in Wasser sehr leicht mit saurer Reaction löslich. Die Constitution derselben ist noch nicht ermittelt.

Ueber weitere Derivate des Phosphazobenzolchlorides hoffen wir in Kürze berichten zu können.

Es ist oben angeführt worden, dass das Phosphoroxychlorid mit salzsaurem Anilin die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{POCl}_2$ bilde. Wir wollen hier noch mittheilen, dass nach den weiteren Untersuchungen von Michaelis und Schulze bei Anwendung eines Ueberschusses von salzsaurem Anilin auch das secundäre Oxychlorphosphin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{POCl}$ als sehr beständige, aus Alkohol unverändert krystallisirende Verbindung erhalten werden kann. Durch Einwirkung von freiem Anilin auf Phosphoroxychlorid endlich entsteht das schon früher beschriebene Anilid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_3\text{PO}$. Es lassen sich also im Phosphoroxychlorid alle drei Chloratome nach einander durch den Anilinrest NHC_6H_5 gleichwerthig ersetzen, während dies im Phosphortrichlorid nicht möglich ist. Wir haben die Verbindungen



Danach sind die drei Chloratome des Phosphoroxychlorids in symmetrischer Stellung, während im Phosphortrichlorid zwei Chloratome sich anders verhalten wie das dritte. Es ist diese Thatsache für die Vertheilung der Valenzen des Phosphoratoms im Raume im Sinne der Stereochemie von Interesse, doch scheint es uns zweckmässig zu sein, die Ansichten, die wir uns hierüber gebildet haben, erst zu entwickeln, wenn die Moleculargrösse des Phosphazobenzolchlorides sicher festgestellt ist.

Rostock, 18. Februar 1894.

90. E. Salkowski: Ueber die Kohlehydrate der Hefe.¹⁾

[Aus dem chem. Labor. des Patholog. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Vor einigen Jahren habe ich beobachtet²⁾, dass amyllumfreie bzw. äusserst amyllumarme Presshefe, 66—69 Stunden mit Chloroformwasser bei 40° digerirt, in Folge von fermentativen Vorgängen,

¹⁾ Einige Angaben über diesen Gegenstand habe ich bereits beiläufig in einem Vortrag in der Physiolog. Gesellschaft hierselbst am 5. April 1890 gemacht.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 13, S. 506.

welche sich in diesen Mischungen abspielen, eine Reihe von Umsetzungsproducten liefert, u. A. gährungsfähigen Zucker in der Quantität von ca. 7 pCt. des Trockengewichts der Hefe. Die Frage, welcher Bestandtheil der Hefe die Quelle des Zuckers sei, liess sich sehr leicht dahin entscheiden, dass der Zucker, wie zu erwarten war, aus den präformirten Kohlehydraten der Hefezellen stamme, dagegen kam ich bald zu der Ueberzeugung, dass zu einer genaueren Einsicht in den Vorgang der Zuckerbildung unsere bisherigen Kenntnisse über die Kohlehydrate der Hefe nicht ausreichen. Ich war daher genöthigt, die Untersuchung über diesen Gegenstand selbst aufzunehmen, und erlaube mir, in Folgendem die dabei erhaltenen Resultate in Kürze mitzuthellen.

Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildete die Beobachtung, dass die wässrigen Abkochungen von Presshefe zwar keinen Kupferoxyd reducirenden Zucker enthalten, aber Kohlehydrate, welche durch Säuren sehr leicht in Zucker übergeführt werden können. Gleichzeitig zeigten diese Auszüge die dem thierischen Glycogen zukommende Jodreaction, welche in ähnlicher Weise bekanntlich auch manchen Dextrinen eigen ist. Bei der Prüfung der Auszüge auf Zucker war es mir nun aufgefallen, dass die Fehling'sche Lösung in denselben eine bläulich-weiße Trübung bezw. Niederschlag gab. Aus diesem Niederschlag lässt sich leicht ein verhältnissmässig gut charakterisirtes Gummi rein darstellen. Dieses gab nun aber keine Jodreaction. Danach war es klar, dass der wässrige Auszug noch ein zweites Kohlehydrat enthielt, welches sich in der That in dem Filtrat von der Gummikupferverbindung nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff u. s. w. durch Jodreaction und Zuckerbildung nachweisen lässt.

Zur Darstellung des Gummis ging ich anfangs von den bei 2 bis $2\frac{1}{2}$ Atmosphären Ueberdruck hergestellten wässrigen Auszügen aus. Dabei zeigte sich, dass auch vielfach wiederholte Abkochungen immer wieder aufs Neue Gummi lieferten. Es lag nun die Möglichkeit vor, dass das Gummi, wie es Naegeli¹⁾ von seinem »Pilzschleim« aus Hefe — augenscheinlich einem verschiedene Körper, u. A. auch Gummi, enthaltenden Gemisch — annimmt, sich allmählich aus der Cellulose der Hefe bildet. Es war aber auch ebenso gut möglich, dass das Gummi aus den beim Kochen mit Wasser unter Druck zum grossen Theil intact bleibenden Hefezellen nur sehr schwer extrahirt wird. Ich prüfte die letztere Voraussetzung, indem ich die Hefe mit Kalilauge kochte: während die erhaltene Lösung reichlich Gummi enthielt, war aus dem zum grossen Theil aus Cellulose bestehenden Rückstand auf keine Weise mehr Gummi zu extrahiren. Der er-

¹⁾ Ann. d. Chem. 198, S. 324.

wähnte Rückstand lieferte dagegen bei anhaltendem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler oder unter Druck das zweite, durch die Jodreaction charakterisirte lösliche Kohlehydrat.

Damit waren die Wege zur Darstellung der Kohlehydrate der Hefe gegeben.

I. Das Hefegummi.

Darstellung: 500 g möglichst amyllumfreie Presshefe¹⁾ werden mit 5 L Wasser, in welchem vorher 150 g Kalihydrat gelöst sind, unter gutem Umrühren zum beginnenden Sieden erhitzt und etwa eine halbe Stunde in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit sammt dem Niederschlag in einen Cylinder gebracht und bis zum nächsten Tage stehen gelassen, dann die Lösung soweit als thunlich vom Niederschlag abgehebert und, wenn es nöthig sein sollte, filtrirt. Zweckmässig übergiesst man den Niederschlag noch einmal mit etwas Wasser und hebert auch dieses ab. Die vereinigten alkalischen Lösungen versetzt man unter gutem Umrühren mit 750 cem Fehling'scher Kupferlösung²⁾ und erhitzt die anfangs violette Lösung (Biuret-Reaction durch das in der Lösung vorhandene Pepton) in einer Schale auf dem Wasserbad, ohne sie irgendwie umzurühren. Sehr bald scheidet sich die Gummi-Kupferverbindung als zäher, bläulich-weisser Klumpen, häufig in Ringform, aus. Sobald dieses geschehen, nimmt man den Klumpen aus der Flüssigkeit heraus — setzt man die Erhitzung weiter fort, so nimmt die Consistenz desselben bedeutend zu, für die weitere Bearbeitung ist dieses nicht zweckmässig — spült ihn in einer Schale einige Mal mit Wasser ab, knetet ihn noch etwas mit Wasser durch, verreibt dann in der Reibschale unter allmählichem Anstropfen von wenig Salzsäure. Die erhaltene trübe Lösung, welche keine blauen Partikelchen mehr enthalten darf, wird ohne zu filtriren mit dem 3—4fachen Volumen 90proc. Alkohol versetzt, der Alkohol von dem ausgefallten Gummi, sobald dieses angeht, abgegossen. Das Gummi in demselben Becherglas nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, dann mit Alkohol absolut. und Aether entwässert bezw. entfettet.

Zur Reinigung löst man das Gummi in dem Verhältniss von 1:25 in Wasser, filtrirt. Die Filtration erfolgt sehr schnell und liefert ein leicht gelblich gefärbtes, völlig klares Filtrat, welches wohl stets eine minimale Spur Kupfer enthält. Dasselbe wird mit einem oder einigen Tropfen Salzsäure versetzt, dann in mindestens das

¹⁾ Dieselbe hat im Mittel ca. 29 pCt. Trockensubstanz. — Geht man von frischer Bierhefe aus, so ist in einer Probe der Wassergehalt zu bestimmen und die Verhältnisse entsprechend zu modificiren, kleine Abweichungen sind natürlich ohne Belang.

²⁾ Die Lösung braucht natürlich nur ungefähr zu sein.

7fache Volumen Alkohol absolut. unter starkem Umrühren in dünnem Strahl eingegossen, der Niederschlag, sobald er sich abgesetzt hat, abfiltrirt und zuerst mit gewöhnlichem Alkohol, dann mit Alkohol absolut., dann mit Aether gewaschen. Zweckmässig lässt man das Gummi noch einige Zeit in einem verschlossenen Gefäss unter Aether stehen und filtrirt schliesslich ab. Den anhängenden Aether kann man durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure oder, was vielleicht vorzuziehen ist, durch schnelles Verreiben in einer glasirten Reibschale entfernen¹⁾.

Eigenschaften. So dargestellt bildet das Gummi ein weisses, staubiges, äusserst feines, aschefreies oder so gut wie völlig aschefreies Pulver, welches sich reichlich und beim Erwärmen mit grosser Leichtigkeit und klar in Wasser löst. Es ist nicht merklich hygroskopisch, zeigt diese Eigenschaft dagegen in hohem Grade, wenn es noch ätherfeucht ist. Schüttet man z. B. das noch ätherfeuchte Präparat vom Filter ab und lässt das Filter dann an der Luft liegen, so wandelt sich das am Filter noch hängende Gummi in glasige harte Massen um.

Die Zusammensetzung des bei 110° getrockneten Präparates — Gewichtsconstanz tritt sehr schnell ein — ist $C_{12}H_{22}O_{11}$; gefunden 42.12 pCt. C, 6.48 pCt. H. Die Formel erfordert 42.10 pCt. C und 6.43 pCt. H. Dieselbe Zusammensetzung fand O. Loew für seinen »Pilzschleim« aus Hefe²⁾.

Die bei einem Gehalt von mehreren Procent durchaus dünnflüssige, klare und leicht filtrirbare Lösung zeigt in concentrirtem Zustand ein äusserst starkes Klebevermögen und hinterlässt beim Eindampfen eine hellgelbe, schwach durchsichtige, vollständig dem Gummi arabicum gleichende Masse, welche auch nach starkem Erhitzen (bis 130°) vollständig und leicht in Wasser löslich ist.

Die Lösung ist stark rechtsdrehend. Nach einer vorläufigen, an einer 1.823proc. Lösung mit Hülfe eines Laurent'schen Halbschattenapparates bei Natriumlicht ausgeführten Bestimmung beträgt $\alpha_D = 90.1^\circ$, O. Loew fand $+78^\circ$.

Verhalten der 1–2procentigen Gummilösung zu Fällungsreagentien. — Neutrales Bleiacetat: Nichts. — Basisches Bleiacetat: Nichts. — Basisches Bleiacetat + Ammoniak: dicke Gallerte. — Eisenchlorid: Nichts. — Eisenchlorid und Ammoniak: gallertartiger Niederschlag. — Barytwasser: Trübung, dann zäher, klebriger Niederschlag. — Tannin: Nichts. — Fehling'sche Lösung: zäher, sich zusammenballender Niederschlag. — Kupfersulfat und Natron: dicker bläulicher Niederschlag. Besonders bemerkenswerth ist folgendes Verhalten: versetzt

¹⁾ In manchen Fällen wurde das Gummi nochmals an Kupfer gebunden, doch scheint dieses nicht erforderlich zu sein.

²⁾ Ann. d. Chem. 193, 342.

man die Gummilösung mit ammoniakalischer Kupferlösung (Kupfersulfat + Ammoniak), so bleibt sie vollkommen klar, fügt man jetzt etwas Natronlauge oder Kalilauge hinzu, so entsteht sofort ein dicker klumpiger Niederschlag. Dasselbe geschieht natürlich, wenn man die Gummilösung vorher mit Alkali versetzt hat. Hieraus ist mit Wahrscheinlichkeit zu schliessen, dass die Gummikupferverbindung alkali-haltig ist. Die Entscheidung durch die Untersuchung des Niederschlages wird zunächst dadurch vereitelt, dass der Niederschlag beim Auswaschen, noch ehe das Waschwasser schwefelsäurefrei ist, zerfliesst und sich auflöst: die filtrirte Lösung wird durch Natronzusatz gefällt. Die Lösung von 1:1000 wird noch unmittelbar durch alkalische Kupferlösung gefällt. Die Lösung von 1:5000 trübt sich damit beim Erwärmen; enthält die Gummilösung Natron oder Kali, so scheidet sich auch noch bei dieser Verdünnung die Gummikupferverbindung in Flocken aus. — Aehnlich sind die Reactionsgrenzen für Bleiessig und Ammoniak.

So grosse Aehnlichkeit das Hefegummi mit Gummi arabicum hat, so ist es doch leicht davon zu unterscheiden: 1) Eine 1procentige Lösung des Hefegummi giebt, wie erwähnt, mit Fehling'scher Lösung sofort einen dicken Niederschlag, Gummi arabicum¹⁾ in gleicher Concentration nicht, sondern erst nach Zusatz von Natronlauge. 2) Wie ich in gemeinschaftlich mit Dr. C. Schwiening angestellten, demnächst zu publicirenden Versuchen beobachtet habe, werden viele Kohlehydrate, darunter auch Gummi arabicum, durch Phosphorwolframsäure unter gewissen Bedingungen gefällt, resp. getrübt. Versetzt man eine 1procentige Lösung von Gummi arabicum mit dem gleichen Volumen Salzsäure von 1.12 spec. Gew., dann mit 5procentiger Lösung von Phosphorwolframsäure, so trübt sich die Lösung stark (Ueberschuss bewirkt wieder Klärung), Hefegummilösungen bleiben unter allen Umständen klar.

Beim Erhitzen mit Säure geht das Hefegummi in einen reducirenden, gährungsfähigen, schwach rechts drehenden Zucker über. Die Umwandlung erfolgt durch stärkere Säuren sehr leicht und vollständig: kocht man z. B. im Reagensglas ein Gemisch gleicher Volumina Salzsäure von 1.12 spec. Gew. und 2procentiger Gummilösung 1 Minute lang oder versetzt man die 2procentige Gummilösung mit dem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure und lässt, ohne weiter zu erhitzen, erkalten, so ist in den Lösungen kein Gummi mehr nachweisbar, sondern nur Zucker. Die Ueberführung irgend grösserer Mengen Gummi in Zucker durch 5procentige Schwefelsäure erfordert dagegen mehrstündiges Kochen. Die nähere Untersuchung des Zuckers steht noch aus.

¹⁾ Wenigstens das mir zur Verfügung stehende Präparat.

Ich bemerke noch, dass sich das Gummi aus frischer obergähriger Hefe und Presshefe ganz gleich verhält, sowie ferner, dass die Tollens'sche Reaction mit Phloroglucin und Salzsäure sowohl bei dem Gummi, als auch bei der aus diesem dargestellten Zuckerlösung gänzlich negativ ausfällt, beide somit frei sind von Kohlenhydraten der Pentose-Reihe.

Der Gehalt der Hefe an Gummi beträgt nach möglichst genau quantitativ ausgeführten Versuchen, bei welchen die Gummilösung sammt der suspendirten Hefe auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, dann ein aliquoter Theil des Filtrats zur Darstellung des Gummis verwandt wurde, im Durchschnitt fast genau 2 pCt. (bei 110° getrocknet) = 6.9 pCt. des Trockenrückstandes, wenn man für die Presshefe 29 pCt. Trockenrückstand zu Grunde legt.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass die Fällung mit Fehling'scher Lösung sich auch sehr gut zur Isolirung des der Xylose zu Grunde liegenden Xylosans, vermuthlich auch anderer Pentosane eignet; so lässt sich aus den alkalischen Auszügen von Stroh das bisher noch nicht rein dargestellte Xylosan leicht darstellen.

91. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber die Jodoniumbasen.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Vor Kurzem beschrieben wir eine in Wasser lösliche, stark alkalisch reagirende Base, welcher wir auf Grund der Zusammensetzung ihrer Salze sowie ihres chemischen Verhaltens die Formel $\text{HO} \cdot \text{J} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \text{J}$ ertheilten und welche als ein Substitutionsproduct der hypothetischen Base $\text{HO} \cdot \text{JH}_2$ aufzufassen ist. Es war von Interesse, zunächst den einfachsten aromatischen Vertreter dieser neuen Klasse von Basen kennen zu lernen, welcher durch die Formel $\text{HO} \cdot \text{J}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ auszudrücken ist.

Die Darstellung dieser interessanten Base und ihrer Salze, zumal des Jodides, $\text{J} \cdot \text{J}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, (welches letztere als ein Polymeres des Jodbenzols besonderes Interesse erregt), ist uns gelungen. Der Weg, auf welchem wir zur Erreichung unseres Zieles gelangten, ist ein so eigenthümlicher, dass wir denselben kurz mittheilen wollen.

Durch Entjodung der jodreicheren, sehr leicht darstellbaren Base die gesuchte Verbindung zu erhalten, ist uns bisher nicht gelungen. Dagegen begegnete uns das neue, prächtig krystallisirende Jodid beim Arbeiten mit Jodoso- und Jodoverbindungen sehr häufig,

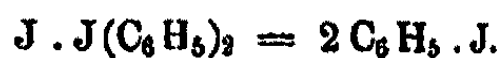
aber immer in so kleinen Mengen, dass zunächst an eine Aufklärung seiner Entstehungsweise nicht zu denken war.

Wir erhielten es zuerst bei den Versuchen, die Base $\text{HO} \cdot \text{J} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ darzustellen. Da Jodbenzol sich nicht mit Jodmethyl verbindet, so versuchten wir es mit Jodosobenzol, in der Hoffnung, dass ähnlich wie bei der Bildung der *p*-jodirten Base (diese Berichte 27, 427) Abspaltung eines Sauerstoffatoms stattfinden werde. In der That wirkt Jodmethyl sehr energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Jodosobenzol ein, unter massenhafter Abscheidung von Jod, Bildung einer Substanz, welche mit schwefliger Säure Jod abscheidet, vermuthlich Jodsäure, und anderen Producten, die noch nicht näher untersucht sind. Als wir die Masse mit feuchtem Silberoxyd verrieben und filtrirten, erhielten wir eine klare Lösung, welche mit Jodkalium einen krystallinischen Niederschlag des neuen Jodides ergab. Die Menge desselben war nur gering. Wir verrieben nun direct Jodosobenzol mit feuchtem Silberoxyd, filtrirten, und gewannen ein Filtrat, welches mit Jodkalium die gleiche Fällung, ebenfalls in ganz geringer Menge, gab. Demnach war bei unserer ersten Operation die Anwesenheit des Jodmethyls unwesentlich gewesen. Bald zeigte sich aber, dass nicht jedes Präparat von Jodosobenzol die Fällung giebt und wir fanden dann, dass Präparate, die frisch dargestellt waren, keine oder fast keine Fällung gaben, während ein Präparat, das vor ungefähr 2 Monaten bereitet worden war, diese reichlicher gab. Wir constatirten darauf, dass auch frisches Jodosobenzol die Fähigkeit, jene Fällung zu erzeugen, erlangt, wenn man es einige Tage lang, flach ausgebreitet, dem Tageslichte aussetzt, aber in noch weit höherem Maasse, wenn man es 15 Stunden lang auf 60° erwärmt. Erhitzt man höher, so nimmt die Fällbarkeit wieder sehr stark ab.

Jodobenzol giebt die Fällung ebenfalls, aber in äusserst geringer Menge.

Das auf 60° erhitzte Präparat lieferte eine Ausbeute von mehr als 50 pCt. seines Gewichtes an der neuen Verbindung.

Wir waren nun in der Lage, die Substanz, welche aus kochendem Alkohol gut krystallisirt, zu reinigen und zu analysiren und so die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{J})_n$ festzustellen, sowie zu constatiren, dass der Körper bei der trockenen Destillation nahezu quantitativ in Monojodbenzol zerfällt. Nach den bei der jodreicheren Verbindung gemachten Erfahrungen ¹⁾ konnten wir kaum mehr zweifeln, dass die Constitution und Zersetzung der neuen Substanz durch die Formel auszudrücken sei:



¹⁾ Diese Berichte 27, 429.

Wie ist diese merkwürdige Substanz entstanden?

Der nächstliegende Gedanke war, dass sie aus dem erhitzten Jodosobenzol durch Abgabe von Sauerstoff nach der Gleichung gebildet worden sei:



Dann aber musste das neue Jodid schon fertig gebildet in der erhitzten Masse vorhanden sein, und die Behandlung mit Silberoxyd hätte nur bezweckt, die freie Base aus ihrem Jodhydrate abzuscheiden. Dies ist indessen nicht der Fall. Die erhitzte Masse enthält noch keine Spur des neuen Jodides, wie leicht zu beweisen war, indem man dieselbe mit schwefliger Säure behandelt, wodurch Jodosobenzol und Jodobenzol in (in Aether lösliches) Jodbenzol übergehen. Nach dem Ausschütteln der Masse mit Aether blieb kein Niederschlag des neuen (in Aether unlöslichen) Jodides zurück.

Die neue Base wurde also erst durch Behandlung des erhitzten Jodosobenzols mit Silberoxyd, durch eine Art Verseifungsprocess, gebildet und dies legte den Gedanken nahe, dass das Silberoxyd auch durch Kali- oder Natronlauge ersetzt werden könne. In der That, als wir das auf 60° erwärmte Jodosobenzol mit Alkali behandelten, bekamen wir eine Lösung, welche ebenfalls das neue Jodid gab, wenn auch erheblich weniger reichlich, als bei der Behandlung mit Silberoxyd. In der alkalischen Lösung liessen sich reichliche Mengen von Jodsäure nachweisen.

Nun endlich war der Schlüssel zum Verständnisse der Reaction in unserer Hand. Jodosobenzol geht bekanntlich beim Erhitzen auf 95° rasch, bei schwächerem Erhitzen oder längerem Liegen am Lichte sehr langsam in Jodobenzol über.

Die auf 60° erhitzte Masse musste also eine Mischung von Jodoso- und Jodobenzol enthalten, welche mit Silberoxyd überraschender Weise nach folgender Gleichung reagierte:



Damit war eine bequeme Darstellungsweise des Jodides gegeben:

Eine innige Mischung äquivalenter Mengen von Jodosobenzol und Jodobenzol wird mit feuchtem Silberoxyd drei bis vier Stunden lang auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt und filtrirt. Das Filtrat giebt nun mit Jodkalium einen reichlichen Niederschlag des neuen Jodides, dessen Menge 82 pCt. der angewandten Mischung, d. i. 93 pCt. der Theorie, beträgt.

Die bei der Reaction gebildete Jodsäure findet sich zum Theil an Silber gebunden im Rückstande, zum anderen Theile aber als Salz der neuen Base in der Lösung, da das gebildete jodsaure Silber durch die stark alkalische Base theilweise zersetzt wird, unter Rück-

bildung von Silberoxyd und Bildung des Jodats der Base. Die Lösung giebt daher schon beim Versetzen mit schwefliger Säure einen erheblichen Niederschlag des neuen Jodides, indem das Jodat zum Jodid reducirt wird. Der Rest wird durch Jodkalium ausgefällt. Als Silbersalz gewogen, wurden ca. 85 pCt. der theoretischen Jodsäuremenge erhalten.

Das Silberoxyd kann auch durch Bleioxyd ersetzt werden, doch ist die Ausbeute alsdann viel geringer.

Die Anwendung von Kali- oder Natronlauge ist deswegen unzweckmässig, weil Jodoso- und Jodobenzol durch diese zum Theil in anderer Richtung zersetzt werden. Beim mehrstündigen Schütteln der reinen Verbindungen — jede für sich allein — mit Alkali gehen sie in Lösung, und diese giebt dann beim Ansäuern Fällungen, welche wir später zu untersuchen gedenken.

Begreiflicher Weise findet sich die neue Base auch in kleiner Menge bei der Darstellung des Jodosobenzols ¹⁾ in dem alkalischen Filtrat und kann aus diesem mit Jodkalium gefällt werden. Beispielsweise wurden bei der Verarbeitung von 35 g Benzoljodidchlorid zu Jodosobenzol aus dem alkalischen Filtrat 2.5 g des Jodids, $C_{12}H_{10}J_2$, erhalten. Uebrigens scheiden die alkalischen Laugen der Jodosobenzolbereitung schon beim längeren Stehen weisse Krystalle ab, welche nichts anderes sind, als das unten beschriebene Chlorhydrat der neuen Base.

Was die Benennung der neuen Verbindungen anbelangt, so sei Folgendes bemerkt: Das neue Jodid steht zum Jodobenzol in demselben Verhältnisse, wie Trimethylsulfoniumjodid zum Schwefelmethyl, wie Tetramethylammoniumjodid zum Trimethylamin.

$N(CH_3)_3$	$HO \cdot N(CH_3)_4$
Trimethylamin	Tetramethylammoniumhydroxyd
$S(CH_3)_2$	$HO \cdot S(CH_3)_3$
Schwefelmethyl	Trimethylsulfoniumhydroxyd ²⁾
$J \cdot C_6H_5$	$HO \cdot J(C_6H_5)_2$
Jodobenzol	Diphenyljodoniumhydroxyd

¹⁾ Hier sei auch erwähnt, dass die Darstellung des Jodosobenzols durch Anwendung einer Schüttelmaschine bedeutend erleichtert und beschleunigt wird. 35 g Jodidchlorid, die mit Natronlauge bei öfterem Umrühren und Zerdrücken im Mörser $\frac{1}{2}$ —1 Tag zur vollständigen Umsetzung benöthigen, waren bei Anwendung einer Schüttelmaschine in 1 Stunde vollkommen umgewandelt. Es ist selbstverständlich, dass das Jodidchlorid durch Verreiben mit Natronlauge erst in innige Berührung mit dieser gebracht werden muss.

²⁾ Es scheint angemessen, alle den Ammoniumbasen analogen Verbindungen durch die Endung »onium« auszudrücken und die wenig zweckmässige Bezeichnung »Sulfbasen« in »Sulfoniumbasen« umzuändern.

Wir benennen daher die hypothetische Muttersubstanz der ganzen Reihe, die Verbindung $\text{HO} \cdot \text{JH}_2$ Jodoniumhydroxyd (entsprechend dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd $\text{HO} \cdot \text{NH}_4$) und bezeichnen das neue Jodid und Hydroxyd als:



Die Spaltung in Jodbenzol verläuft völlig analog derjenigen des Tetramethylammoniumjodides



Während aber beim Stickstoff die Dissociationsproducte sich beim Erkalten wieder vereinigen, ist solches im vorliegenden Falle natürlich gänzlich ausgeschlossen. Offenbar befinden sich in den Jodoniumverbindungen die Atome in einem Zustande starker Spannung, wie denn auch die Zersetzung des Jodids in Jodbenzol mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verbunden ist.

Alle thatsächlichen und theoretischen Beziehungen des neuen Gebietes sind damit völlig aufgeklärt. Erstaunlich bleibt nur noch die Thatsache, dass:

1. das Jod sich als ein eminent basenbildendes Element erweist;
2. dass eine Verbindung, welche nur aus Hydroxyl und den, sonst negativ wirkenden, Radicalen Jod und Phenyl besteht, die Eigenschaften einer alkalischen Base besitzt;
3. dass das Phenyl, welches beim Stickstoff und Schwefel an der Bildung der »Ammonium«- und »Sulfonium«-Basen nicht theilnimmt, vorzugeweise befähigt erscheint, Jodoniambasen zu erzeugen;
4. dass die neuen Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit den Abkömmlingen gewisser schwerer Metalle, zumal des Thalliums, zeigen, wie am Schlusse dieser Abhandlung besonders nachgewiesen wird.

Die Darstellung

des Diphenyljodoniumjodids $\text{J} \cdot \text{J} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ ist oben schon angedeutet worden. Eine Mischung von Jodosobenzol und Jodobenzol in äquivalenten Mengen wird mit Wasser innig vermengt, mit Silberoxyd auf der Schüttelmaschine 3—4 Stdn. geschüttelt und filtrirt. Da das Filtrat neben freier Base auch deren Jodat enthält, so reducirt man dieses durch schweflige Säure zum Jodid und fällt dann mit Jodkalium das Jodid vollständig aus. Das innige Vermengen der in Wechselwirkung tretenden Substanzen auf der Schüttelmaschine ist von wesentlichem Einfluss

auf die Grösse der Ausbeute. Erhält man bei andauerndem Verreiben der Substanzen nur 40—60 pCt. Ausbeute, so steigert sich diese bei Anwendung einer Schüttelmaschine bis zu 93 pCt. der Theorie.

Eigenschaften des Jodids.

Der durch Jodkalium aus der Basenlösung erhaltene weisse Niederschlag des Jodids ist vollkommen krystallinisch und krystallisirt aus Alkohol, in dem er selbst in der Hitze recht schwer löslich ist, beim Erkalten in langen, wenig gelbstichigen Nadeln, die bei 175—176° unter Bildung von Monojodbenzol schmelzen, und welche sich am Lichte intensiv gelb färben. Die Analyse dieser Krystalle ergab:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}J_2$.

Procente: J 62.25, C 35.30, H 2.45.

Gef. » » 61.99, » 35.44, » 2.41.

Die Wasserstoffbestimmung wurde auch hier nach der Methode von V. Meyer und Treadwell ausgeführt¹⁾.

Das Jodid lässt sich auch aus Methylalkohol und aus sehr viel kochendem Wasser umkrystallisiren.

Die Zersetzung des Jodids beim Erhitzen verläuft fast quantitativ unter Bildung von 2 Mol. Jodbenzol. Der Verlauf dieses Experiments ist ein sehr interessanter. Wird nämlich die Zersetzung an einer Stelle der Substanz durch Erhitzen eingeleitet, so pflanzt sie sich ohne weitere Wärmezufuhr unter starker Selbsterhitzung durch die ganze Masse fort. An Zersetzungsproducten erhält man 100 pCt. der angewandten Substanz; diese bestehen fast ausschliesslich aus Jodbenzol, welches durch seinen Siedepunkt sowie durch das bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure entstehende Nitroproduct identificirt wurde. Neben 2 pCt. Jod und ca. 0.5 pCt. kohligen Rückstandes wurden 97.5 pCt. rohes Jodbenzol erhalten und hieraus 92.5 pCt. destillirtes Jodbenzol vom richtigen Siedepunkt. In einem besonderen Versuch stellten wir noch fest, dass bei diesem Zerfall des Jodids sich keine Gase entwickeln. Wir brachten zu diesem Zwecke eine abgewogene Substanzmenge in ein Reagensrohr, zogen zu einer Capillaren aus und schmolzen diese, nachdem das Gefäss auf 0° abgekühlt war, zu. Nun wurde das Jodid erhitzt und die Capillare nach Abkühlung des Apparats auf 0° unter Wasser geöffnet: Es war kein Druck im Gefäss vorhanden.

Der fast quantitative Verlauf dieser Reaction ist also auch hier, wie bei dem im vorigen Heft beschriebenen jodreicheren Gliede der Jodoniumbasen, entscheidend für die Formel ($C_{12}H_{10}J_2$).

¹⁾ Diese Berichte 14, 1465.

Die freie Base $\text{HO} \cdot \text{J} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$

erhalten aus dem Jodid durch Schütteln desselben mit feuchtem Silberoxyd, ist in wässriger Lösung eine stark alkalisch reagirende Substanz, deren basische Eigenschaften jedoch beträchtlich schwächer sind, als die der Ammoniumbasen. Auch diese Base haben wir — wie das im vorigen Hefte beschriebene Joddiphenyljodoniumhydroxyd — bisher nicht in wasserfreiem Zustand gewinnen können, jedoch ist sie weit beständiger als die jodreichere Verbindung. Ihre wässrige Lösung lässt sich in verdünntem Zustande tagelang unverändert aufbewahren; auch lässt sie sich unter theilweiser Zersetzung eindampfen, wobei ein stark alkalischer Syrup zurückbleibt, der die Base in concentrirtem Zustand enthält, denn er löst sich in Wasser wieder auf und giebt alle die Niederschläge, welche die ursprüngliche Lösung gab und welche hier beschrieben werden sollen:

Das Chlorhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{JCl}$,

fällt als krystalliner Niederschlag (etwas löslicher als Chlorblei) jedoch erst nach einiger Zeit aus der Basenlösung aus und kann aus heissem Wasser in flachen weissen Nadeln erhalten werden. Der Körper hat keinen Schmelzpunkt; er zersetzt sich bei ca. 230° in Monochlor- und Monojodbenzol, die bei dieser Temperatur natürlich sofort in Gasform auftreten.

Die Analyse, durch Fällung der wässrigen Lösung mit saurer Silbernitratlösung ausgeführt, ergab:

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{JCl}$.

Procente: Cl 11.22.

Gef. » » 11.14.

Das Bromhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{JBr}$,

auf die gleiche Weise gewonnen wie das Chlorhydrat, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen grossen weissen Nadeln, die sich gleichfalls bei ca. 230° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{JBr}$.

Procente: Br 22.16.

Gef. » » 22.26.

Das Pyrochromat, $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{J})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,

aus der Basenlösung durch Kaliumpyrochromat erhalten, ist ein feurig orangefarbener Niederschlag und krystallisirt aus heissem Wasser in sehr schönen, orangerothern Blättern, die beim Erhitzen verpuffen.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{J})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Procente: Cr 13.48.

Gef. » » 13.82.

Bei Einleiten von Kohlensäure bildet sich ein leicht lösliches kohlensaures Salz, welches beim Eindampfen als Firniss, der nach

langem Stehen fest wird, hinterbleibt und sich mit verdünnten Säuren unter Aufbrausen zersetzt. Die wässrige Basenlösung absorbiert energisch Kohlensäure, jedoch mit geringerer Begierde als Kali, Natron oder Thalliumoxydulhydrat. Ferrocyankalium giebt mit einer mässig concentrirten Basenlösung einen ziemlich leicht löslichen Niederschlag, der in gelben Nadelchen krystallisirt; Ferricyankalium eine schwerer lösliche, aus heissem Wasser in flachen gelben Nadeln krystallisirende Fällung.

Sulfide.

Zum Schlusse sei noch auf die Aehnlichkeit hingewiesen, welche die Jodoniumbasen und ihre Salze mit den Derivaten des Bleis, Silbers, namentlich aber des Thalliums zeigen. Die Halogenverbindungen sind Niederschläge, welche in Farbe und Löslichkeitsverhältnissen durchaus an die der genannten Metalle erinnern. Hydroxyd und Carbonat sind, wie beim Thallium, in Wasser löslich und alkalisch. Diese Aehnlichkeit legte die Frage nahe, ob die Jodoniumbasen nicht auch mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium Fällungen erzeugen. In der That giebt das Diphenyljodoniumhydroxyd mit gelbem Schwefelammonium eine Fällung, welche ganz wie frisch gefälltes Schwefelantimon aussieht. Dieser schöne Körper zersetzt sich indessen bald unter Abscheidung eines Oeles, welches aus Monojodbenzol und Phenylsulfiden besteht. Offenbar ist die Substanz ein Polysulfid. Das Monosulfid, mittels neutralem Natriumsulfid gefällt, ist ein hellgelber Niederschlag, welcher rasch von selbst quantitativ in Jodbenzol und Phenylsulfid zerfällt.

Wir gedenken bald auf diese Reaction zurückzukommen, sowie das ganze Gebiet eingehend zu untersuchen.

Durch Natriumamalgam wird das Diphenyljodoniumhydroxyd leicht reducirt unter Bildung wasserlöslicher Substanzen, deren Studium noch nicht beendet ist. Die Jodbasen der aliphatischen Reihe hoffen wir, aus Jodtrichlorid erhalten zu können.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

92. Victor Meyer: Ueber ein seltsames Gesetz bei der Esterbildung aromatischer Säuren.

(Gemeinsam mit H. Gumbel und J. J. Sudborough bearbeitet.)

(Eingegangen am 17. Februar.)

Vor einiger Zeit hatte ich Veranlassung, den Methylester der Mesitylencarbonsäure darzustellen und wollte denselben nach dem üblichen Verfahren aus der Säure und Methylalkohol mit Salzsäuregas bereiten. Zu meiner Ueberraschung erhielt ich indessen den grössten Theil der Säure unverändert zurück und nur ganz wenig Ester. Eine quantitative Bestimmung ergab, dass nur etwa 9 pCt. Ester gebildet waren, während Benzoesäure unter den gleichen Bedingungen ca. 92 pCt. Ester ergab¹⁾.

Ich glaubte zunächst, dass die Anhäufung der Methylgruppen der Grund dieser eigenthümlichen Erscheinung sei, und veranlasste daher Hrn. H. Gumbel, einen Versuch mit Tetramethylbenzoessäure anzustellen, welche sich indessen leicht und reichlich esterificirte. Um der Erscheinung auf den Grund zu kommen, wurde eine Anzahl aromatischer Säuren unter genau gleichen Bedingungen esterificirt.

Es wurden jedesmal 0.5 g Säure in 10 ccm Methylalkohol gelöst und in die mit Wasser gekühlte Lösung trocknes Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Das Gemisch blieb sodann 12 Stunden stehen, wurde darauf mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Extract wurde mit verdünnter Natronlauge von unveränderter Säure befreit, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann in einem gewogenen Kölbchen verdampft. Der rückständige Ester wurde nach mehrstündigem Stehen über Schwefelsäure gewogen. Diese Methode erwies sich in allen Fällen als diejenige, welche die grösste Ausbeute an Ester lieferte. Zahlreiche Versuche, bei welchen zeitweilig erhitzt wurde, gaben geringere Mengen von Ester. Es wurde daher in allen folgenden Versuchen genau nach dieser Vorschrift gearbeitet.

Die Versuche ergaben nun zunächst, dass die Zahl der Methylgruppen keinen Einfluss auf die Esterificirbarkeit übt. Es wurden nämlich erhalten:

Aus Benzoesäure	92—95 pCt. Ester
» o-Toluylsäure	90—92 » »
» m- »	90—91 » »
» p- »	92 » »
» Mesitylensäure (1.3.5-Dimethylbenzoessäure)	92—93 » »
» Durylsäure (unsymmetrische Trimethylbenzoessäure, erhalten durch Oxydation von Durol mit Salpetersäure)	83—87 » »

¹⁾ Der Ester der Mesitylencarbonsäure lässt sich leicht aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten.

Diese Zahlen zeigen, dass die Benzoesäure und ihre methylierten Substitutionsproducte bis zum Tetraproduct hinauf im Durchschnitt ca. 90 pCt. Ester liefern. Ein vollkommen von einander verschiedenes Verhalten zeigen aber die beiden isomeren Trimethylbenzoesäuren.

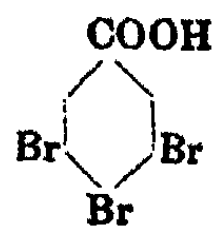
Es lieferte nämlich:

Mesitylencarbonsäure	8.2	8.4	9.1	9.5 pCt. Ester
Die isomere Darylsäure	83.4	84.3	87.4	» »

Hiernach wurde ich zu dem Schlusse gedrängt, dass seltsamer Weise die Esterificirbarkeit bei denjenigen substituirten Benzoesäuren eine geringe sei, welche die Substituenten in der Mesitylen-Stellung 1, 3, 5 enthalten.

Um diesen Schluss zu prüfen, wurden Versuche mit gebromten Benzoesäuren angestellt. Eine vom symmetrischen Tribrombenzol derivirende Säure wurde aus Tribromanilin nach dem Sandmeyer'schen Verfahren erhalten. Dieselbe ergab bei der Esterificirung nur

1.4 1.8 1.6 pCt. Ester.

Die ihr isomere Tribrombenzoesäure,  ergab dagegen
92.6 und 95.6 pCt. Ester!

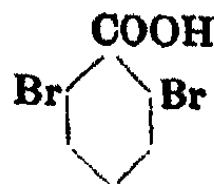
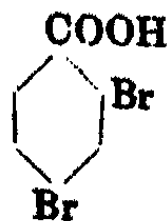
Die Darstellung der beiden Säuren ist mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. Ueber dieselbe, sowie über die Eigenschaften der Säuren wird Näheres in der nachfolgenden Abhandlung mitgetheilt.

Aus den vorliegenden Versuchen folgt das überraschende Factum, dass in der That diejenigen trisubstituirten Benzoesäuren, welche die Substituenten in symmetrischer (1, 3, 5) Stellung enthalten, durch Methylalkohol und Salzsäuregas nur in ganz beschränktem Maasse esterificirt werden können, während ihre Isomeren und alle ihre Analogen der Esterificirung keinerlei Schwierigkeiten entgegen setzen.

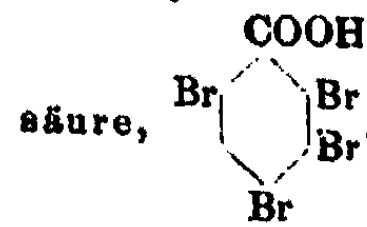
Noch sei bemerkt, dass die procentischen Mengen an erhaltenem Ester natürlich nur annähernd richtig sind, da bei der Flüchtigkeit der meisten Ester Verluste an denselben kaum zu vermeiden sind, andererseits die Ester in rohem Zustande gewogen wurden, wodurch kleine Verunreinigungen mit zur Wägung gelangten. Die enorme Verschiedenheit der Estermengen, welche bei den symmetrisch-trisubstituirten einerseits und allen übrigen bisher untersuchten Benzoesäuren andererseits entstehen, wird aber durch diese geringfügigen Fehler der Einzelbestimmungen in keiner Weise verdeckt.

Eine Hypothese zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung auszusprechen, will ich vorläufig unterlassen, da ich zuvor eine eingehende experimentelle Prüfung der sich darbietenden Vermuthung vornehmen möchte.

Die nächsten Versuche, mit denen ich beschäftigt bin, bezwecken zu entscheiden, welche Substituenten und eventuell welche Wasserstoffatome zum Zustandekommen der Erscheinung (minimale Esterificirbarkeit durch Alkohol und Salzsäure) unbedingt nothwendig sind. Zu diesem Zwecke werden vor Allem die Dibromsäuren



untersucht, welche aus der symmetrischen Tribromsäure durch Wegnahme je eines Bromatoms entstehen, und ebenso die Tetrabrom-



säure, welche aus ihr durch Hinzufügen eines Bromatoms entsteht.

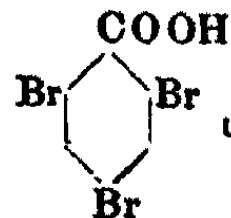
Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung hoffe ich im kommenden Semester berichten zu können.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

98. J. J. Sudborough: Ueber die Darstellung der symmetrischen und einer nicht symmetrischen Tribrombenzoësäure.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Für die vorstehende Arbeit war die Gewinnung der Säuren



und irgend einer ihr isomeren Tribrombenzoësäure von be-

sonderer Wichtigkeit. Die erstere Säure ist von Hrn. Gumbel im hiesigen Laboratorium dargestellt, eine Isomere bereitete ich, wie unten beschrieben. Die Darstellung beider Säuren gelingt leicht nur bei Einhaltung bestimmter Vorschriften, welche ich deshalb hier mittheilen will.

Symmetrische Tribrombenzoesäure.

10 g Tribromanilin wurden mit 10 g concentrirter Salzsäure verrieben und das Gemisch mit einer Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser diazotirt. Diese Flüssigkeit wurde langsam unter Umschütteln zu einer frisch bereiteten und auf 90° erhitzten Kupfercyanurecyankaliumlösung — bestehend aus 9.3 g Kupfervitriol, 10 g Cyankalium und 60 g Wasser — hinzugegeben.

Dann wurde das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltrirt und das Nitril der symmetrischen Tribrombenzoesäure durch Aether ausgezogen.

Aus Alkohol umkrystallisirt, liefert es eine röthlich gefärbte Krystallmasse.

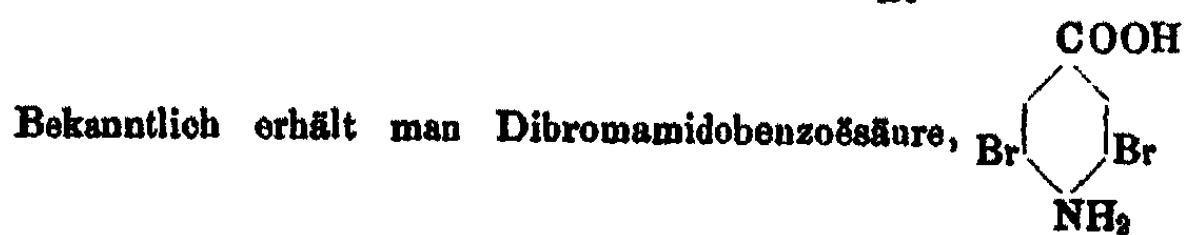
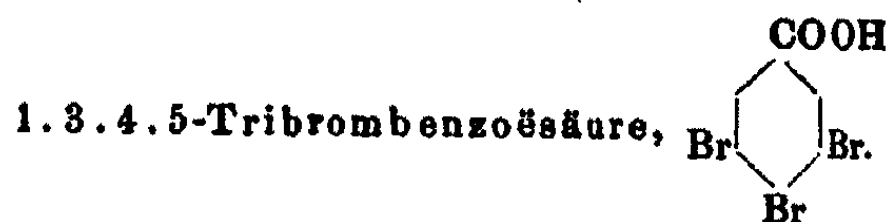
Ohne weiter zu reinigen, kann man dieses Nitril benutzen, um die gewünschte Säure zu gewinnen.

Das Nitril wurde mit überschüssiger concentrirter Salzsäure im Rohre 6—7 Stunden auf 200—230° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Um das unveränderte Nitril von der gebildeten Säure zu trennen, wurde die ätherische Lösung mit Sodalösung durchgeschüttelt. Durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fiel die Säure in schwach röthlichen Nadeln aus, welche durch Auflösen in verdünntem Alkali und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt wurden. Man erhält so die Säure in Gestalt kleiner, weisser Nadelchen vom Schmelzpunkt 187°.

Analyse: Ber. Procente: Br 66.85.

Gef. » » 66.92.

Auf diese Weise kann man aus 10 g Tribromanilin ungefähr 3 bis 4 g der reinen Säure gewinnen.



durch Einwirkung von Bromwasser auf eine salzsaure Lösung von *p*-Amidobenzoessäure. Die Dibromamidosäure reinigt man durch Auflösen in Ammoniak und Ausscheiden mit Salzsäure. Sie bildet so sehr kleine Nadelchen, welche sich bei 260—270° ohne zu schmelzen zersetzen.

Ich habe versucht, diese Säure direct zu diazotiren und in die entsprechende Tribromsäure zu verwandeln. Allein alle Versuche, auf diese Weise die Säure zu erhalten, waren erfolglos.

Dagegen gelang es mir durch eine kleine Abänderung der Versuchsbedingungen die Säure in guter Ausbeute zu erhalten.

5 g der Dibromamidosäure wurden in der nöthigen Menge verdünnten Natrons gelöst und dann 4 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser zugegeben. Diese Lösung lässt man in durch Eisstückchen gekühlte concentrirte Schwefelsäure unter kräftigem Umschütteln eintropfen.

Es wurden dann 10 g Kupfervitriol, 80 g Wasser, 10 g conc. Schwefelsäure, 20 g Kupferspähe und 30 g Bromkalium unter Rückfluss bis zur Entfärbung gekocht und die oben erwähnte Diazoflüssigkeit gleich eintropfen gelassen. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde gekocht und nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltrirt und mit kaltem oder gelinde erwärmtem Alkohol ausgezogen. Auf diese Weise trennt man die Tribromsäure von der unveränderten Dibromamidosäure, welche in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser fiel die Tribromsäure aus. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen Nadelchen vom Schmelzpunkt 235° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Br 66.85.
Gef. » » 66.60.

Die Ausbeute ist ziemlich gut, aus 5 g Dibromamidosäure kann man 3 — 4 g der reinen Tribromsäure gewinnen. Der Methylester dieser Säure bildet Nadeln, welche bei 154° schmelzen. Diese Tribromsäure ist vielleicht identisch mit der gleich schmelzenden, welche Reinecke durch Bromiren von *m*-Brombenzoesäure erhielt.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

94. C. Schraube und C. Schmidt: Diazoverbindungen und Nitrosamine.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Nachdem von V. Meyer¹⁾ im Jahre 1888 die ersten Andeutungen über eine von der üblichen Auffassung abweichende Form des Diazobenzols gegeben waren, ist in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten, namentlich von H. v. Pechmann²⁾ und von E. Bamberger³⁾

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte 21, 15.

²⁾ v. Pechmann, diese Berichte 24, 3255.

³⁾ Bamberger, diese Berichte 24, 3260.

die Vermuthung ausgesprochen worden, dass das Diazobenzol in zwei tautomeren Formen zu reagiren vermag, indem es einerseits in der Diazoform, $C_6H_5N:NOH$, zu Azoverbindungen, andererseits als Nitrosamin, $C_6H_5.NH.NO$, zu Hydrazinderivaten führt. Zu diesem Schluss gelangten die Genannten auf Grund der auch durch die Versuche Anderer constatirten Thatsache, dass bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetone und Aldehyde ganz vorwiegend, wenn nicht ausschliesslich, Hydrazone entstehen.¹⁾

Obgleich die Bildung der Hydrazone sich auch in anderer Weise ohne die Annahme einer tautomeren Form des Diazobenzols erklären lässt²⁾, so versuchten doch sowohl v. Pechmann als Bamberger Beweise für die Existenz der Nitrosamine primärer Basen zu erbringen.³⁾

Die Versuche der Genannten haben nun zwar neues Material zur Stütze ihrer Annahme geliefert, doch können, nach eigener Anschauung der Autoren, die gewonnenen Resultate als Beweis für die Richtigkeit derselben nicht gelten, da sowohl die Bildung des Nitrosobenzotoluids bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lösung von *p*-Diazotoluol, als auch die Entstehung und das Verhalten der mittels Oxydation einer alkalischen Lösung von Diazobenzol entstehenden Diazobenzolsäure auch ohne die Annahme der vorausgehenden Bildung eines Nitrosamins sich erklären lässt.

Uns ist es nun auf einem ganz anderen Wege gelungen, nicht nur die Existenz der Nitrosaminform für das Diazobenzol nachzuweisen, sondern auch das Phenylnitrosamin in der Form seiner beständigen Alkalisalze abzuscheiden. Gelegentlich einer Arbeit über die Umsetzungsproducte des Diazo-*p*-nitranilins wurde beobachtet, dass wenn man eine Lösung von Paranitrodiazobenzolchlorid in eine alkalische Flüssigkeit, wie z. B. verdünnte Natronlauge einträgt, so dass das Alkali bis zuletzt überwiegt, man eine klare gelbe Lösung erhält, in welcher, trotzdem Stickstoffentwicklung nicht eintritt, direct keine Spur von Diazoverbindung mehr nachweisbar ist. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, deren Menge durch Zusatz von Kochsalz zunimmt; beim Neutralisiren der kalten Lösung mit Säure fällt ein schwach gelb gefärbter, sehr schwer löslicher krystallinischer Niederschlag aus; dieser zersetzt sich beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung, während er auf Zusatz von grösseren Mengen von Säure allmählich in Lösung geht; die so erhaltene Lö-

¹⁾ Japp und Klingemann, diese Berichte 20, 3398; Ann. d. Chem. 247, 190. Claisen und Beyer, diese Berichte 21, 1697. v. Pechmann, diese Berichte 25, 3190.

²⁾ Vergl. v. Pechmann, diese Berichte 25, 3190.

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte 25, 3505; Bamberger, diese Berichte 26, 471.

sung zeigt dann wieder alle Eigenschaften der ursprünglichen Diazoverbindung.

Die aus der alkalischen Lösung ausscheidenden Krystalle sind nun, wie die Untersuchung gelehrt, nichts anderes als das Natriumsalz des Paranitrophenylnitrosamins; die aus der Lösung desselben bei Zusatz von Säure sich abscheidenden Krystalle aber das freie Nitrosamin. Der Beweis hierfür war unschwer zu erbringen. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Natronsalz musste entweder ein Aether des Nitrodiazobenzols, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OCH}_3$, oder falls die Diazoverbindung unter dem Einfluss des Alkalis eine Umlagerung in die Nitrosaminform erfahren hatte, das Nitrosamin einer secundären Base des Nitromethylanilins, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NCH}_3 \cdot \text{NO}$, erhalten werden. Der Versuch hat im letzteren Sinne entschieden. Dass aber der beim Anneutralisieren einer Lösung des Paranitrophenylnitrosaminnatriums sich ausscheidende krystallinische Niederschlag das freie Nitrosamin ist und nicht etwa das freie Nitrodiazobenzol, geht daraus hervor, dass dieser Niederschlag in eine alkalische Lösung von β -Naphthol gebracht keine Farbstoffreaction giebt und mit Essigsäure, bei niedriger Temperatur selbst mit Mineralsäuren, nur schwierig das lösliche Salz der Diazoverbindung zurückbildet.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher beim Paranitranilin unter dem Einfluss von Alkali der Uebergang der Diazoforn in die Nitrosaminform erfolgt, liess erwarten, dass das von Griess beschriebene, in neuerer Zeit von Curtius¹⁾ wieder untersuchte Diazobenzolkalium gleichfalls als das Alkalisalz eines Nitrosamins sich erweisen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der nach den Angaben von Griess dargestellte Körper giebt vielmehr mit alkalischen Lösungen von Phenolen in gleicher Weise wie das Diazobenzolchlorid und im Gegensatz zu den Salzen des Nitrophenylnitrosamins sofort Farbenreaction, zeigt also noch vollständig den Charakter einer Diazoverbindung. Dieses Kaliumsalz des Diazobenzols lässt sich jedoch auf folgende Weise in das Kaliumsalz des Phenylnitrosamins überführen.

Erhitzt man dasselbe mit der concentrirten Kalilauge, aus welcher es bei der Darstellung sich abscheidet, über Wasserbadtemperatur, so vollzieht sich allmählich eine Veränderung, die Intensität der Farbbildung, welche die Proben anfangs mit Phenolen zeigen, lässt nach und schliesslich bleibt dieselbe ganz aus, ohne dass die mindeste Gasentwicklung auf eine tiefergreifende Zerstörung hindeutet. Wird hierbei die Temperatur auf 130—140° gesteigert, so ist die Reaction in wenigen Minuten beendet. Die in der concentrirten Aetzkalilösung suspendirten Krystalle von der Lauge getrennt, bilden, mit Jodmethyl

¹⁾ Curtius, diese Berichte 23, 3035.

in alkoholischer Lösung zusammengebracht, unter lebhafter glatter Reaction in wenigen Minuten das Nitrosamin des Monomethylanilins, $C_6H_5 \cdot NCH_3 \cdot NO$, sie stellen somit das Kaliumsalz des Phenylnitrosamins, $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$ dar.

Während somit für die Alkalisalze des Diazobenzols beide tautomeren Formen sich als beständig erweisen, scheint das Paranitrodiazobenzol als Alkalisalz nicht zu existiren, die Tendenz in die Nitrosaminform überzugehen ist bei demselben vielmehr so gross, dass selbst mit den verdünntesten Laugen bei Temperaturen von -10° , die Umwandlung in das Nitrosamin fast im Moment des Zugabens der Diazochloridlösung erfolgt, sodass die Abscheidung des *p*-Nitrodiazobenzolkaliums bisher noch nicht gelungen ist.

Abgesehen von diesem grossen Unterschiede in der Neigung der beiden Diazoverbindungen, in die Nitrosaminform überzugehen, zeigt sich eine weitere Verschiedenheit in Bezug auf die beim Ansäuern der Lösungen der betreffenden Nitrosaminsalze sich abspielenden Vorgänge. Das Paranitrophenylnitrosamin scheidet sich, wie erwähnt, zuerst als krystallinische ziemlich beständige Verbindung ab, welche nur langsam die Diazoverbindung zurückbildet, das Phenylnitrosamin dagegen scheint nicht existenzfähig zu sein. Eine eiskalte Lösung eines Salzes desselben giebt zwar beim Anneutralisiren mit Essigsäure Ausscheidung eines farblosen Oels, welches jedoch, wie die Farbstoffbildung in alkalischer Naphtollösung zeigt, bereits reichlich Diazobenzol enthält; wird mit Essigsäure übersättigt, so entsteht momentan eine klare Lösung des Diazobenzolacetats.

Auch das Verhalten der Nitrosaminsalze des Anilins und Paranitranilins gegen alkalische Lösungen von Phenolen, mit welchen beide nicht direct Farbstoff bilden, zeigt bei genauerer Prüfung einen Unterschied, der sich auf den mehr oder weniger sauren Charakter des ganzen Complexes und damit der Salz-bildenden Imidgruppe zurückführen lässt. Die Mischung einer alkalischen Lösung des Paranitrophenylnitrosamins mit einer alkalischen Lösung von β -Naphtolnatrium scheidet beim Erwärmen allmählich Farbstoff ab, dieser bildet sich auch bei genügend langem Stehen der gemischten Lösungen unter Luftabschluss, dagegen zeigt eine frisch bereitete Mischung auf Papier ausgebreitet und so der Wirkung der Kohlensäure der Luft ausgesetzt bei gewöhnlicher Temperatur eine äusserst langsame Entwicklung von Farbstoff.

Anders bei den Salzen des Phenylnitrosamins; die Lösung eines solchen mit einer alkalischen Lösung von β -Naphtol gemischt lässt weder beim Erwärmen noch bei stundenlangem Stehen unter Luftabschluss Farbstoffbildung erkennen, breitet man dagegen eine solche Mischung auf Papier aus, so beginnt in Folge der Wirkung der Kohlensäure sofort die Bildung von Farbstoff, dessen Zunahme an

der sich schnell steigenden Intensität der Färbung leicht zu erkennen ist.

Dementsprechend ist auch das Verhalten der Salze der beiden Nitrosamine in wässriger Lösung gegen stärkere Säuren verschieden, dieselben bilden aus Phenylnitrosaminsalzen auch bei niederen Temperaturen fast momentan die Diazoverbindung zurück, während, wie oben bereits mitgeteilt, das Paranitrophenylnitrosamin nur langsam sich umlagert.

Nach dem hier über Eigenschaften und Entstehen des Phenylnitrosamins Gesagten musste die Annahme von Pechmann's und Bamberger's, dass das Diazobenzol bei der Einwirkung auf Acetone in kalter essigsaurer oder alkalischer Lösung sich zunächst in Phenylnitrosamin umlagere, sehr an Wahrscheinlichkeit verlieren. Die Resultate einiger zur Aufklärung dieser Frage angestellter Versuche ergaben denn auch, dass Phenylnitrosaminnatrium in alkalischer Lösung auf Aceton, Acetessigsäure oder Acetondicarbonsäure ebenso wenig einwirkt wie auf β -Naphthol, so dass die Annahme einer intermediären Bildung von Phenylnitrosamin bei der Bildung der mehrerwähnten Hydrazone nicht mehr zulässig erscheint.

Weniger bestimmt lässt sich die Richtigkeit der Annahme in Abrede stellen, dass bei der Bildung des Nitrobenzotoluids wie der Diazobenzolsulfosäure Nitrosamine als Zwischenproducte auftreten, da solche in beiden Fällen in alkalischer Lösung zu denselben Körpern führen wie die Diazoverbindungen.

Experimenteller Theil.

Paranitrophenylnitrosaminnatrium.

Eine in bekannter Weise aus 138 g *p*-Nitranilin hergestellte, etwa 10 procentige Lösung des *p*-Nitrodiazobenzolchlorids wird in etwa 4 Liter einer auf 50–60° erwärmten 18procentigen Natronlauge unter lebhaftem Rühren rasch eingetragen. Unmittelbar nach dem Mischen beginnt in der entstandenen gelben Lösung eine Abscheidung goldgelber Blättchen sich zu zeigen, welche beim Erkalten zunimmt. Die Menge des aus der alkalischen Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen abgeschiedenen Natronsalzes des Paranitrophenylnitrosamins beträgt 95–96 pCt. der Theorie, der fehlende Rest kann bis auf etwa 1 pCt. durch Titration der Mutterlauge nach Ueberführung des darin enthaltenen Nitrosaminnatriums in die Diazoverbindung nachgewiesen werden. Der Uebergang des Paranitrodiazobenzols in das Nitrosamin, sowie die Rückwärtsbildung der Diazoverbindung aus demselben ist sonach eine nahezu quantitativ verlaufende Reaction.

Für die glatte Bildung und Abscheidung des *p*-Nitrophenylnitrosaminnatriums ist es nicht nöthig, den oben angegebenen Ueberschuss

an Natronlauge anzuwenden, es genügt vielmehr die Menge des Alkalis so zu bemessen, dass dasselbe bis zum Schluss schwach überwiegt, nur ist für diesen Fall die Lauge nicht mit Wasser sondern mit gesättigter Kochsalzlösung auf das angegebene Volum zu verdünnen.

Für die Herstellung eines analysenreinen Präparats des Paranitrophenylnitrosaminnatriums wird das von der Mutterlauge befreite Product in 90procentigen, auf 60° erwärmten Alkohol bis zur Sättigung eingetragen und die filtrirte Lösung zur Krystallisation gestellt, nach dem Auswaschen mit Alkohol ergiebt die lufttrockene Substanz einen Natriumgehalt von 11.1 pCt.; die Formel $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{.NNa.NO} + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 11.1 pCt. Beim Erwärmen auf 50—60° nehmen diese Krystalle eine blassgelbe Färbung an, welche auf den Verlust von Krystallwasser zurückzuführen ist, beim Liegen an der Luft wird die ursprünglich satte Färbung wieder hergestellt. Die angegebene Zusammensetzung wurde durch Titration des analysenreinen Präparats bestätigt.

Das Kalium-, Baryum- und Calciumsalz des Paranitrophenylnitrosamins erhält man durch Eintragen der Diazolösung in die Lösung bzw. Suspension der betreffenden Alkalien oder alkalischen Erden, das Silbersalz fällt als unlöslicher Niederschlag auf Zusatz des betreffenden Nitrits zu einer Lösung des Nitrosaminnatriums. Der explosive Charakter der Diazoverbindungen ist den Salzen des Paranitrophenylnitrosamins nicht mehr zu eigen, sie vertragen ein längeres Erhitzen auf 180°, ohne dass sie die geringste Zersetzung erleiden, diese stellt sich erst nach und nach bei noch höheren Temperaturen ein, so findet bei 250° eine allmähliche Schwärzung statt; beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt lebhaftere Verbrennung bis schwache Verpuffung ein, welche vorwiegend auf das Vorhandensein der Nitrogruppe zurückzuführen ist. (Vergl. unter Phenylnitrosaminkalium.)

Wie die Diazoverbindung des *p*-Nitranilins gehen auch die Diazoverbindungen des Ortho- und Meta-Nitranilins unter dem Einfluss von Alkalien leicht in Nitrosaminsalze über, dieselben sind jedoch ausserordentlich leicht löslich, so dass man, um dieselben abscheiden zu können, bei ihrer Darstellung wesentlich concentrirtere Laugen als oben angegeben verwenden muss. Andererseits ermöglicht aber dieser Unterschied in der Löslichkeit, das Natronsalz des Paranitrophenylnitrosamins aus einem Gemisch der drei Nitraniline ohne weitere Umstände in reinem Zustand abzuscheiden.

p-Nitrophenylnitrosamin. Die eiskalte, wässrige Lösung eines Salzes des *p*-Nitrophenylnitrosamins scheidet beim Neutralisiren mit Essigsäure einen sehr schwerlöslichen krystallinischen Niederschlag von blassgelber Farbe ab, welcher als das freie *p*-Nitrophenylnitrosamin anzusprechen ist. Dasselbe kann ohne Zersetzung auf

dem Filter gesammelt und mit Eiswasser gewaschen werden. In eine alkalische Lösung von β -Naphtholnatrium eingetragen giebt dasselbe keine Farbstoffbildung. Das freie Nitrosamin hält sich in Eiswasser längere Zeit, beim Erwärmen zersetzt es sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung, beim Trocknen der Substanz tritt auch bei niedriger Temperatur lebhafte Zersetzung ein, die je nach Umständen sich bis zur Verpuffung steigert.

p-Nitrodiazobenzolchlorid aus Paranitrophenylnitrosaminnatrium. Wird eine eiskalte Lösung oder Suspension von 1 Mol. des Paranitrophenylnitrosaminnatriums mit etwas mehr als der 2 Mol. HCl entsprechenden Menge Salzsäure versetzt, so findet zunächst Abscheidung des freien Nitrosamins statt, welches erst nach stundenlangem Stehen unter Bildung des Diazochlorids in Lösung geht; bei 20° vollzieht sich dieser Uebergang, wenn auch wesentlich schneller, so doch immer noch träge, in sehr auffallender Weise wird derselbe aber durch die Anwesenheit sehr kleiner Mengen von salpetriger Säure beschleunigt; so genügt der Zusatz von 1 pCt. der angewandten Menge des Nitrosaminnatriums an Natriumnitrit, um denselben in wenigen Minuten zu beenden. Bei dieser Rückbildung der Diazoverbindung aus dem Nitrosamin tritt als Nebenproduct stets etwas Diazoamidoverbindung des Paranitranilins auf, welche als ziemlich voluminöser bräunlicher Rückstand ungelöst bleibt, die Menge desselben beträgt jedoch im Maximum nur 1 pCt. des ursprünglichen Paranitranilins, vergl. unter Paranitrophenylnitrosaminnatrium.

p-Nitromonomethylanilin aus *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium. Die Einwirkung von Jodmethyl auf eine Lösung des Nitrosaminsalzes in Holzgeist findet schon bei Zimmertemperatur statt, durch Erwärmen auf 50–60° wird die Reaction beschleunigt. Man erwärmt so lange, bis eine Probe, mit Salzsäure angesäuert, mit β -Naphtholnatrium keinen Farbstoff mehr giebt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, das ausfallende Rohproduct abgesaugt, gewaschen und zur Trennung von einem hartnäckig anhaftenden Nebenproduct durch Abspaltung der Nitrosogruppe in das *p*-Nitromonomethylanilin übergeführt, welches dann durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt wird. Dasselbe schmilzt bei 151°, denselben Schmelzpunkt zeigt das aus Monomethylacetanilid dargestellte Paranitromonomethylanilin. Auf Zusatz von Nitrit zu einer sauren Lösung beider Nitrosbasen erhält man das gleiche Nitrosamin in weissen, verfilzten Nadeln, welche aus Holzgeist krystallisirt den Schmelzpunkt 101½° zeigen.

Diazobenzolkalium. Das Diazobenzolkalium ist, nachdem es vor nahezu dreissig Jahren von Griess dargestellt und beschrieben wurde, wenig beachtet worden; seit jener Zeit ist, soviel uns bekannt, über dasselbe nur eine ausführliche Mittheilung erschienen, in dieser

Mittheilung¹⁾ aber wird die Existenz des Griess'schen Diazobenzolkaliums geradezu vollständig in Frage gestellt. Curtius fand zwar alle von Griess angegebenen Eigenschaften des Diazobenzolkaliums bestätigt und konnte aus demselben kleine Mengen von Diazobenzolsulfat rückwärts darstellen, fand aber bei der Analyse, dass die Zusammensetzung des Kaliumsalzes niemals der von Griess aufgestellten Formel $C_6H_5N_2OK$ entsprach, dass dieses vielmehr nur 1 Stickstoffatom auf 6 Kohlenstoffatome enthielt.

Wir haben nun zwar eine Verbrennung des Diazobenzolkaliums nicht ausgeführt, glauben aber trotzdem unzweideutige Beweise für die Existenz desselben in der von Griess angenommenen Form vorbringen zu können.

Die Griess'sche Angabe, betreffend die Darstellung des Diazobenzolkaliums lautet dahin, dass man eine gesättigte wässrige Lösung eines Diazobenzolsalzes in viel überschüssige, möglichst concentrirte Kalilauge eintragen soll. Befolgt man wörtlich diese, in der Originalabhandlung mit gesperrter Schrift gedruckte Weisung, so vollzieht sich die Bildung des Diazobenzolkaliums aus dem Diazobenzolchlorid ohne die geringste Stickstoffentwicklung.

Wir geben in Folgendem, da Griess Zahlenangaben über die Mengenverhältnisse nicht mitgetheilt, für die Darstellung des Diazobenzolkaliums einige Anhaltspunkte.

Die etwa 10procentige Lösung von 1 Gewichtstheil Diazobenzolchlorid wird unter lebhaftem Rühren in 100 Gewichtstheile einer 67procentigen Kalilauge eingetropft. Die hierbei entstehende schwach gelbe Lösung wird hierauf auf dem Wasserbad bis zur beginnenden schnell sich vermehrenden Krystallisation erwärmt. Verwendet man eine 80procentige Kalilauge und verfährt im Uebrigen wie angegeben, so genügt die 25fache Menge derselben, in beiden Fällen kann das Eintragen der Diazolösung selbst direct in die erwärmte Kalilauge geschehen.

Handelt es sich darum, das Diazobenzolkalium in fester Form abzuscheiden, so kann die Kalimenge noch bedeutend verringert werden, nur ist dabei Sorge zu tragen, dass die Temperatur der Mischung 0° nicht wesentlich übersteigt; es genügt unter den angegebenen Umständen die Anwendung der 4—5fachen Menge einer Kalilauge von 67 pCt.

Werden diese Angaben befolgt, so tritt sogar das von Griess stets beobachtete braune, harzige Nebenproduct gar nicht auf. Die Entstehung desselben, sowie das Auftreten von Stickstoffentwicklung, welche Curtius beobachtete, sind auf die Anwendung nicht genügend concentrirter Kalilauge zurückzuführen.

¹⁾ Curtius, diese Berichte 23, 3032.

Die mit grossem Ueberschuss von Kalihydrat ausgeführten Operationen lassen eine Titration der Gesamtmasse nach dem Lösen in Wasser nicht zu, saugt man aber die Mutterlauge ab, so ergibt die Titration einer wässrigen Lösung der auf dem Filter bleibenden Krystalle mit β -Naphtol im Durchschnitt 80 pCt. der angewendeten Diazoverbindung, die fehlenden 20 pCt. können nach vorsichtigem Anneutralisieren der Mutterlauge in dieser voll nachgewiesen werden; die gleichen Zahlen werden erhalten, wenn die Lösung der Krystalle nach dem Ansäuern zur Titration verwendet wird. Bei einer mit weniger grossen Mengen von Kalihydrat ausgeführten Operation kann man den Gehalt an Diazobenzolkalium nach dem Ansäuern oder auch nach dem blossen Verdünnen mit Wasser bestimmen, in beiden Fällen ergibt die Titration genau die Menge der angewandten Diazoverbindung.

Die Rückwärtsbildung von Diabenzolchlorid aus dem in der alkalischen Flüssigkeit ganz oder theilweise gelösten oder suspendirten Einwirkungsproduct des Kalihydrats auf das angewandte Diabenzolchlorid verläuft sonach im strengsten Sinne des Wortes quantitativ, es könnten sonach in der Reaktionsmasse Körper von der von Curtius angegebenen Zusammensetzung nicht enthalten gewesen sein.

So leicht die Darstellung des Diazobenzolkaliums im Gemisch mit Kalilauge ausführbar ist, so schwierig erscheint es, dasselbe in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen, denn nur bei sehr niederen Temperaturen vermag es in nicht alkalischen Flüssigkeiten sich kurze Zeit ohne Zersetzung zu halten; um so bewundernswürdiger ist es, dass Griess seiner Zeit mit sehr viel geringeren Hilfsmitteln alle Schwierigkeiten überwand und das Wesen der Reaction erkannte.

Phenylnitrosaminkalium. Eine etwa 15procentige Lösung von Diazobenzolchlorid wird bei 0° in etwa die anderthalbfache Menge einer 75procentigen Kalilauge eingebracht, wobei das anfangs zum Theil ausgeschiedene Kalihydrat wieder in Lösung geht. Man erhitzt diese Lösung am besten in einem Metallgefäss (Silbertiegel) möglichst schnell auf 130° , welche Temperatur bei einem Gesamtgewicht der Schmelze von 60–70 g in etwa 3 Minuten erreicht wird. Das anfänglich lebhafte Sieden der Flüssigkeit hört bei der angegebenen Temperatur plötzlich auf und gleichzeitig erstarrt die ganze Schmelze zu einem schwer beweglichen Krystallbrei, welchen man noch bis auf etwa 140° erhitzt, um ihn nach dem Abkühlen auf 100° mit etwa dem halben bis ganzen Gewicht heissen Wassers zu lösen. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt das Phenylnitrosaminkalium in glänzenden, etwas gelblich gefärbten Blättern aus, welche zur weiteren Reinigung von der Mutterlauge durch Absaugen und Pressen getrennt in der nöthigen Menge Alkohol von 40 – 50° gelöst werden; das Filtrat wird mit dem doppelten Volumen Aether versetzt; nach

kurzer Zeit scheidet sich das Phenylnitrosaminkalium in Form silberglänzender Blätter aus. Während des Verlaufs der Schmelze kann man sich durch Proben derselben, welche man nach dem Verdünnen mit Wasser mit einer β -Naphtholnatriumlösung mischt, von dem Fortschreiten der Reaction überzeugen.

Die Ueberführung des Diazobenzolkaliums in das Phenylnitrosaminkalium ist eine quantitativ verlaufende Reaction. Geht man von einer gewogenen Menge Anilin aus und führt dasselbe nacheinander in Diazobenzolchlorid, Diabenzolkalium und Phenylnitrosaminkalium über und verwandelt dieses durch Eintragen in kalte verdünnte Mineralsäure rückwärts in Diazobenzolchlorid, so ergibt eine Titration der so erhaltenen Lösung der Diazoverbindung genau dieselben Zahlen, als wenn man die ursprüngliche Diazobenzolchloridlösung titrirt, d. h. trotz der mannigfachen, zum Theil so gewaltsam erscheinenden Umsetzungen geht auch nicht die mindeste Nebenreaction vor sich, wenn die angegebenen Bedingungen erfüllt werden.

Zu den oben bereits angegebenen Eigenschaften des Phenylnitrosaminkaliums wollen wir ergänzend hinzufügen, dass dasselbe beim Erhitzen auf Platinblech über freier Flamme unter sehr schwacher Verpuffung sich zersetzt.

Monomethylanilin aus Phenylnitrosaminkalium. Auf Zusatz von 16 g Jodmethyl zu einer Lösung von 16 g Phenylnitrosaminkalium in 35 g Holzgeist tritt lebhafte Erwärmung ein, zur Vollendung der Reaction erwärmt man noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler, destillirt dann noch vorhandenes Jodmethyl ab und treibt das entstandene Nitrosamin des Monomethylanilins mit Dampf ab. Das aus diesem durch Abspaltung der Nitrosogruppe entstehende Oel zeigt alle Eigenschaften des Monomethylanilins. Von demselben wurden ohne Weiteres 80 pCt. der Theorie erhalten.

Es liegt nicht in unserer Absicht, die wissenschaftliche Bearbeitung des neuerschlossenen Gebietes für uns weiter in Anspruch zu nehmen.¹⁾ Wir würden uns freuen, wenn die vorstehende Mittheilung zu weiteren Aufklärungen führen und Anregung zu neuen Forschungen geben würde.

Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rhein.

¹⁾ Die technische Verwerthung ist durch eine Reihe von Patentanmeldungen gesichert.

95. C. Schall: Ueber Brasilin (Tetramethyläther, Alkylierung und Reduction desselben.

(Eingegangen am 17. Februbr.)

Die zuletzt (diese Berichte 25, 3670) geäußerte Vermuthung, das Brasilin besitze, wie schon lange angenommen, vier Hydroxyle, hat sich von Neuem bestätigt. Es liefert in der That einen schön krystallisirenden Tetramethyläther, welcher eigenthümlicher Weise fast genau denselben Schmelzpunkt $138-139\frac{1}{2}^{\circ}$ wie der alsbald zu erwähnende Brasilintrimethyläther besitzt. Beide Aether bestehen in einer amorphen und krystallinischen Modification, ähnlich wie das β -Carbodiphenylimid (diese Berichte 26, 3064)¹⁾.

Tetramethylbrasilin, $C_{18}H_{10}O(OCH_3)_4$. Bildet sich durch Erhitzen einer Benzollösung des bereits genannten Trimethyläthers mit metallischem Natrium im Rohr auf 120° , Entfernen des nicht angegriffenen Natriums und nochmaliges Erwärmen auf 120° nach Jodmethylzusatz. Jodmethyl allein wirkt bei 120° nicht ein. Auch darstellbar durch Erhitzen des Triäthers mit Jodmethyl und einem Stück Kaliumhydroxyd auf die angegebene Temperatur. — Durch Verdunsten des Rohrinhalts, Abspritzen mit wenig Aether nach einigem Stehen in der Kälte (da sonst keine Krystallisation eintritt) erhält man aus verdünntem Alkohol weisse Blättchen, bei $110-120^{\circ}$ nichts abgebend. Die durch Schmelzung und rasches Abkühlen erhaltene, amorphe Modification schmilzt bei $66-69^{\circ}$ und wandelt sich gegen 78° in die krystallinische um.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{10}O_5(OH)_4$.

Procente: C 70.17, H 6.43.

Gef. » » 70.11, 69.80, 69.78, » 6.27, 6.59, 6.22.

(Ein Pentamethyläther $C_{18}H_8(OCH_3)_5$ fordert: Procente: C 70.79, H 6.74.)

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel lieferte anfangs zwischen dem Procentgehalt des Tri- und Tetramethyläthers (28.35 und 36.25) liegende Zahlen²⁾. — Der Tetramethyläther färbt sich mit verdünnter Salpetersäure unter gelindem Erwärmen nur roth; löst sich bei etwas erhöhter Temperatur in concentrirter Schwefelsäure und fällt auf Zusatz von viel Wasser nicht mehr aus. (Charakteristische Reaction.) War nicht mehr zu acetyliren. Bei dieser Behandlung bleibt daher in einem künstlichen Gemisch von Tri- und Tetramethyläther letzterer

¹⁾ Ein gleiches Verhalten scheinen alle Brasilinderivate zu zeigen, welche einen Schmelzpunkt beobachten lassen.

²⁾ Eine wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte und Hrn. Dr. Herzig in Wien übersandte Probe ergab diesem 36.08 pCt. Methoxyl, also fast den theoretisch verlangten Werth, eine andere, bedeutend niedriger schmelzende Probe zeigte naheliegende Zahlen. Gleichzeitig bekam ich ebenfalls bessere Resultate an einem möglichst gereinigten Präparat.

unverändert und lässt sich von gebildetem Monacetyltrimethyläther trennen.

Einen Beweis dafür, dass in dem beschriebenen Tetramethyläther ein höher als bloß trialkylirtes Brasilin vorliegt, bildet die besonders nachgewiesene Nothwendigkeit der Gegenwart von Jodmethyl bei seiner Bildung und die quantitative Bestimmung des bei letzterer entstehenden Jodnatriums oder Jodkaliums. Moleculargewicht des Aethers ber. 342, gef. 326 (in Eisessig.)

Lässt man bei Darstellung desselben Jodäthyl an Stelle von Jodmethyl einwirken, so wird ein aus Alkohol in weissen, bei 149° schmelzenden Nadeln anschliessender Körper gewonnen. Derselbe entsteht auch schon bei einstündigem Erhitzen von Trimethyläther, Jodäthyl und einem Stückchen Kali auf gelinde erwärmtem Wasserbad. Es liegt hier ein gemischter Methyläthyläther des Brasilins vor. Die vollständig durchgeführte Analyse stimmte noch am besten zur Formel $C_{16}H_{10}O(OCH_3)(OO_2H_5)_3$, wonach ein monomethylirtes, triäthylirtes Brasilin gebildet wurde.

Analyse: Ber. Procente:	C 71.89,	H 7.29,	Ag.J ¹⁾ 244.79.
Gef. » »	71.99, 72.06,	» 6.62, 6.81,	» 262.35.

Ist diese Deutung richtig, so muss, da die Substanz aus Brasilin-trimethyläther dargestellt wurde, im Molekül des letzteren eine Substitution von Aethyl an Stelle zweier Methylgruppen, und zwar bei Wasserbadwärme stattgefunden haben. Das Studium dieses interessanten Processes, sowie des gemischten Aethers soll fortgesetzt werden.

Trimethylbrasilin, $C_{16}H_{11}O_3(CH_3)_3$. Entsteht als Hauptproduct bei den von mir und Dralle für den Tetramethyläther angegebenen Darstellungsmethoden, bei welchen Alkohol zur Verwendung gelangt. Zeigt im Schmelzpunkt und z. Th. im Verhalten, wie erwähnt, grosse Aehnlichkeit mit dem eben beschriebenen Tetramethyläther, auf Grund welcher er früher (der wahre Tetramethyläther befand sich bereits in unseren Händen) von mir und Dralle als ein solcher angesprochen wurde, bis eine grössere Zahl analytischer Daten (l. c.) das Vorliegen eines Tri- statt eines Tetramethyläthers vermuthen liessen. Aus der Methylirungsfähigkeit des ersteren zu letzterem (s. o.), sowie aus der Acetylirbarkeit des ersteren zu einem Monacetyltrimethyläther, $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_3(OCOCH_3)$, geht dies nun zweifellos hervor²⁾. Letztere Verbindung ist durch Essigsäureanhy-

¹⁾ Nach Zoisel bei der Methoxylbestimmung abseheidbar.

²⁾ Das diese Berichte 28, 1431 angegebene Refractionsäquivalent führt, auf einen Trimethyläther bezogen, für die D-Linie, unter Annahme von 7 statt 6 Doppelbindungen und den sonstigen, dort angegebenen Voraussetzungen, zum Refractionsäquivalent 88.77 (aus dem Brechungscoëfficienten gef.) gegen 88.25 ber.

drid und geschmolzenes Natriumacetat, auch Acetylchlorid darstellbar, schmilzt (aus Alkohol) bei 172—173° (amorph bei 80—90°) und lässt sich gut mit alkoholischem Kali verseifen.

Analyse: Ber. Procente: C 68.10, H 5.94, CH₃COOH 16.22.
Gef. » » 67.92, 67.91, » 6.15, 5.84, » 15.96.

Aus nicht zu ermittelnden Ursachen erhält man zuweilen einen bei 55—60° sinternden, bei 74° schmelzenden Körper (aus verdünntem Alkohol) an Stelle des eben beschriebenen, und zwar bei Verwendung von Essigsäureanhydrid.

Eine Verbrennung ergab den soeben erwähnten Kohlenstoff- und Wasserstoffprocenten nahestehende Zahlen.

Dimethylbrasilin, C₁₆H₁₂O₅(CH₃)₂. Von dieser, nicht umkrystallisirbaren Verbindung, welche innerhalb der Analysenfehler die gleichen Procentzahlen wie ein Trimethylbrasilin liefert, gelang es nur, ein umkrystallisirbares Acetylderivat mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat darzustellen. Reinigung aus Alkohol mit Blutkohle zu empfehlen. Sintert bei 75—80°, schmilzt bei 90—91° und geht bei 120° mittels Jodmethyl und Natriumalkoholat in den soeben beschriebenen Trimethyläther über. Frisch bereitetes Dimethylbrasilin liefert etwa 30 pCt. Gewicht an Acetylverbindung, weit weniger ein länger aufbewahrtes Präparat, ein 1—2 Jahre altes aber gar nichts, obwohl die äussere Beschaffenheit sich wenig ändert. Dies Verhalten beeinflusst die Acetylbestimmung (Verfahren diese Berichte 22, 1561), denn es bilden sich dabei aus dem dimethylirten Brasilin selbst flüchtige Säuren, deren Betrag davon abhängt, wie alt das verwendete Präparat ist. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ergab sich:

Analyse: Ber. für C₁₆H₁₀O(OCH₃)₂(OCOCH₃)₂.

Procente: C 66.33, H 5.53, CH₃COOH 30.15, OCH₃ 15.58.

Gef. » » 65.88, » 5.73, » 37.22, » 14.25.

Aus erwähntem Grunde führte ein früher dargestelltes, nicht wieder zu erhaltendes Monacetyldimethylbrasilin, C₁₆H₁₁O₅(CH₃)₂(COCH₃), (ber. Procente: C 67.41, H 5.61, gef. 68.04, 6.34) zu einander widersprechenden Zahlen bei der Acetylbestimmung. Da Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieses Brasilinderivats auch auf die Formel C₁₆H₁₀O₅(CH₃)₂(COCH₃) (Procente: C 68.11, H 5.95) stimmten und dasselbe in ein vermeintliches Tetramethylbrasilin überging, wurde das Dimethyl- damals als Trimethylbrasilin angesprochen (diese Berichte 21, 3012).

Monomethylbrasilin. C₁₆H₁₃O₅(CH₃). Ist nur als gelbliche Masse erhalten worden, wenn das entsprechende Brasileinderivat, wie früher (diese Berichte 22, 1560) beschrieben, mit Zinkstaub reducirt wird. Dieses Brasileinderivat erhält man durch einstündige Einwirkung von conc. Salzsäure auf den Brasilintrimethyläther bei 150°. Die sich

ergebende, schwarze Schlacke wird in abs. Alkohol gelöst und noch warm mit Wasser bis zu beginnender Trübung, nöthigenfalls unter Kochsalzzusatz versetzt, worauf Abscheidung erfolgt. Man wiederholt das Verfahren, bis nach dem Trocknen bei 120° ungefähr gleicher Schmelzpunkt und constant bleibende Analysenzahlen sich zwischen den einzelnen Reinigungsoperationen zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)$.

Procente: C 68.45, H 4.70, CH_3O 10.41.

Gef. » » 68.38 i. M., » 5.46 i. M., » 11.32 (n. Zeisel).

Die Alkylierung der vier Brasilinhydroxyle ist somit zum ersten Mal der Reihe nach durchgeführt ¹⁾.

Durch Ausführung der bisher fehlenden Brombestimmungen sind ferner die Formeln des von mir und Dralle dargestellten Tri- und Tetracetyltribrombrasilins (diese Berichte 22, 1552) neu bestätigt worden. Das Tribrombrasilin selbst giebt in ganz gleicher Weise wie das Brasilin einen Trimethyläther und dessen Monacetylderivat. Der Trimethyläther schmilzt bei $109 - 112^{\circ}$ unter vorheriger Sinterung bei $100 - 105^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9Br_3O_3(OCH_3)_3$.

Procente: C 40.03, H 3.01, Br 42.48.

(für ein Methyl mehr) » » 41.45, » 3.28, » 41.45.

Gef. » » 40.28, 40.63, » 2.73, 3.29, » 42.86.

Trocknung im Cumoldampf und Kohlendioxydstrom, nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol, nöthigenfalls unter Kochsalzzusatz. Die amorphe Modification, die zuweilen bei der Darstellung entsteht, lässt man am besten durch Liegen an der Luft in die krystallinische Form übergehen. Die bereits erwähnte Monacetylverbindung, $C_{16}H_7Br_3O(OCH_3)_3(OCOCH_3)$ schmilzt bei $179 - 180^{\circ}$.

Analyse: Ber. Procente: C 41.5, H 3.13, CH_3COOH 9.88.

Gef. » » 41.65, » 3.33, » 10.51.

Bei erneuter Darstellung des Dibrombrasilins (diese Berichte 22, 1550) blieb zuweilen die Abscheidung nach Vorschrift nur sehr spärlich. Man kann dann mit schwefligsäurehaltigem Wasser ausfällen und das Abgeschiedene mit wenig des Letzteren heiss ausziehen. Ein

¹⁾ Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Brasilintrimethyläther habe ich Hrn. Dr. Herzig überlassen, welcher auch den von mir entdeckten Tetramethyläther diesbezüglich untersuchen will. Ich behalte mir aber vor, genannte Reaction unter Umständen auch auf diesen Aether und selbstverständlich auf die noch übrigen anzuwenden. Hinsichtlich der Entgegnung des Hrn. (Wien. Akad. Ber. 102, 2. Januar 1893) auf meine (diese Berichte 26, 3671) geäußerten Zweifel, erwähne ich, dass die Möglichkeit einer Wanderung der Methylgruppe innerhalb der Molekel (z. B. aus der Seitenkette in einen Ring) veranlasst durch Jodwasserstoffeinwirkung denkbar bleibt. Ein so gewandertes Methyl kann sich der Bestimmung nach Zeisel entziehen.

Mono- und Diacetyldibrombrasilin liessen sich leicht bereiten. Ersteres schmilzt bei 170° und giebt 33.39 pCt. Brom, ber. 32.92; letzteres 30.44 pCt. Brom, ber. 30.30. Verflüssigt sich bei 249°. Beide Derivate waren bei 120° getrocknet und die Zahl der Acetylgruppen stimmte mit dem Bromgehalt überein.

Schliesslich wurde von dem früher erhaltenen Oxydationsproduct des Brasilins (diese Berichte 25, 19) vermittelt Benzoësäureanhydrid noch eine bei 205—206° glatt schmelzende, weisse Dibenzoylverbindung dargestellt.

Analyse: Ber. für $C_9H_4O_4(COC_6H_5)_2$.

Procente: C 71.50, H 3.63.

Gef. * * 70.70, 71.10. * 3.69, 3.74.

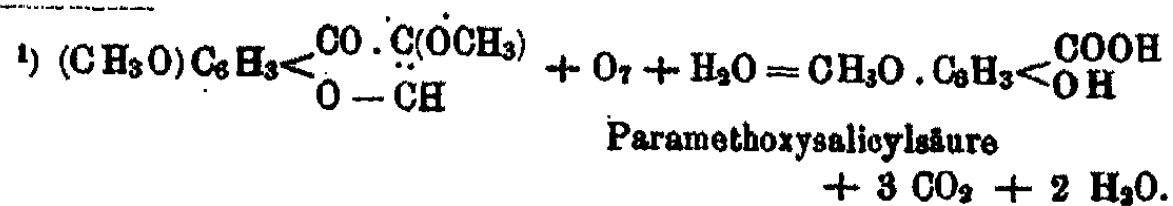
(Ber. für $C_9H_4O_4(COC_6H_5)_2$) Procente: C 68.09, H 3.54.

Die Abspaltung von Methoxyl (l. c. S. 24) bei der Oxydation des unbenzoylirten Products könnte man durch Auffassung des letzteren als ein Pheno- γ -Pyrone, $(HO)C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CO \cdot C(OH) \\ O - CH \end{smallmatrix}$ erklären¹⁾.

Ein solcher Körper sollte gefärbt auftreten, während das Oxydationsproduct durch Blutkohle fast weiss, mit ungeänderter Zusammensetzung (lt. Analyse) erhalten wird.

Einwirkung von Salzsäure auf Brasilin. 1) Bei 150° und zwar zweistündig einwirken gelassene conc. Säure giebt schwarze, alkalilösliche Massen, welche aus verdünntem Alkohol, unter Kochsalzzusatz, nur schwierig umkrystallisierbar sind. 2) Bei 200° entstehen, unter sonst gleichen Bedingungen, ähnliche, aber alkalionlösliche Verbindungen, welche nur von schmelzendem Resorcin reichlicher aufgenommen werden. Die Analysen des sub 1) erhaltenen, chlorfreien Körpers (bei 120° getrocknet) deuten auf Wasseraustritt aus der Brasilinmolekel. [Nach Hummel und Perkin (diese Berichte 15, 2344) liefert der Einschluss von Salzsäure mit Brasileïn bei 100°, ebenfalls unter Wasserabspaltung, aber Aufnahme von Chlor, das Isobrasileïnchlorhydrin, $C_{16}H_{11}O_4Cl$].

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Brasilin. M. Wiedemann (diese Berichte 17, 194) bekam, je nach der Stärke der Säure und der Reactionstemperatur (bis 150°) unter Zugabe von amorphem Phosphor festes Brasinol, $C_{16}H_{14}O_4$, ferner einen rothbraunen, amorphen Körper, $C_{16}H_{26}O_3$ (oder $C_{16}H_{24}O_3$) und schliesslich durch Destillation desselben über Zinkstaub den krystallinische Tendenz zeigenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ (oder $C_{16}H_{16}$) aber nur in äusserst geringer Menge.



Schon früher fand ich dagegen, dass bei Verwendung technisch bezogener Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) unter Phosphorzusatz, wenn man nur hoch genug erhitzt, aus Brasilin ein Oel entsteht, begleitet von einem charakteristischen, paraffinartigen Geruch bei Oeffnung des Rohrs, und habe mit Dralle zusammen bereits darauf hingewiesen (diese Berichte 25, 26). Eingehendere Versuche lehrten, dass nur bei Verwendung von mindestens $1\frac{1}{2}$ —2 g amorphem Phosphor auf 2 g Brasilin und 20 g Säure, sowie durch 3—4 stündiges Erhitzen auf 200° man einigermaassen sicher ist, das Oel zu erhalten. Sonst bekommt man in der Regel nur schwarze, spröde Massen oder einen Körper, der sich ähnlich wie der Wiedemann'sche $C_{16}H_{36}O_2$ verhält. 30 g Brasilin lieferten nur etwa 4 g Oel. Nach der Jodentfernung ist der schmierige, schwarze Rohrinhalt mit Wasserdampf zu behandeln, das Uebergetriebene auszuäthern und über Natrium fractionirt zu destilliren.

Es liess sich so das Oel in drei Fractionen (155 — 165°), (170 bis 175°) und (180 — 185°) zerlegen, welche gemäss Verbrennung und Dampfdichte sicher Kohlenwasserstoffe vorstellen, und zwar können die Formeln C_9H_{18} , $C_{10}H_{18}$, $C_{11}H_{20}$ abgeleitet werden. [Demnach wäre bei der Reduction der Brasilinmolekel, welche 16 Kohlenstoffatome besitzt, eine Spaltung der Molekel eingetreten]. Zuzufolge freundlicher Privatmittheilung erhielt Hr. Dr. Spitzer bei 200° mit selbst dargestellter höchst conc. Jodwasserstoffsäure gleichfalls das von mir erhaltene Oel in reichlicherer Ausbeute (30 g aus 90 g Brasilin), aus welchem ähnlich dem bereits Erwähnten drei Kohlenwasserstofffractionen 160 — 165° , 170 — 175° und 180 — 185° zu gewinnen waren. Die analytischen Daten dieser von mir und Spitzer erhaltenen Fractionen stimmten überein.

Fraction 155 — 165° (analog 160 — 165° Spitzer) ergab Proc.: C 87.03, H 13.11 (Spitzer fand 87.14 und 13.03 i. M.) ber. für C_9H_{18} Proc.: C 87.10, H 12.90. Mol.-Gew. (durch Dampfdichte) 133 (Spitzer 128—131) ber. 124.

Fraction 170 — 175° (170 — 175 Spitzer) lieferte Proc.: C 87.21, H 12.94 (86.77 und 12.73 Spitzer.) Mol.-Gew. 140 (142—150 Spitzer.) Ber. für $C_{10}H_{18}$ Proc.: C 86.96, H 13.04, M 138.

Fraction 180 — 185° (180 — 185 Spitzer) ergab Procente: C 87.37, H 12.50 (Spitzer 86.96 und 13.94), Mol.-Gew. 154 (Spitzer 160—167). Ber. für $C_{11}H_{20}$ Procente: C 86.84, H 13.16, M 152.

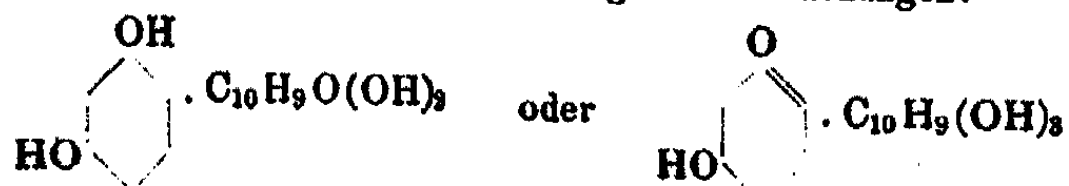
Die gewonnenen Kohlenwasserstoffe waren farblos bis gelb, leicht bis ziemlich leicht beweglich, flüssig und zeigten terpenähnlichen Geruch.

Krystallwasserverhältnisse des Brasilins. Folgendes ist darüber bekannt. Brasilin + $\frac{1}{2}$ aq. (Bolley, sowie Liebermann und Burg), + 1 aq. (Liebermann und Burg), + 2 aq. (Spitzer lt. Privatmittheilung aus verdünntem Alkohol unter Zink-

und Salzsäurezusatz), wasserfrei (Spitzer sowie Bolley.) — Bei Verwendung von absolutem Alkohol, sonst nach Spitzer, ergaben sich Warzen (mit 1 aq. verbundenes Brasilin) neben Täfelchen, die als wasserfrei gelten konnten, somit die Beobachtungen Bolley's und Spitzer's bestätigen.

Das bisher Mitgetheilte ist der Dissertation des Hrn. O. Koch entnommen, welcher die Versuche unter meiner Leitung ausführte.

Es ergibt sich nun, dass für das dem Tetramethyläther entsprechende Brasilin zufolge den bisherigen Untersuchungen:



zu schreiben ist. Von den vier Hydroxylen ist eines verschieden im Verhalten von den drei anderen. Ob dasselbe einer Alkoholgruppe angehört, oder vielleicht einer ursprünglichen Ketogruppe durch tautomere Umlagerung seine Entstehung verdankt, müssen weitere Untersuchungen lehren. Jedenfalls erwies es sich bei Gegenwart von Alkohol nicht methylierbar, wohl aber durch Jodmethyl und Alkali und unterscheidet sich dadurch von dem in Orthostellung zum Carboxyl befindlichen Hydroxyl der Oxyxanthone (Kostanecki, diese Berichte 26, 2901 und Dreher, 76).

Zürich. Universitätslaboratorium, Abth. Prof. V. Merz.

96. S. Cannizzaro: Bemerkungen über die Abhandlungen des Hrn. Dr. Klein, die Constitution des Santonins betreffend.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

In einer neuen Veröffentlichung in dem Archiv der Pharmacie¹⁾ beharrt Hr. Dr. Klein bei der sonderbaren Behauptung, dass die von mir und Carnelutti durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Santonin dargestellte Santonigesäure die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ ²⁾ hat und nicht die von uns angenommene $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$.

Aus Höflichkeit gegen Hrn. Dr. Klein will ich annehmen, dass er die verschiedenen Originalabhandlungen, in welchen die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ bewiesen ist, nicht gelesen hat, und erachte deshalb nicht für überflüssig, an einige jener Abhandlungen zu erinnern.

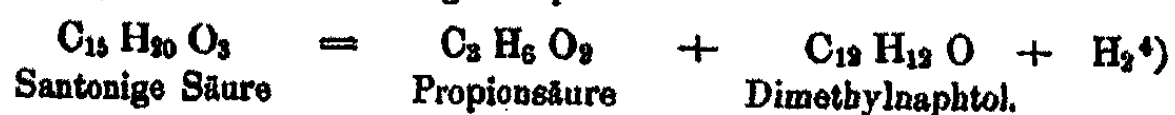
In jener z. B.: Ueber die zwei isomeren Säuren, die Santonigesäure und die Isosantonigesäure von Cannizzaro und Carnelutti³⁾, ist

¹⁾ Bd. 231, 695 (1893). ²⁾ Ebenda, 697—698.

³⁾ Gazz. chim. Ital. 12, 393 (1882).

nicht nur über das genaue Studium dieser beiden Säuren Bericht erstattet, sondern es sind auch zahlreiche Derivate derselben beschrieben, und zwar sind dort die Aethyläther der Santonigen- und Isosantonigensäure, diejenigen der Benzoyl- und Aethylsantonigen-, jene der entsprechenden Isosäuren und zuletzt die Aethylsantonige- und Aethylisosantonigensäure selbst beschrieben und die genauen Elementaranalysen mitgeteilt, welche sämtlich vorzüglich mit einander übereinstimmen und jeden Zweifel an der den beiden isomeren Säuren beilegenden Formel $C_{15}H_{20}O_3$ ausschliessen.

Neulich hat Dr. Andreocci¹⁾ eine Methode gefunden, das Santonin durch Einwirkung einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür in rechtsdrehende Santonigesäure quantitativ umzuwandeln. Bei der Gelegenheit hat er die Identität der so bereiteten Säure mit der von mir und Carnelutti durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure dargestellten beweisen können und alle physikalischen Eigenschaften, das optische Drehungsvermögen mit einbegriffen, und die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ bestätigt. Er hat ausserdem zwei neue Isomeren der Santonigesäure, die Desmotroposantonigesäure und die linksdrehende Santonigesäure dargestellt²⁾. Er konnte beweisen, dass alle physikalischen Eigenschaften der letztgenannten Säure mit jenen der rechtsdrehenden Santonigesäure identisch sind, ausgenommen natürlich das Drehungsvermögen, welches genau gleich, aber entgegengesetzt ist. Dr. Andreocci hat noch gezeigt, dass durch Vereinigung der beiden activen Säuren eine racemische Santonigesäure gewonnen wird, welche in ihren Eigenschaften identisch ist mit der von mir und Carnelutti beschriebenen Isosantonigensäure³⁾. Durch die Analysen aller dieser stereoisomeren Säuren und einiger ihrer Derivate ist jeder Zweifel ausgeschlossen, dass sämtliche die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ haben, welche durch die glatte Zersetzung, welche alle diese Säuren durch die Einwirkung des geschmolzenen Kalis erleiden, vollkommen bestätigt wird. Hr. Dr. Andreocci hat durch die genaue Bestimmung der Mengen des Naphtols, der Propionsäure und des Wasserstoffs, welche von dieser Zersetzung herrühren, bewiesen, dass dieselbe genau der Gleichung entspricht:



Dieser Fülle von übereinstimmenden Thatsachen stellt Hr. Dr. Klein ein hastiges, unvollständiges und ungenaues Studium der von ihm durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Santonin⁵⁾ dargestellten Säure gegenüber. Die letztere hat er auf Grund seiner Spe-

¹⁾ Rend. Acc. Lincei, 1893. II, 376 und Gazz. chim. Ital. 23, 2 489.

²⁾ Gazz. chim. Ital. 23, 2, 468. ³⁾ l. c. 489. ⁴⁾ l. c. 481, 482, 492.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 230, 505 (1892), 231, 697 (1893).

culationen Oxysantogensäure benennen wollen. Er findet, dass der Schmelzpunkt seiner Säure 174° ist statt 179° , wie wir für die rechtsdrehende Santonigesäure fanden; aber er denkt nicht daran, dass dieser Unterschied zwischen beiden Schmelzpunkten von dem unreinen Product herrühren kann, und nimmt sich nicht die Mühe, sich davon zu überzeugen, dass sein Product durch fractionirte Krystallisation die physikalischen Eigenschaften constant behält und vor Allem das optische Drehungsvermögen, dessen in diesem Fall so wichtiges Studium er überhaupt vollständig vernachlässigt.

Wer wiederholt die Santonigesäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Santonin bereitet hat, wie z. B. in diesem Institute geschehen ist, weiss, dass man neben der rechtsdrehenden Santonigesäure mit dem Schmp. 179° wechselnde Mengen von inactiver Isosantonigesäure mit dem Schmp. 155° erhält, deren Anwesenheit den Schmelzpunkt der Santonigesäure erniedrigt. Wir haben dies in unseren Aufsätzen mehrfach wiederholt, und in jenem »Ueber zwei neue isomere Säuren, die Santonigesäure und die Isosantonigesäure« auf Seite 394¹⁾ haben wir geschrieben: »Die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens ist das sicherste Mittel, die Reinheit der Santonigesäure nachzuweisen, da sie oft mit der isomeren inactiven Isosantonigesäure gemischt ist«. Ohne dieser kategorischen Vorschrift zu folgen und ohne sich die Mühe zu nehmen, auch nur ein einziges Derivat, einen Ester darzustellen, glaubt Hr. Dr. Klein eine neue Säure mit der Formel $C_{15}H_{22}O_3$, welche für seine Speculationen gut passt, gefunden zu haben.

In seinem Aufsatz vom August 1892²⁾ drückt er sich so aus, dass man glauben könnte, seine Säure sei von der unsrigen verschieden; in dem letzten aber vom November 1893³⁾ erklärt er, dass unsere Formel unrichtig ist, und dass das Product der Reduction des Santonins die Formel $C_{15}H_{22}O_3$ besitzt, wie es aus seinen früheren Analysen und aus seinen theoretischen Anschauungen folgt. Er scheint aber vergessen zu haben, unseren Schmelzpunkt, die physikalischen Eigenschaften und die Zusammensetzung aller unserer Derivate zu berichtigen!

Ich will nicht die Analysenresultate der Säure von Dr. Klein discutiren, da die Reinheit derselben nicht bewiesen ist, und folglich wundere ich mich gar nicht, dass er etwas weniger Kohlenstoff erhalten hat, als die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ verlangt. Uebrigens kann man diesen Analysen die der verschiedenen stereoisomeren Säuren und Derivate, welche von uns mit vollkommen reinen Producten ausgeführt wurden, gegenüberstellen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 505 (1892), 231, 697 (1893).

²⁾ l. c.

³⁾ l. c.

Dr. Klein bezieht sich auch auf die Analyse des harzigen Anhydride, das man erhält, wenn man die geschmolzene Santonigesäure bis über 360° erhitzt.¹⁾ Ich muss hier wieder bedauern, dass er meine Originalabhandlung²⁾ »Ueber die Zersetzungsproducte der Santonigesäure« nicht gelesen hat. Wenn er das gethan hätte, würde er zwei Fehler vermieden haben: 1. denjenigen, diesen amorphen, harzigen Rückstand als eine einheitliche Substanz zu betrachten, die man durch blosses Lösen in Chloroform und Füllen mit Alkohol reinigen konnte; 2. denjenigen, mir die Ansicht beizulegen, jene Substanz als Anhydrid der inactiven Isosantonigesäure betrachtet zu haben, während ich in jener citirten Abhandlung S. 387 bewiesen hatte, dass der Rückstand vorzugewisse das Anhydrid der activen Santonigesäure enthält, welche man wieder erhalten kann mit ihrem eigenen Drehungsvermögen, mit dem Schmelzpunkt 179° und allen ihren anderen Eigenschaften. Ich habe ausserdem gezeigt, dass dieser Rückstand immer andere Producte enthält, welche mit Kalilauge, Dihydrodimethylnaphtol, Dimethylnaphtol geben, Producte, welche man nicht so einfach, wie Dr. Klein es gethan hat, entfernen kann.

Um seine voreingenommene Formel $C_{15}H_{20}O_3$, der Santonigesäure, von ihm Oxyantonigesäure genannt, zu stützen, sucht Hr. Dr. Klein den Beweis zu entkräften, welchen ich gemäss meiner Formel aus der Zersetzung der Santonigesäure beim Erhitzen ziehe:



Er wiederholt nach seiner Art und schlecht jene Zersetzung, ohne sich die Mühe zu nehmen, die oben erwähnte Abhandlung vollständig zu lesen, wo alle Versuchsbedingungen und die verschiedenen Phasen jener von mir oft wiederholten Zersetzung im Einzelnen genau beschrieben sind.³⁾

Es ist nicht wahr, dass die Bildung des harzigen Anhydride der Bildung der Zersetzungsproducte vorhergeht, wie Hr. Dr. Klein mich sagen lässt. Erhitzt man die geschmolzene Santonigesäure zuerst auf 300° , dann allmählich bis über 360° , so wandelt sie sich nur zum Theil in das Anhydrid um, während ein anderer Theil unzersetzt mit dem entstandenen Wasserdampf destillirt und ein dritter Theil endlich sich zu Dihydrodimethylnaphtol und Propionsäure, welche destilliren, zersetzt. Wenn in der Retorte keine Santonigesäure mehr vorhanden ist, sondern nur ihr Anhydrid, entsprechend ungefähr der Hälfte der angewandten Santonigesäure, und sie über 360° weiter erhitzt wird, so erhält man dann keine freie Propionsäure und Dihydrodimethylnaphtol, sondern ein Oel, welches durch Alkali in Dimethylnaphtol, Dihydrodimethylnaphtol und Propionsäure zersetzt wird, als

¹⁾ l. c. 697.

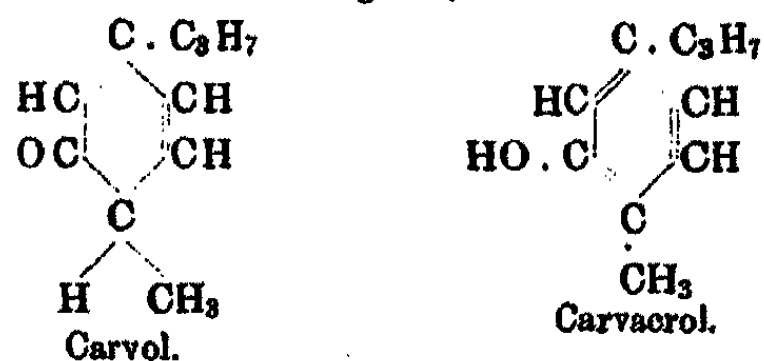
²⁾ Gazz. chim. Ital. 8, 385 (1898).

³⁾ l. c. 386.

ob es eine Mischung der Propionsäureester der beiden Naphtole wäre. Wenn die Erhitzung weiter getrieben wird, so wird die Zersetzung unregelmässig, und man erhält ausser den beiden Naphtolen und deren Propionsäureester Dimethylnaphtalin und Gase.

Es ist sehr sonderbar, dass Dr. Klein, während er seine theoretischen Speculationen auf die Zersetzung der Santonigensäure gründen will, der glatten und quantitativen Zersetzung, welche diese Säure, sowie ihre Stereoisomeren durch die Wirkung des Kalis erleiden, nach der oben angeführten Gleichung, keine Berücksichtigung schenkt.

Es möchte fast scheinen, als hätte er die Veröffentlichungen von Dr. Andreocci, wo diese Zersetzung beschrieben ist, ignoriert, wenn er am Ende seines Aufsatzes nicht gezeigt hätte, dass er sie kennt¹⁾. An jener Stelle drückt er sich, gelegentlich der Folgerungen, welche spontan aus den Versuchen von Dr. Andreocci fliessen und gegen seine Idee, dass das Carbonyl im Santonin in der Seitenkette und nicht im Kern ist, sehr oberflächlich und mit grosser Naivetät so aus, dass Andreocci in jenen logischen Fehler verfallen sei, welchen man *petitio principii* nennt. Dagegen wenn auch aus den früheren Arbeiten über das Santonin nicht bewiesen worden wäre, dass dasselbe eine Lactonbindung und ein Ketoncarbonyl enthält, so würden die Versuche von Dr. Andreocci allein direct beweisen, dass das Santonin ein Derivat des Hexahydrodimethylnaphtalins ist und dass das Ketoncarbonyl im Naphtalinkern sich befindet. In der That geht das Santonin quantitativ in Desmotroposantonin und Isodesmotroposantonin über. Die beiden Stereoisomeren enthalten noch die Lactonbindung wie auch das Santonin, geben wie dieses unbeständige Oxy Säuren, sie enthalten aber nicht mehr eine Carbonylgruppe, sondern ein Phenolhydroxyl²⁾. Also das Ketoncarbonyl ist verschwunden, es hat sich auf Kosten des an dem benachbarten Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffs in C.OH umgewandelt, ganz analog wie Carvol in Carvacrol übergeht³⁾:



Die beiden Desmotroposantonine nehmen 2 Wasserstoffatome auf und geben zwei Santonigesäuren, welche noch das Phenolhydroxyl ent-

¹⁾ Arch. d. Pharm. 281, 704.

²⁾ Andreocci, Gazz. chim. Ital. 23, 2, 472—485.

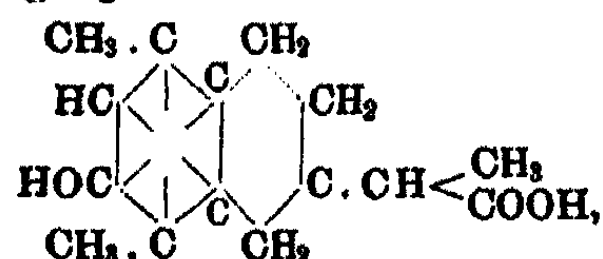
³⁾ Goldschmidt, diese Berichte 20, 491.

halten, aber sie sind nicht mehr Lactone oder Oxyssäuren, die Lactone liefern können¹⁾. Ist es also nicht richtig, anzunehmen, dass geschehen sei, was bei allen anderen Lactonen geschieht, d. h. dass die Lactonbindung $\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}$ in $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ übergegangen ist? Und dass das Phenolhydroxyl das nämliche ist, welches in den Desmotroposantoninen existierte?

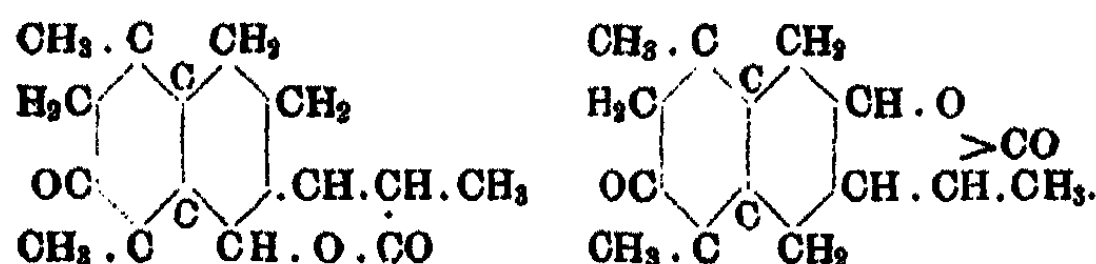
Alle diese Säuren spalten sich durch Kali quantitativ nach der mehrfach angeführten Gleichung:



Ist die Folgerung, dass das Phenolhydroxyl des so erhaltenen Naphtols das nämliche ist, welches in den Santonigensäuren und in den Desmotroposantoninen präexistierte und zwar an Stelle des Ketoncarbonyls des Santonins, nicht gerechtfertigt? Es folgt, dass die Carbonylgruppe im Santonin an derselben Stelle ist, wie das Phenolhydroxyl in dem von ihm derivirenden Naphtol. Die Eigenschaften dieses Naphtols, seine Umwandlung in Dimethylnaphtalin und die obenerwähnte Umsetzung sind sehr gut ausgedrückt durch die der Santonigensäure beigelegte Formel



aus welcher sich für das Santonin die Formeln ableiten



Damit Hr. Dr. Klein mir auch diesmal nicht etwas, was ich nicht gesagt habe, zuschreiben kann, so halte ich es für gut, hier zu wiederholen, dass ich nicht behaupte, dass allein die Versuche von Dr. Andreocci alle Einzelheiten der von ihm angenommenen Formel beweisen können, ich behaupte nur, dass sie direct bestätigen, was ich und Carnelutti aus den ersten Versuchen über Santonin abgeleitet haben, und dass sie vor Allem die Hypothese von Dr. Klein absolut ausschliessen, nach welcher die Carbonylgruppe in der Seitenkette enthalten sein soll. Die von Andreocci angenommene Formel ist nicht willkürlich, da die relative Stellung des Carbonyls, des Propionsäurerestes und des Wasserstoffs des hydrirten Naphtalins

¹⁾ Andreocci, loc. cit.

kerns aus den Versuchen von Gucci und Grassi¹⁾ abgeleitet und durch die Versuche von Cannizzaro und Gucci²⁾ über die Photosantoninsäure bestätigt ist.

Hr. Dr. Klein würde gut thun, jene Abhandlungen genau durchzusehen und er wird sich davon überzeugen, dass nichts gesagt worden ist, was nicht ein genauer Ausdruck der Thatsachen ist.

Endlich muss ich mich gegen einen Vorwurf vertheidigen, welchen mir Dr. Klein gemacht hat wegen der Veränderungen, welche in der Formel des Santonins im Lauf unserer Versuche eingeführt sind³⁾. Ich muss hier das früher Gesagte wiederholen. Hr. Dr. Klein urtheilt, ohne die aufeinander folgenden Mittheilungen von mir, Carnelutti, Gucci, Grassi, Andreocci gelesen zu haben. In den ersten erwähnten Veröffentlichungen über das Santonin war nichts anderes behauptet, als dass das Santonin ein Derivat des Hexahydronaphtalins, mit einer Carbonylgruppe im Kern, mit zwei Methylgruppen in Parastellung ($\alpha-\alpha'$) und mit einer Seitenkette, Rest der Propionsäure, welche an der Lactonbindung theilhaftig war, ist. Wenn man damals manchmal diese Thatsache mit einer der möglichen Formeln ausgedrückt hat, so hat man sogleich hinzugefügt, dass man noch nichts über die relative Stellung des Carbonyls, der Seitenkette, der Lactonbindung und der Wasserstoffatome sagen könne, und die Feststellung dieser Einzelheiten der Constitution auf spätere Studien verschoben. Die Versuchsergebnisse von Gucci und Grassi und von Cannizzaro und Gucci haben erlaubt, einige dieser Einzelheiten festzustellen, andere, besonders die Art und Weise der Lactonbindung betreffende, sind noch im Gange.

Die von Andreocci angenommene Formel drückt gewiss die bis jetzt festgestellte Thatsache aus, sie kann möglicher Weise einige kleine Veränderungen erleiden, aber gewiss keine von denen, welche Hr. Dr. Klein vorschlägt, welche im directen Gegensatz zu den festgestellten Thatsachen und den gewöhnlichsten chemischen Analogien stehen.

Roma, Februar 1894. Istituto chimico.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 22, 1, 1. ²⁾ Gazz. chim. Ital. 23, 1, 286.
³⁾ Arch. d. Pharm. 231, 703.

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

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 19. Februar.)

[X. Mittheilung.]

Ueber die Ketochloride aus gewöhnlichem Phenol.

von Th. Zincke und C. Schaum.

Durch Einwirkung von Chlor auf Chlorsubstitutionsproducte des Phenole und des Anilins sind im Laufe des letzten Jahrzehntes verschiedene chlorreiche Verbindungen dargestellt worden, welche augenscheinlich der Klasse der Ketochloride angehören.

Es sind dieses die folgenden Verbindungen:

1. Das Trichlorphenolchlor Benedikt's, $C_6Cl_4H_2O$, durch Chloriren von gewöhnlichem Trichlorphenol erhalten ¹⁾.

2. Das Heptachlorphenol Beilstein's, C_6Cl_7HO , aus *m*-Chloracetanilid dargestellt ²⁾.

3. Das Pentachlorphenolchlor Langer's, C_6Cl_6O , aus Pentachloranilin erhalten ³⁾.

4. Das Hexachlorphenol (Pentachlorphenolchlor) Benedikt's, C_6Cl_5O , und endlich

5. Das Hexachlorphenolchlorid, C_6Cl_5O , desselben Chemikers, welche aus Pentachlorphenol dargestellt worden sind ⁴⁾.

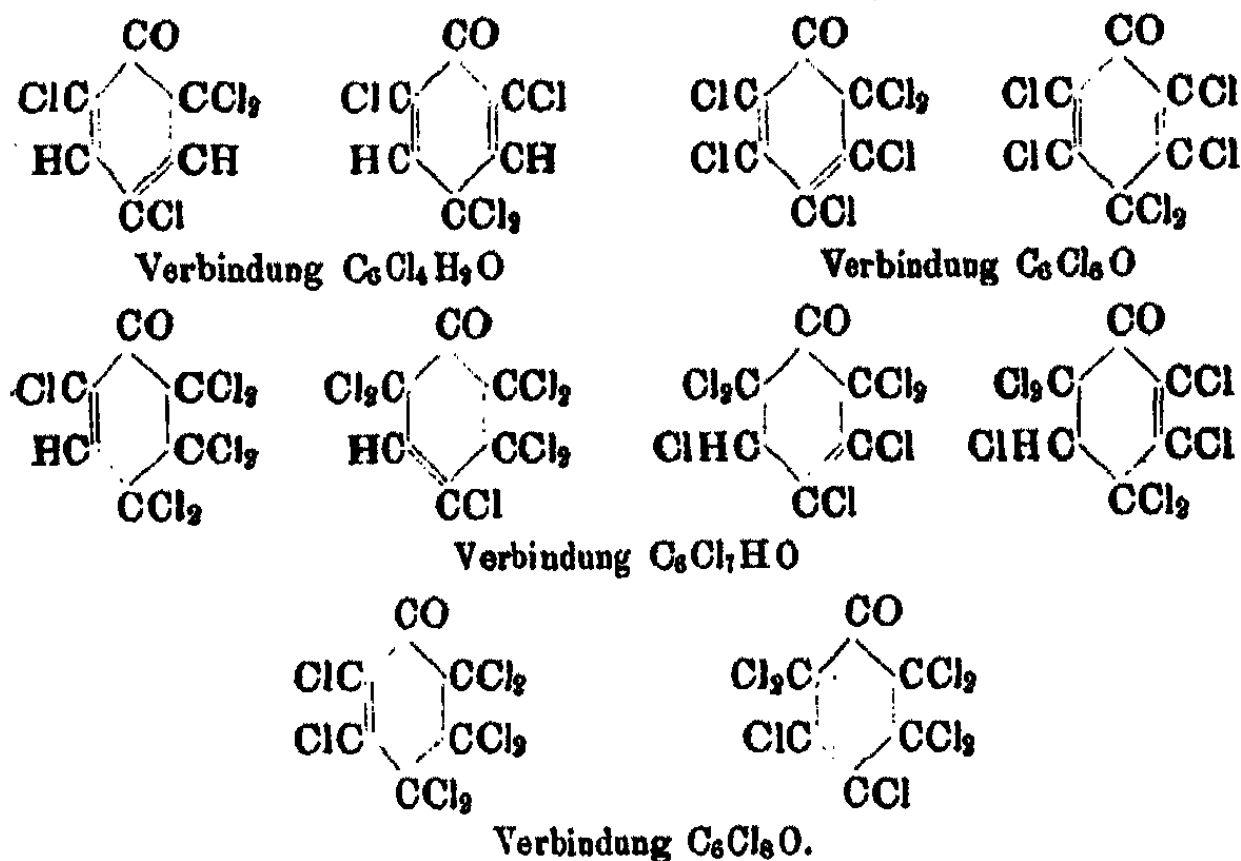
Zweifelhaft erscheint vorläufig von diesen Verbindungen die unter 4. aufgeführte; es ist nicht sicher nachgewiesen, ob hier wirklich ein einheitlicher Körper vorgelegen hat. Benedikt erhielt die fragliche Verbindung bei der Einwirkung von Chlor auf in Salzsäure feinvertheiltes Pentachlorphenol, $C_6Cl_5.OH$, aber nur einmal und in so geringer Menge, dass er sich mit einer Chlorbestimmung begnügen musste. Der Schmelzpunkt lag bei 46° , was, wie auch Benedikt hervorhebt, auffallend niedrig erscheint.

Die übrigen Verbindungen sind ohne Schwierigkeit zu erhalten und von uns wiederholt dargestellt worden. Das Hexachlorphenolchlorid ist identisch mit der Verbindung C_6Cl_5O , welche Zincke und Wallbaum ⁵⁾ aus Tetrachlor-*m*-oxybenzoesäure erhalten haben; das Heptachlorketon, C_6Cl_7HO , ist ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen, deren Trennung uns gelungen ist; durch Abspaltung von Salzsäure gehen beide in dasselbe Hexachlorderivat, C_6Cl_5O , über, identisch mit dem von Langer erhaltenen Derivat.

Ueber die chemische Natur dieser Verbindungen kann unserer Meinung nach kein Zweifel sein, es handelt sich hier um Derivate

¹⁾ Wiener Monatsh. 4, 233.²⁾ Diese Berichte 11, 2182.³⁾ Ann. d. Chem. 215, 122.⁴⁾ Wiener Monatsh. 4, 607.⁵⁾ Ann. d. Chem. 261, 247.

des Dihydro- und Tetrahydrobenzols, welche CO und CCl₂ enthalten. Die Constitution derselben steht nicht von vornherein fest, da verschiedene Formeln für dieselbe Verbindung möglich sind.



Was im Allgemeinen die Darstellungsweisen dieser Ketchloride angeht, so können sie durch Einwirkung von Chlor auf gechlorte Phenole und gechlorte Aniline in Eisessig erhalten werden; wie die Amidogruppe in den Amidophenolen unter dem Einfluss von Chlor und Salzsäure übergeht in die Carbonylgruppe so auch in den Amidokohlenwasserstoffen¹⁾.

Welches von den obigen Ketchloriden sich bildet, hängt vom Ausgangsproduct ab. Die in *m*-Stellung zur OH- oder NH₂-Gruppe befindlichen Wasserstoffatome lassen sich bekanntlich nicht direct durch Chlor ersetzen, Ketchloride mit zur CO-Gruppe metaständigen Chloratomen können daher nur aus *m*-Chlorderivaten des Phenols und des Anilins gewonnen werden. Die in *o*- und *p*-Stellung befindlichen Wasserstoffatome werden dagegen leicht durch Chlor ersetzt; Ketchloride des Phenols, welche *o*- oder *p*-ständige Wasserstoffatome enthalten, sind aus diesem Grunde nicht direct zugänglich.

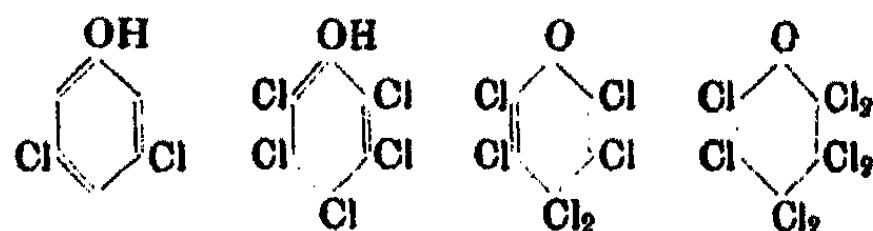
Jedenfalls vollzieht sich die Reaction derart, dass zunächst soweit als möglich Substitution stattfindet, dann erst Ketchloridbildung und zuletzt Addition.

Gewöhnliches Trichlorphenol (1.2.4.6, OH an 1.) lässt sich nur in das Ketchlorid, C₆Cl₄H₂O, überführen, eine Substitution

¹⁾ Auch die Diamidoderivate der Benzolreihe können leicht in die entsprechenden Diketchloride übergeführt werden (vergl. die folgende Mittheilung).

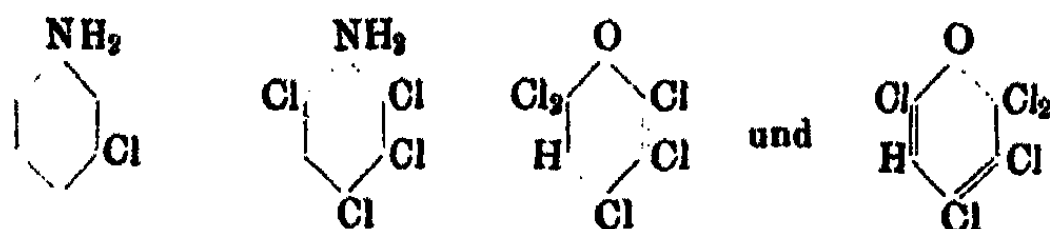
der Wasserstoffatome findet nicht statt, ebenso wenig eine Addition von Chlor; auch bei Anwendung von unterchloriger Säure erhält man nur die Verbindung $C_6Cl_4H_2O$.

Das Octochlorketon, C_6Cl_8O , kann aus dem *s*-Dichlorphenol dargestellt werden, die Substitution geht bis zum Pentachlorphenol, dann findet Bildung des Ketchlorids und Addition statt z. B.:



Zur Darstellung geht man direct vom Pentachlorphenol aus, das als Zwischenproduct angenommene Hexachlorketon hat sich nicht isoliren lassen.

Die beiden Heptachlorketone, C_6Cl_7HO , und das Hexachlorketon, C_6Cl_6O , haben wir bis jetzt nur aus gechlorten Anilinen erhalten¹⁾, erstere aus *m*-Chloranilin, letzteres aus *s*-Dichloranilin. Bei dem *m*-Chloranilin geht die Substitution bis zum Tetrachloranilin, dann findet Ketonbildung statt und zuletzt Addition von Chlor; da zwei verschiedene Heptachlorketone entstehen, so werden auch zwei verschiedene Pentachlorketone als Zwischenproducte auftreten:



Bei dem *s*-Dichloranilin bildet sich Pentachloranilin, welches in C_6Cl_5O übergeht, eine Addition von Chlor tritt nicht ein.

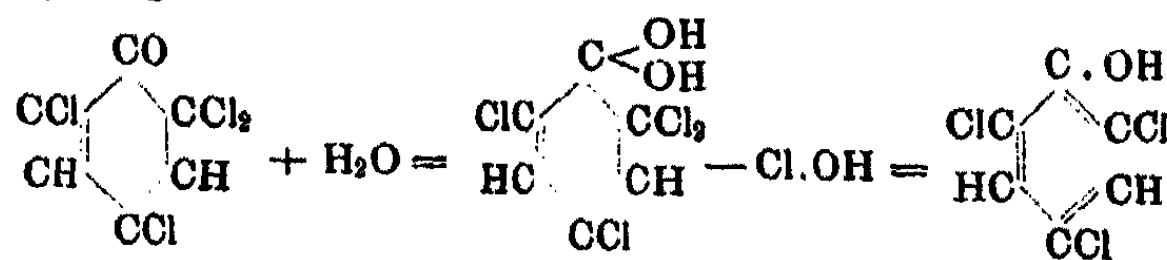
Weshalb das der Fall ist und nicht auch hier ein Octochlorketon entsteht, wie bei der entsprechenden Phenolverbindung ist schwer zu sagen. Eine Addition von Chlor an das Pentachlorphenol unter Bildung eines Derivates, $C_6Cl_7(OH)$, halten wir für ausgeschlossen, es entsteht gewiss zunächst ein Hexachlorketon, C_6Cl_6O , aber die Stellung der CCl_2 -Gruppe könnte hier eine andere sein und dadurch die Aufnahme von Chlor erleichtert werden. In dem Hexachlorketon aus Pentachloranilin liegt nach unserer Meinung ein *o*-Ketchlorid vor, das nicht isolirte Zwischenproduct, C_6Cl_6O , könnte sonach ein *p*-Ketchlorid sein; in den Formeln, welche die Bildung des Octochlorids verdeutlichen, ist diesem Gedanken Ausdruck gegeben.

¹⁾ Vergl. übrigens die Anmerkung bei α -Heptachlorketon.

In ihren chemischen Eigenschaften stimmen die erwähnten Keto-chloride, soweit es ihr Verhalten bei der Reduction angeht, mit den andern bis jetzt untersuchten Ketochloriden überein; sie unterliegen sehr leicht der Reduction und gehen dabei in gechlorte Phenole über und zwar in diejenigen, aus welchen sie dargestellt worden sind oder aus denen sie abgeleitet werden können.

Das Tetrachlorketon, $C_6Cl_4H_2O$, giebt das gewöhnliche Trichlorphenol, $C_6Cl_3H_2.OH$, das Hexachlorketon, C_6Cl_6O und das Octochlorketon, C_6Cl_8O , liefern Pentachlorphenol, $C_6Cl_5(OH)$, die beiden Heptachlorketone, C_6Cl_7HO , verhalten sich gegen Jodkalium und gegen Alkalienulfat verschieden, das eine liefert Tetrachlorphenol, $C_6Cl_4H.OH$, (1.2.3.4.6 OH an 1.) identisch mit den von Zincke und Wallbaum¹⁾ erhaltenen, das andere dagegen Pentachlorphenol, C_6Cl_5OH , ein Verhalten, welches schon genügt, um zu zeigen, dass es sich hier um strukturverschiedene Verbindungen handelt. Von Zinnchlorür werden beide zu Tetrachlorphenol reducirt.

Eine Spaltung des Sechsrings in diesen Ketochloriden und damit eine Ueberführung in ein Hexen- oder Hexinderivat ist bis jetzt nicht gelungen, in dieser Beziehung gleichen die Ketochloride des Phenols denen des α -Naphthols und des p -Oxychinolins. Mit den letzteren theilen sie die leichte Reducirbarkeit, sie werden schon durch Alkohol, sowie durch Wasser oder Alkali in gechlorte Phenole übergeführt, eine Reaction, welche wohl auf Addition von Wasser und Abspaltung von $Cl.OH$ beruht:



Bemerkenswerthe Derivate sind nur aus den beiden Heptachlorketonen und dem Hexachlorketon erhalten worden, es ist gelungen, dieselben in einfache Abkömmlinge des o - und p -Benzochinons überzuführen, eine Umwandlung, welche einen Schluss auf ihre Constitution erlaubt.

Die beiden Heptachlorketone, C_6Cl_7HO , liefern dieselben Producte wie das Hexachlorketon, C_6Cl_6O , sie gehen jedenfalls zunächst in dieses über.

Werden die genannten drei Verbindungen mit methylalkoholischem Natron behandelt, so bildet sich neben Pentachlorphenol, welches durch Reduction entsteht, ein eigenartiges Methoxyderivat von der Formel: $C_{10}H_{13}Cl_5O_5$, welches als Natriumsalz erhalten wird.

¹⁾ Ann. d. Chem. 261, 245.

Das Hexachlorketon reagiert also nach der Gleichung:



d. h. 3 Chloratome werden durch 3 Methoxylgruppen ersetzt und ein Molekül Natriummethylat lagert sich an die entstehende Verbindung an.

Die nach Zusatz von Säure sich abscheidende Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_5$ ist farblos, sie besitzt schwach saure Eigenschaften, ist in Soda löslich, nicht aber in Natriumacetat. Bei vorsichtigem Erhitzen verliert sie 1 Mol. CH_3OH und geht in eine indifferente gelbliche Verbindung $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_4$ über, welche 3 Methoxylgruppen enthalten muss und zunächst durch die Formel $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)_3\text{O}$ ausgedrückt werden kann. Beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali wird wieder Methylalkohol aufgenommen und die saure Verbindung zurückgebildet; verwendet man äthylalkoholisches Kali, so entsteht die entsprechende Aethylverbindung. Die sauren Eigenschaften der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_5$ werden also durch das aufgenommene Molekül Methylalkohol bedingt.

Das indifferente Product $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_4$ kann leicht reducirt werden, es entsteht eine Verbindung $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_3$, die Reaction verläuft nach der Gleichung:



An Stelle von Methyloxy tritt Wasserstoff; die neue Verbindung ist alkalilöslich und giebt ein Acetylderivat, sie wird sich als $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ formuliren lassen. Zu derselben Verbindung gelangt man durch Reduction des Methylats $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_5$.

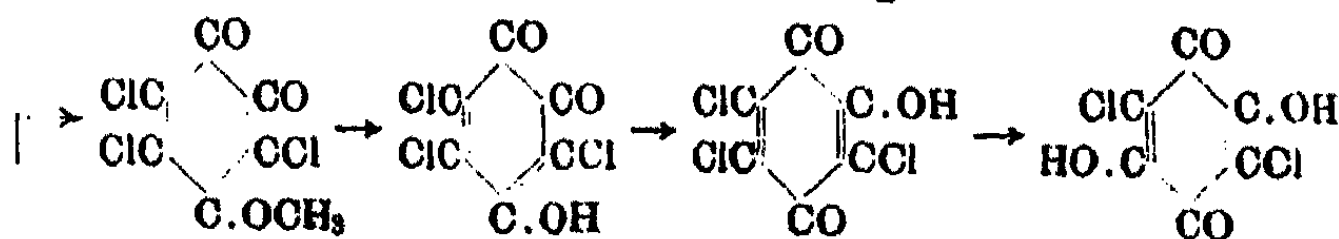
Wird das Reductionsproduct der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen, so entsteht eine tiefrothe Verbindung $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3$, welche alle Merkmale eines Chinons an sich trägt, sie entspricht der Formel $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)\text{O}_2$; beim Behandeln mit starken Säuren tritt Verseifung ein, Methoxyl wird durch Hydroxyl ersetzt und man erhält ein Oxychinon $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OH})\text{O}_2$.

Ueber den Charakter dieser beiden Verbindungen als Chinone kann kein Zweifel aufkommen, beide lassen sich leicht in die entsprechenden Hydrochinone überführen, das Oxychinon durch Alkali auch in Chloranilsäure, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{O}_2$.

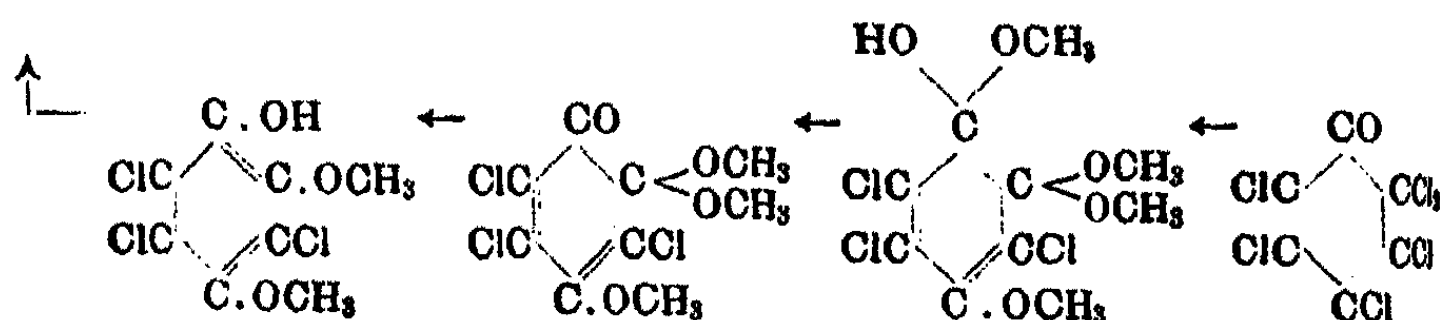
Die Chloranilsäure ist ein *p*-Chinonderivat, das Trichloroxychinon, aus welchem sie entsteht, wird demnach ebenfalls ein *p*-Chinon sein; es tritt in zwei Formen auf, einer rothen und einer gelben, letztere ist die beständigste und stellt jedenfalls ein *p*-Derivat vor; die rothe Modification könnte vielleicht der Reihe des *o*-Benzochinons angehören und durch Umlagerung in das isomere *p*-Derivat übergehen. Durch geeignete Krystallisationsmittel lässt sich aber aus der gelben

Modification die rothe zurückgewinnen, was gegen eine Structurverschiedenheit beider spricht.

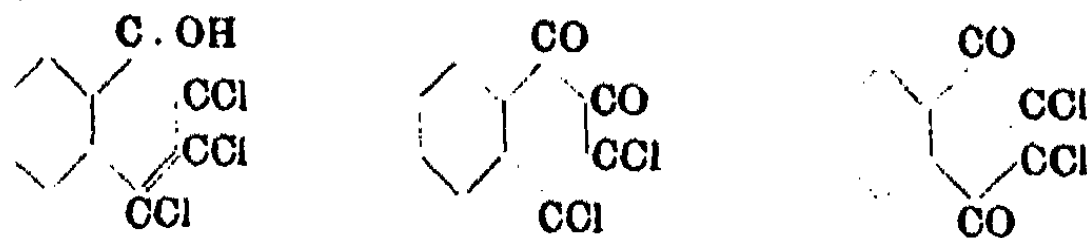
Die Methoxylverbindung, $C_6Cl_3(OCH_3)_3$, ist jedenfalls ein *o*-Derivat, ihre intensive Farbe und ihr sonstiges Verhalten sprechen dafür, bei der Verseifung entsteht daher zunächst ebenfalls ein *o*-Derivat, welches aber nicht beständig sein dürfte. Die folgenden Formeln drücken die hier besprochenen Beziehungen aus:



Von der Methoxylverbindung ausgehend ist es leicht, auch für die vorhergehenden Producte und für das Hexachlorketon selbst die Constitution festzustellen; die folgenden Formeln dürften die richtigen sein.



Die Einwirkung des Methylalkylats vollzieht sich also in der Weise, dass in dem Hexachlorketon CCl_2 in $C(OCH_3)_2$ und CCl in $C(OCH_3)$ übergeht und dann 1 Molekül Methylalkohol addirt wird; die Hydroxylgruppe dieses Moleküls verleiht der Verbindung den Charakter einer schwachen Säure. Durch Erhitzen kann Methylalkohol abgespalten werden, die entstehende Verbindung ist ein *o*-Chinonderivat, ein Acetal, welches in derselben Weise der Reduction zugänglich ist, wie ein Chinon; es wird OCH_3 als $HOCH_3$ abgetrennt und O in OH übergeführt. Dass die so entstehende Verbindung — der Dimethyläther des unsymm. Trichlortrioxycyclohexadiens — bei der Oxydation mit Salpetersäure nicht das *p*- sondern das *o*-Chinon giebt, stimmt mit anderweitigen Beobachtungen überein; so konnten Zincke und Kegel¹⁾ das Trichlor- α -naphthol mit Salpetersäure in Dichlor- β -naphtochinon, mit Chromsäure dagegen in Dichlor- α -naphtochinon verwandeln.



¹⁾ Diese Berichte 21, 1037.

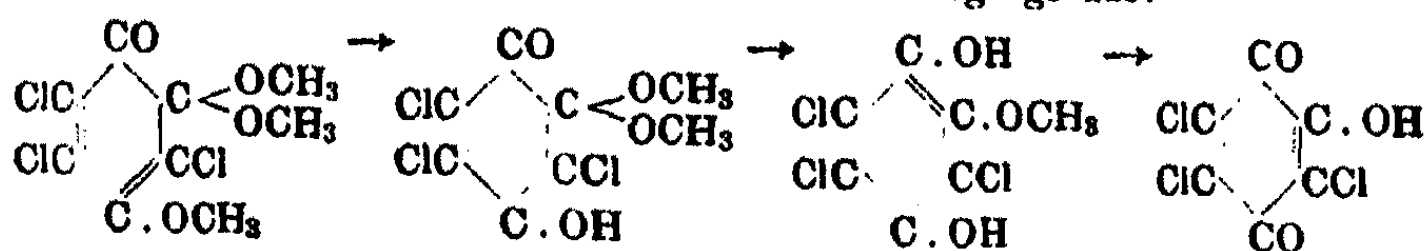
Bei unserer Verbindung ist die Ueberführung in das *p*-Chinon-derivat bis jetzt nicht gelungen; in der Kälte wirkt Chromsäure fast garnicht ein und in der Wärme entsteht sofort das *p*-Oxychinon, $C_6Cl_3(OH)O_2$.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$ Methyl- und Aethylalkohol aufnimmt und wieder abgibt, sowie der saure Charakter der entstehenden Alkoholate. Wahrscheinlich werden verschiedene Ketochloride, Chinone oder Diketone, welche durch Natronlauge keine Spaltung erleiden, sich ähnlich verhalten und direct Alkylate aufnehmen; unsere Versuche beschränken sich in dieser Hinsicht auf die eingangs erwähnten Ketochloride des Phenols, welche aber keine Alkoholverbindungen geben, es trat vielmehr Reduction oder Verharzung ein. Inzwischen sind aber von Loring Jackson und Grindley¹⁾ Versuche ausgeführt, welche zeigen, dass das Chloranil ähnliche Verbindungen zu geben vermag wie das Hexachlorketon C_6Cl_6O .

Die soeben erwähnte Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$, welche durch Abspaltung von Methylalkohol aus dem ursprünglichen Methylat entsteht, kann noch auf eine andere Weise und durch andere Zwischenproducte hindurch in Trichlor-*p*-oxychinon, $C_6Cl_3(OH)O_2$, übergeführt werden.

Beim Erwärmen mit Alkali wird OCH_3 gegen OH ausgetauscht, es entsteht eine Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_2(OH)O$, welche das Verhalten eines Chinonderivats zeigt; bei der Reduction geht O in OH über und gleichzeitig tritt OCH_3 aus, man erhält $C_6Cl_3(OCH_3)(OH)_2$, isomer mit der Hydroverbindung aus Trichlormethoxy-*o*-chinon; durch Oxydation kann Letzteres aus der Hydroverbindung zurückgebildet werden. Hier entsteht dagegen bei der Oxydation Trichloroxy-*p*-chinon, das Zwischenproduct — der Methyläther — konnte nicht gefasst werden.

Die folgenden Formeln drücken diese Uebergänge aus:



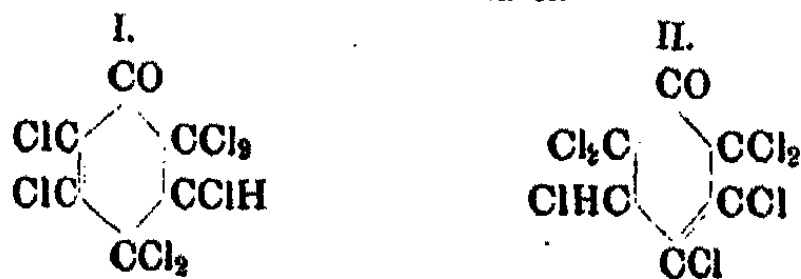
Die Constitution des Hexachlorketons, C_6Cl_6O , darf nach den obigen Versuchen wohl als feststehend angesehen werden, für die übrigen Ketochloride lassen sich dagegen mit Sicherheit keine Constitutionsformeln aufstellen.

Das Tetrachlorketon, $C_6Cl_4H_2O$, welches aus dem gewöhnlichen Trichlorphenol entsteht, kann ein *o*- oder ein *p*-Ketochlorid

¹⁾ Diese Berichte 26, 1631.

sein, entsprechend den beiden gegebenen Formeln; ähnlich ist es bei dem Octochlorketon, C_8Cl_8O , auch hier kann man nicht zwischen den beiden in Betracht kommenden Formeln unterscheiden¹⁾.

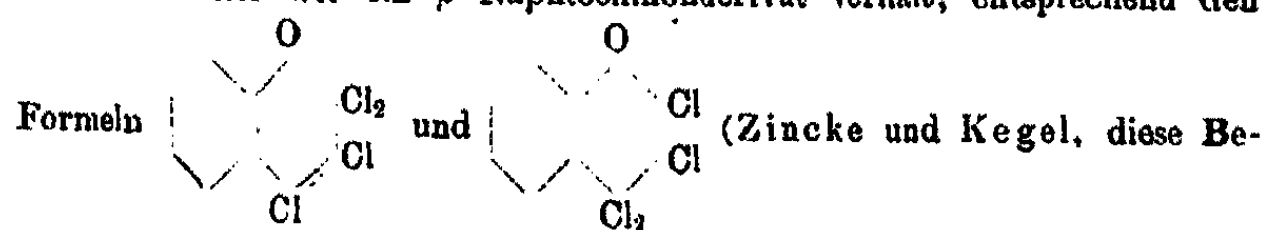
Für die Heptachlorketone, C_6Cl_7HO , sind oben vier Formeln aufgestellt worden, die beiden ersteren kommen aber in Wegfall, da unsere Verbindungen in dasselbe Hexachlorketon übergeführt werden können. Welche von den Formeln



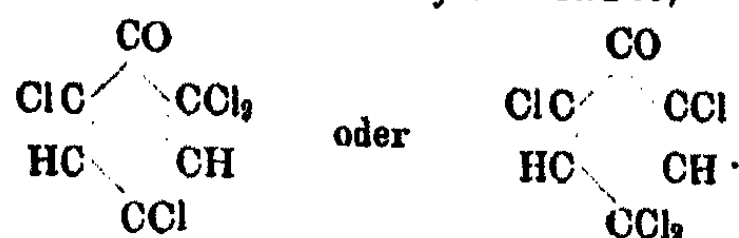
aber dem einzelnen Keton zukommt, ist schwer zu entscheiden. Beide Verbindungen unterscheiden sich wesentlich dadurch, dass die eine (Schmelzpunkt 98°) schon in der Kälte von Jodkalium angegriffen wird unter Bildung von Tetrachlorphenol, die zweite (Schmelzpunkt 80°) erst beim Erwärmen und zwar unter Bildung von Pentachlorphenol. Die bei 98° schmelzende Form verliert leichter Chlor, woraus vielleicht auf die Gruppierung $\cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CClH \cdot CCl_2 \cdot$ (Formel I) geschlossen werden kann, das andere Heptachlorketon würde dann der Formel II entsprechen. Auch das charakteristische Verhalten beider Verbindungen gegen Kaliumacetat und Eisessig lässt sich mit dieser Annahme in Uebereinstimmung bringen. Erstere (Schmelzpunkt 98°) giebt Pentachlorphenol, verliert also Salzsäure und wird reducirt, die zweite (Schmelzpunkt 80°) giebt das bekannte Hexachlorketon, C_6Cl_6O . Bei Formel II für letztere ist das verständlich, es kann hier kein anderer Vorgang stattfinden, bei der Verbindung I dagegen ist die Bildung eines isomeren, eines *p*-Ketochlorids möglich und dieses könnte reducirt werden, während unser Hexachlorketon gegen Eisessig beständig ist.

Ein ganz sicherer Schluss bezüglich der Constitution der beiden Heptachlorketone ist aber zur Zeit nicht möglich; man wird abwarten müssen, bis ein *p*-Hexachlorketon bekannt wird, dessen Untersuchung auch wohl jeden Zweifel bezüglich des beschriebenen Hexachlorketons, welches wie eine *o*-Verbindung reagirt, heben müsste.

¹⁾ Wie schwierig es ist, derartige Fragen zu entscheiden, zeigt das Verhalten des Tetrachlorketons aus α -Naphthol, welches sich einerseits wie ein α -, andererseits wie ein β -Naphthochinonderivat verhält, entsprechend den



Experimenteller Theil.
Tetrachlorketodihydrobenzol,



Die von Benedikt¹⁾ zur Darstellung dieser Verbindung angegebene Methode — Einwirkung von Chlor auf in Salzsäure feinvertheiltes *s*-Trichlorphenol — ist recht brauchbar, nur lässt die Ausbeute nach unseren Erfahrungen zu wünschen übrig.

Bequemer stellt man das Tetrachlorketon durch Einwirkung von Chlorkalk dar, doch hat diese Methode den Uebelstand, dass die Verbindung in öligem Zustand erhalten wird und nur langsam krystallisirt. Das Verfahren ist folgendes: 20 g Trichlorphenol werden in 60 g Eisessig gelöst und nun nach und nach 150—200 g einer Chlorkalklösung, welche etwa 5 pCt. unterchloriger Säure enthält, hinzugefügt. Im Anfang wird kein Chlor frei, erst wenn eine gewisse Quantität Chlorkalk zugefügt ist, tritt dieses ein, die Flüssigkeit trübt sich dann bald unter Gelbfärbung und scheidet ein schweres Oel ab; ist aller Chlorkalk zugefügt, so schüttelt man wiederholt gut um, lässt das Oel absetzen, trennt es und zieht den noch gelösten Theil mit Aether aus. Beim Stehen scheidet das Oel das darin enthaltene Keton allmählich ab, doch nimmt dieses in der Regel längere Zeit in Anspruch, rascher kommt man zum Ziel, wenn man es in Eisessig löst und diesen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird von unverändertem Trichlorphenol und öligen Producten durch Waschen mit etwas Eisessig befreit²⁾, ausgepresst und wiederholt aus Aether-Benzin umkrystallisirt. Benedikt, welcher 119° Schmp. angiebt, wendete Chloroform an, doch ist die Verbindung hierin sehr leicht löslich.

Das von uns erhaltene Tetrachlorketon bildet glasglänzende, fast farblose, monokline Säulen, deren Schmelzpunkt bei 122° liegt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 31.06, Cl 61.17, H 0.37.

Gef. " " 31.50, " 60.83, " 0.92.

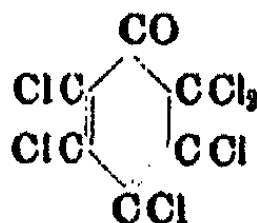
Den Angaben von Benedikt können wir nichts von Bedeutung hinzufügen; ausser Trichlorphenol haben wir keinen charakteristischen Körper aus dem Tetrachlorketon erhalten können; auch die Addition von Chlor war nicht zu erreichen und mit Natriummethylat

¹⁾ Wiener Monath. 4, 233.

²⁾ Die so erhaltene Lösung kann von Neuem mit Chlorkalk behandelt werden.

erhielten wir nur harzige Substanzen, denen Trichlorphenol beigemischt war. Der Uebergang in diese Verbindung findet sehr leicht statt, er wird durch alkoholisches und wässriges Alkali, durch verdünnte und concentrirte Säuren herbeigeführt. Der Verlauf dieser Reduction ist in der Einleitung besprochen.

Hexachlorketodihydrobenzol,



Wir haben dieses Keton aus den beiden Heptachlorketonen durch Abspaltung von Salzsäure, sowie durch Einwirkung von Chlor auf Di- und Trichloranilin (1.3.5 bzw. 1.3.4.5.NH₂ an 1) dargestellt. Die letztere Methode fällt mit der von Langer¹⁾ befolgten zusammen, welcher Chlor auf Pentachloranilin einwirken liess. Am bequemsten ist die Darstellung aus dem leicht zugänglichen Heptachlorketon von 98° Schmp.; man erhitzt dasselbe im Oelbad auf 200—210°, so lange sich noch Entwicklung von Chlorwasserstoff bemerkbar macht, lässt erkalten und krystallisirt aus heissem Benzin um. Enthält das angewandte Heptachlorketon noch von der zweiten Modification (Schmp. 80°), so bildet sich aus diesem beim Erhitzen ein noch zu erwähnender Körper C₁₂Cl₈O₂, welcher aber in Folge seiner Schwerlöslichkeit leicht von dem Hauptproduct getrennt werden kann.

Aus dem bei 80° schmelzenden Heptachlorketon erhält man die Hexachlorverbindung durch Erhitzen mit überschüssigem Kaliumacetat und Eisessig; ist bei 98° schmelzendes Keton zugegen, so entsteht aus diesem Pentachlorphenol, welches durch Ausziehen des Rohproducts mit Sodalösung leicht entfernt werden kann.

Die Ueberführung des Di- und Trichloranilins²⁾ in das Hexachlorketon geschieht in derselben Weise, wie die des *m*-Chloranilins in die Heptachlorverbindung, ein Ueberschuss von Chlor schadet nicht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 122.

²⁾ Beide Verbindungen sind in grösserer Menge schwer zugänglich; man stellt sie aus dem nach O. N. Witt (diese Berichte 8, 143) bereiteten Dichlor-*p*-nitranilin dar. Das 1.3.5-Dichloranilin hat Witt schon beschrieben; das 1.3.4.5-Trichloranilin ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Dichlor-*p*-nitranilin wird mit 20 Th. concentrirter Salzsäure übergossen und durch einen Strom von salpetriger Säure diazotirt, das Diazochlorid scheidet sich als schwerer krystallinischer Niederschlag ab; es zersetzt sich in wässriger Lösung sehr leicht unter Bildung von Phenolen.

Das Hexachlorketodihydrobenzol krystallisirt in quadratischen Formen: Combinationen von Prisma mit dem Octaëder gleicher Ordnung. Die klaren, nur wenig gefärbten Krystalle sind meistens tafelförmig ausgebildet und zeigen einen durchaus monoklinen Habitus. Die aus Heptachlorketon von 98° Schmp. dargestellte Substanz krystallisirt in Nadeln oder in scheinbar monoklinen Säuren, tafelförmige Krystalle sind schwer zu erhalten. Wir glaubten daher anfangs, zwei verschiedene Verbindungen in Händen zu haben, die Krystallmessung hat Identität ergeben.

Der Schmelzpunkt liegt bei 106°, bei 260° tritt Zersetzung ein, es spaltet sich Chlor ab und es entsteht der oben erwähnte Körper $C_{12}Cl_5O_2$ (siehe bei Heptachlorketon). Von Reductionsmitteln wird es zu Pentachlorphenol reducirt, dieselbe Zersetzung erleidet es beim Erhitzen mit 90procentiger Essigsäure, eine Umwandlung von CCl_4 in CO findet nicht statt. In Eisessig- oder Chloroformlösung mit Chlor behandelt bleibt es unverändert.

Analysirt wurden die aus den beiden Heptachlorketonen dargestellten Producte (I aus 98° Schmp. II aus 80° Schmp.).

Analyse: Ber. für C_6Cl_6O .

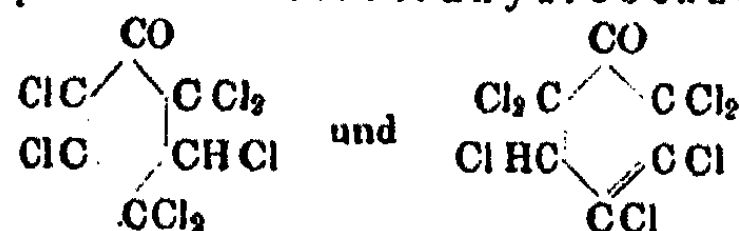
Procente: C 23.95, H 0.00, Cl 70.73.

Gef. „ I » 24.22, „ 0.15, „ 70.97.

„ „ II » 24.21, „ 0.15, „ 70.83.

Eine interessante Verbindung entsteht durch Einwirkung von methylalkoholischem Natron, sie kann auch aus den Heptachlorketonen dargestellt werden und ist mit ihren Umwandlungsproducten unten beschrieben.

Heptachlorketotetrahydrobenzole,



Bei der Einwirkung von Chlor auf *m*-Chloranilin bilden sich zwei, durch ihr Verhalten scharf unterschiedene Heptachlorketone,

man muss daher rasch arbeiten. Durch Zusatz von Wasser und Eis wird es in Lösung gebracht und diese dann auf in Eis und Wasser vertheiltes Kupferpulver gebracht. Nach einiger Zeit wird abfiltrirt und nach dem Trocknen mit heissem Alkohol das entstandene 1.3.4.5-Trichlornitrobenzol (NO_2 an 1) ausgezogen. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig wurden gelbliche Nadelchen erhalten, welche zwar kein reines Product darstellten, aber zur Reduction ausreichend rein waren. Mit Zinn und Salzsäure in bekannter Weise behandelt, lieferten sie das 1.3.4.5-Trichloranilin (NH_2 an 1), dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, spröden, fast farblosen Nadeln, welche bei 100° schmelzen. (Gef. Cl 54.21 pCt., Ber. Cl 54.14 pCt.)

C_8Cl_7HO , bei 98° bzw. 80° schmelzend. Das höher schmelzende (α) entsteht in grösserer Menge und ist leicht rein zu erhalten, während die Darstellung des anderen (β) sehr mühsam ist.

Beilstein¹⁾, welcher durch Chloriren von *m*-Chloracetanilid eine Verbindung C_8Cl_7HO erhielt, fand $78.5 - 80^\circ$ Schmelzpunkt, er dürfte wohl ein Gemenge der beiden Verbindungen in Händen gehabt haben. Der Bildung dieser Ketochloride geht jedenfalls eine Verseifung des Chloracetanilids voraus, wir haben es deshalb nicht für nöthig gehalten, diese Versuche zu wiederholen.

Die Darstellung aus *m*-Chloranilin bietet keine Schwierigkeit, die Ausbeute ist eine gute; man erhält 70—80 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das *m*-Chloranilin wird in 10 Thl. Eisessig gelöst, 1 Th. conc. Salzsäure zugefügt und nun ohne zu kühlen Chlor eingeleitet; die Flüssigkeit erwärmt sich stark und scheidet bald feine weisse Nadeln in so reichlicher Menge ab, dass sie breiartig wird. Diese Nadeln sind *v*-Tetrachloranilin, identisch mit den von Beilstein und Kurbatow durch Reduction von *v*-Tetrachlornitrobenzol erhaltenen Verbindung. Man fährt mit dem Einleiten von Chlor fort, bis nichts mehr aufgenommen wird und lässt dann verschlossen stehen, das Tetrachloranilin geht in Lösung und nach und nach scheiden sich kleine glänzende Kryställchen von Salmiak ab, denen sich bald Krystalle des reinen Heptochlorids beimischen. Nach einigen Tagen wird die Flüssigkeit, welche noch freies Chlor enthalten muss, von den Krystallen getrennt, die Hälfte des Eisessig im luftverdünnten Raum im Wasserbade abdestillirt und die Lösung in einer Schale stehen gelassen. Sobald sich eine dicke Krystallkruste abgesetzt hat, giesst man ab, wäscht mit etwas Eisessig nach und lässt weiter verdunsten; haben sich von Neuem Krystalle abgeschieden, so wird wieder abgegossen, nochmals stehen gelassen und dieses so lange wiederholt, als noch Krystallabscheidung erfolgt. Zuletzt bleibt ein allmählich erstarrendes Oel, im Wesentlichen aus dem bei 80° schmelzenden Keton bestehend; man presst die Krystallkuchen aus und krystallisirt wiederholt aus Aether-Benzin um; ist noch viel des 98° -Ketons vorhanden, so müssen die Krystalle durch Auslesen getrennt werden.

Die nach dem Abdestilliren des Eisessigs erhaltene erste Krystallisation und ebenso die neben dem Salmiak abgeschiedenen Krystalle sind in der Regel nicht ganz frei von der niedrig schmelzenden Verbindung, einmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Benzin genügt zur Reinigung. Die weiteren Krystallisationen enthalten immer beide Formen, man krystallisirt ebenfalls aus Aether-Benzin, liest die leicht kenntlichen monoklinen Krystalle des bei 98° schmelzenden

¹⁾ Diese Berichte 11, 2182.

Ketons aus und sucht das isomere in der Lauge anzuhäufen, um es schliesslich in grösseren Krystallen bekommen und ebenfalls auslesen zu können.

α-Verbindung: Schmelzpunkt 98°.

Krystallisirt aus Aether-Benzin in grossen glänzenden farblosen Säulen von ausgeprägt monoklinem Habitus, welche beim Aufbewahren Glanz und Durchsichtigkeit verlieren. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether ist die Verbindung schon in der Kälte leicht löslich, weniger in kaltem Benzin. Der Geruch ist sehr charakteristisch, stark campherartig. Beim Erhitzen auf 170° tritt Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Hexachlorketon ein, bei höherer Temperatur wird auch Chlor frei.

Analyse: Ber. für C_8Cl_7HO .

Procente: C 21.36, H 0.30, Cl 73.59.

Gef. » » 21.38, » 0.42, » 73.23.

Charakterisirt ist dieses Heptachlorketon durch die Leichtigkeit, mit welcher es sich reduciren lässt. Von Zinnchlorür, Natriumsulfit oder Jodkalium wird es in essigsaurer Lösung zu Tetrachlorphenol, identisch mit dem von Zincke und Wallbaum¹⁾ erhaltenen reducirt, beim Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig geht es in Pentachlorphenol über, ebenso beim Erhitzen mit Alkohol auf 250°.

β-Verbindung. Schmelzpunkt 80°.

Krystallisirt aus Aether-Benzin in schönen glänzenden Krystallen, welche ihrer Auslöschungsrichtung nach rhombisch sind. Es zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse, wie die bei 98° schmelzende Verbindung.

Analyse: Ber. für C_8Cl_7HO .

Procente: C 21.36, H 0.30, Cl 73.59.

Gef. » » 21.93, » 0.60, » 73.12.

Von der isomeren Verbindung unterscheidet es sich wesentlich durch sein Verhalten beim Erhitzen, gegen einige Reductionsmittel und gegen Kaliumacetat. Beim Erhitzen auf 220° spaltet sich Chlor-

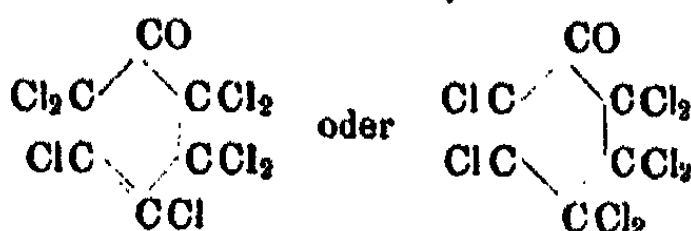
¹⁾ Ann. Chem. 261, 246. Aus warmem Benzin umkrystallisirt, schmolz das von uns dargestellte Tetrachlorphenol bei 65.5° (Zincke und Wallbaum 67°), die Benzoylverbindung bei 114.5° (Zincke und Wallbaum 113—115°). Die Acetylverbindung mit Acetylchlorid dargestellt, bildet durch Zusatz von Wasser aus der Lösung in Eisessig abgeschieden, weisse glänzende Nadeln, welche bei 59° schmelzen. (Ber. 51.78 Cl. Gef. 52.10 Cl). Salpetersäure oxydirt das Tetrachlorphenol zu Trichlorchinon. (Schmp. 166°). Chlor führt es in Heptachlorketon über: ob nur das eine entsteht oder beide, konnten wir nicht entscheiden.

wasserstoff und Chlor ab und es entsteht eine Verbindung, welcher die Formel $C_{12}Cl_8O_2$ zuzukommen scheint.²⁾

Zinnchlorür reducirt zu Tetrachlorphenol, Alkaliluft und Jodkalium in Eisessiglösung zu Pentachlorphenol, die Einwirkung von Jodkalium erfolgt in der Kälte nur sehr langsam, rasch beim Erhitzen, Kaliumacetat endlich entzieht nur Chlorwasserstoff, es entsteht Hexachlorketodihydrobenzol, identisch mit dem durch Erhitzen der isomeren Heptachlorverbindung erhaltenen.

Gegen Natriummethylat verhalten sich die beiden Heptachlorketone insofern gleich, als beide das Methylat $C_7Cl_8(OCH_3)_4O$ liefern, welches auch aus dem Hexachlorketon entsteht. Bei dem α -Heptachlorketon entsteht aber gleichzeitig in reichlicher Menge Pentachlorphenol, während die β -Verbindung glatter reagiert. Mit den in der Einleitung entwickelten Anschauungen über die Constitution der beiden Heptachlorketone dürfte das wohl im Einklang stehen.

Octochlorketotetrahydrobenzol.



Man löst Pentachlorphenol³⁾ in 10 Theile Eisessig, sättigt die Lösung mit Chlor, lässt sie einige Zeit stehen und verdunstet dann den Eisessig. Der ausgepresste Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin gereinigt. Auf diese Weise ist die Verbindung von Benedikt³⁾ dargestellt worden, später haben Zincke und Wallbaum sie durch Chloriren von Perchlor-*m*-Oxybenzoesäure erhalten. Aus der Hexachlorketoverbindung lässt sich nach unseren Beobachtungen das Octochlorid nicht darstellen, ebensowenig aus

¹⁾ Dieselbe Verbindung entsteht bei 260—270° aus dem Hexachlorketon und α -Heptachlorketon, welches zunächst Salzsäure verliert. Sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich, lässt sich aber aus Nitrobenzol ganz gut umkrystallisiren; man erhält weiche glänzende Nadeln von rein weisser Farbe, welche bei 280° noch nicht schmelzen. Irgend welchen Umänderungen haben wir die Verbindung nicht unterziehen können, sie ist ausserordentlich beständig. Die Analyse stimmt annähernd auf die Formel $C_{12}Cl_8O_2$, (Gef. 31.91 resp. 31.78 C und 62.03 Cl. Die erste Verbrennung auf nassem Wege. Ber. 31.34 C und 61.70 Cl). Wahrscheinlich liegt in der Verbindung ein Diphenylderivat vor.

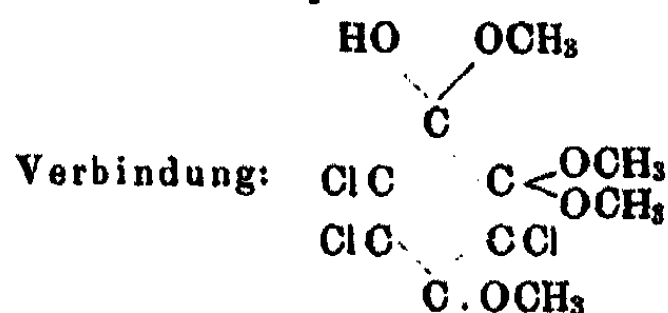
²⁾ Die Darstellung von Pentachlorphenol gelingt recht gut nach der von Weber und Wolff angegebenen Methode aus Hexachlorbenzol (diese Berichte 18, 335). Aus je 5 g Hexachlorbenzol wurden 3 bis 3.2 g Pentachlorphenol gewonnen; 1 g blieb unverändert.

³⁾ Monatsh. für Chemie 4, 607.

Chlorderivaten des Anilins, die Aufnahme von Chlor geht hier nur bis zur Bildung des Hexachlorketons. Umgekehrt haben wir aus dem Pentachlorphenol das Hexachlorketon nicht erhalten können, es entstand immer das Octochlorketon. Benedikt hat dagegen einmal eine kleine Quantität eines Hexachlorids abscheiden können, wenigstens stimmt die Chlorbestimmung für das Vorliegen desselben.

Das Octochlorid bildet grosse, glänzende, nur wenig gefärbte Krystalle. Es schmilzt bei 103° (Zincke und Wallbaum $105-106^{\circ}$) und ist unzersetzt flüchtig. Reductionsmittel führen es in Pentachlorphenol über, von methylalkoholischem Kali wird es in der Kälte nicht angegriffen, erst beim Erhitzen erfolgt allmählich Zersetzung unter Abscheidung von Chlornatrium, welche aber zu unerquicklichen braunen Producten führt.

Einwirkung von Natriummethylat auf das Hexachlorketon und die beiden Heptachlorketone.



Wie bereits mehrfach erwähnt worden ist, entsteht aus den genannten drei Verbindungen unter dem Einfluss von Natriummethylat ein und dieselbe Verbindung: obiges Methylat, welches zugleich Acetal und Hemiacetal ist. Zur Darstellung grösserer Mengen dieser Substanz haben wir ausschliesslich das sehr leicht zugängliche Gemenge der beiden Heptachlorketone benutzt, wie es auf oben angegebene Weise erhalten wird.

Die Darstellung des Methylats geschieht in folgender Weise: Je 30 g der Ketochloride werden in 60 g Methylalkohol gelöst, die Lösung gut durch Eis gekühlt und nun langsam unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 11 g Natrium in 100 g Methylalkohol zufließen gelassen. Die Reaction ist eine energische, von starker Wärmeentwicklung begleitete, weshalb stets für ausreichende Kühlung Sorge getragen werden muss. Ist alles Methylat eingetragen, so lässt man noch einige Zeit in Eis stehen, verdünnt dann die schwach alkalische, gelbliche Flüssigkeit mit Eisstücken und Wasser (zusammen 300 g), wodurch das reichlich abgeschiedene Kochsalz in Lösung geht und ein indifferent, bisweilen etwas harziger Körper abgeschieden wird. Von diesem wird abfiltrirt und die Flüssigkeit sogleich in mit Eis versetzte Salzsäure einfließen gelassen, das Methylat scheidet sich neben Pentachlorphenol als weisser flockiger

Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und mit Aether ausgezogen wird. Das Pentachlorphenol geht in Lösung, das Methylat bleibt als weisses Pulver zurück. Man erhält etwa 30 pCt. der theoretischen Ausbeute¹⁾.

Zur Reinigung krystallisirt man aus Aceton oder warmem Methylalkohol um, muss aber zu langes Erwärmen vermeiden, da leicht Zersetzung unter Abspaltung von Methylalkohol eintritt, die Flüssigkeit färbt sich dann gelb und scheidet auf Zusatz von Wasser ein gelbes Oel ab, welches langsam krystallinisch wird (vgl. die folgende Verbindung).

Das Methylat $C_6Cl_3(OCH_3)_4O$ bildet wasserhelle, gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle; es schmilzt bei raschem Erhitzen unter Gelbfärbung bei $142-143^\circ$, bei langsamem Erhitzen tritt Zersetzung und Gelbfärbung schon bei viel niedrigerer Temperatur ein. In Aether und Benzin löst sich die Verbindung schwer, etwas leichter in Benzol, leicht in heissem Methylalkohol, in Aceton und Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}Cl_3O_5$.

Procente: C 37,57, H 4,10, Cl 33,29.

Gef. " " 37,59, 37,40, " 4,26, 3,96, " 33,32, 33,71.

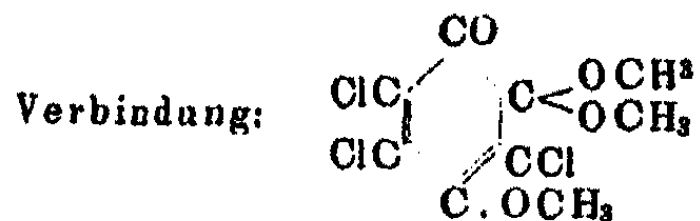
Die Verbindung zeigt einen deutlich sauren Charakter, sie löst sich in Ammoniak, Soda, Baryt mit gelblicher Farbe zu salzartigen Verbindungen. Die Lösung des Baryumsalzes wird durch Kohlensäure nicht zersetzt, im luftverdünnten Raum trocknet sie zu einer körnig-krystallinischen gelblichen Masse ein.

Beim Erhitzen für sich oder mit Lösungsmitteln spaltet das Methylat ein Mol. Methylalkohol ab und geht in die indifferente Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$ über (s. unten); mit Natronlauge oder Barytwasser tritt weiter gehende Zersetzung ein, es entsteht die alkali-

¹⁾ Die Flüssigkeit, aus welcher Methylat und Pentachlorphenol gefällt worden sind, enthält noch von letzterem, sowie verschiedene andere Producte, welche aber nicht krystallisiren wollten, wir haben diese Nebenproducte, so gut es ging, auf Pentachlorphenol und das später zu beschreibende Trichloroxychinon verarbeitet. Man zieht die Flüssigkeit mit Aether aus, lässt abdunsten, löst in etwas Eisessig, setzt Salzsäure zu und kocht kurze Zeit, wodurch das Oxychinon entsteht. Es wird wieder mit Aether ausgezogen und der Rückstand, welchen der Aether hinterlässt, mit wässriger schwefliger Säure übergossen. Das Trichloroxychinon geht als Hydroverbindung in Lösung, die Pentachlorverbindung bleibt ungelöst. Das Hydrochinon kann mit Aether ausgeschüttelt werden, scheidet sich aber auch schon beim Stehen der Lösung ab, weshalb diese bald vom Phenolderivat abfiltrirt werden muss.

Was den bei der Darstellung des Methylats sich bildenden indifferenten Körper angeht, so lässt sich derselbe durch Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure reinigen und schmilzt dann bei 183° ; er ist sehr beständig und scheint eine complicirtere Zusammensetzung zu besitzen.

lösliche Verbindung: $C_6Cl_3(OCH_3)_3(OH)O$; beim Kochen mit Säuren spalten sich alle Methoxyle ab unter Bildung von Oxychinon $C_6Cl_3(OH)O_2$



Wird aus dem Methylat durch längeres Erhitzen auf 130° dargestellt; weniger sicher ist die Darstellung durch Kochen der Lösungen des Methylats in Aceton, Methylalkohol oder Eisessig.

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in dicken, durchsichtigen, gelben Tafeln, welche bei 78° schmelzen; sie ist in Benzin schwer, in Aether, Eisessig, Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_9H_3Cl_3O_4$.

Procente: C 37,57, H 3,16, Cl. 37,00.

Gef. " " 37,42, " 3,36, " 37,34.

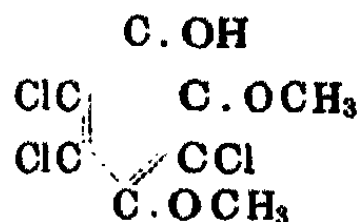
Charakterisirt ist die Verbindung durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Alkohol addirt, es genügt, der Lösung in Methylalkohol einige Tropfen wässriges Alkali hinzuzufügen, um das Methylat zurückzuerhalten.

Ebenso leicht wird Aethylalkohol aufgenommen, das entstehende Aethylat ist leichter zersetzlich wie das Methylat, man kann es nicht umkrystallisiren, sondern reinigt es durch Lösen in Soda und Ausfällen mit Essigsäure, es bildet dann kleine weisse, bei etwa 140° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, deren Chlorgehalt 31,52 pCt. betrug, während sich 31,89 pCt. berechnen.

Im Uebrigen ist die Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$ ein Chinon, also ein Dihydrobenzolderivat, durch Reductionsmittel — Zinnchlorür, Alkalisulfit — geht sie in ein wirkliches Benzolderivat, in $C_6Cl_3(OCH_3)_3OH$, in Trichlor-*o,p*-dimethoxyphenol über, welches auch direct aus dem Methylat $C_6Cl_3(OCH_3)_4OH$ erhalten werden kann.

Beim Erwärmen mit Alkali geht die Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$ in Lösung, es findet Austausch von OCH_3 gegen OH statt, das entstehende Product ist identisch mit dem aus dem Methylat auf gleiche Weise erhaltenen; es ist ebenfalls noch ein Chinon.

Trichlor-*o,p*-dimethoxyphenol,



Man stellt es am besten aus dem Methylat her. Dasselbe wird in Mengen von 1—2 g in etwa 6—8 Thl. Eisessig gelöst, die

Lösung zum Sieden erhitzt und eine frisch bereitete concentrirte Lösung von Zinnchlorür zugefügt. Die Lösung nimmt anfangs eine dunkle Färbung an, wird aber bei weiterem Erwärmen mit Zinnchlorür wieder hellgelb und dann auf Zusatz von etwas Salzsäure fast farblos. Man verdünnt nun mit verdünnter Salzsäure und lässt einige Zeit stehen; das Reductionsproduct scheidet sich in Form feiner Nadeln ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen wird aus heissem Benzin umkrystallisirt. Die Ausbeute ist nicht sehr gross, im günstigsten Fall erhält man aus 5 g Methylat 2 g. Die Benzinmutterlaugen enthalten bisweilen in geringer Menge einen zweiten Körper, dessen Natur wir aber nicht ermitteln konnten. In der Zinnflüssigkeit sind nur noch ölige Producte enthalten.

Etwas besser ist die Ausbeute bei Anwendung von Alkalibisulfit, trotzdem dass sich hier zwei Nebenproducte bilden, der auch durch Alkali entstehende Körper, $C_6Cl_3(OCH_3)_2OH.O$ und das Trichloroxyhydrochinon, welches durch vollständige Verseifung entsteht.

Man verfährt ähnlich, wie oben, löst in 10 Thl. Eisessig, erhitzt zum Sieden und fügt nun einen sehr grossen Ueberschuss von Alkalibisulfit zu (etwa das gleiche Volum der käuflichen conc. Lösung). Beim Erwärmen tritt allmählich hellere Farbe ein, dann wird mit dem doppelten Volum verdünnter Salzsäure versetzt und stehen gelassen; in der Regel ist die ausgeschiedene Substanz für die weitere Verwendung ausreichend rein. Im Filtrat sind die Nebenproducte enthalten, man kann sie durch Ausschütteln mit Aether gewinnen und durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigen und trennen; färben sie sich dunkel, so löst man zweckmässig in wässriger schwefliger Säure und zieht wieder mit Aether aus.

Der Trichloroxyhydrochinondimethyläther wie die Verbindung auch genannt werden kann, krystallisirt aus heissem Benzin in langen farblosen Nadeln, welche bei 110° schmelzen; in Alkohol, Eisessig, Benzol ist er leicht löslich, kohlensaures Natron und Natronlauge lösen ohne Veränderung.

Analyse: Ber. für $C_8Cl_3H_7O_3$.

Procente: C 37.30, H 2.75, Cl 41.32.

Gef. » » 37.39, » 2.81, » 41.56.

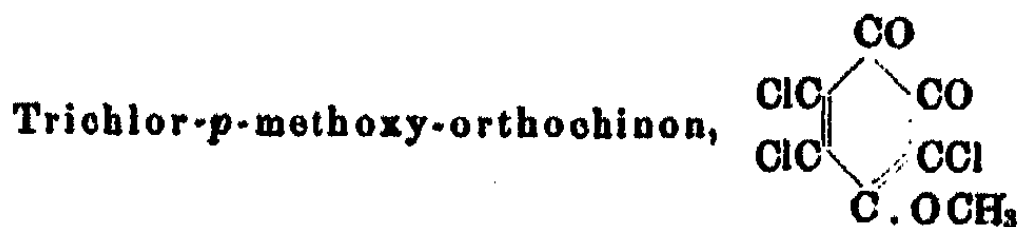
Acetylverbindung. Mit Acetylchlorid dargestellt und aus Petroleumäther umkrystallisirt. Grosse, wasserhelle dicke Tafeln, Schmelzpunkt 65° , in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_8Cl_3(OCH_3)_2OC_2H_5O$.

Procente: Cl 35.52.

Gef. » » 35.57.

Der Dimethyläther unterliegt unter Abspaltung von Methyl leicht der Oxydation, beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht



Die Oxydation muss sehr vorsichtig ausgeführt werden, da leicht Verseifung eintritt und sich Trichloroxychinon bildet. Der oben beschriebene Dimethyläther des Trichloroxyhydrochinons wird in kleinen Mengen mit Eisessig zum Brei angerührt und nun vorsichtig tropfenweise die eben ausreichende Menge von Salpetersäure 1.4 spec. Gew. zugefügt. Die Oxydation tritt sofort ein, der Aether löst sich unter Entwicklung von Stickoxyden mit tiefrother Farbe, man lässt kurze Zeit stehen und fügt dann tropfenweise Eiswasser zu bis Abscheidung des *o*-Chinonderivates beginnt, beim Stehen krystallisirt dann die Hauptmenge in tiefrothen dicken Nadeln aus, durch weiteren Zusatz von etwas Wasser kann der Rest abgeschieden werden. In der Mutterlauge bleibt das entstandene Trichloroxychinon, durch Aether wird es der Lösung entzogen.

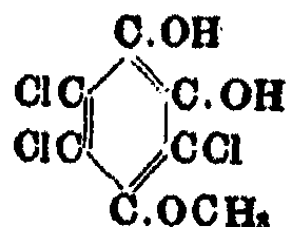
Der Methyläther des Trichlor-*p*-oxy-*o*-chinons zersetzt sich verhältnissmässig leicht, er ist aber doch beständiger wie z. B. Tetrachlor- und Tetrabrom-*o*-benzoquinon; aus warmem Benzol-Benzin kann er umkrystallisirt werden, man erhält tiefrothe, bei 93 bis 94° schmelzende Blättchen, welche ausser in Benzin in den gebräuchlichen Mitteln leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3(OCH_3)O_2$.

Procente: C 34.81, H 1.25, Cl 44.06.

Gef. » » 35.29, » 1.36, » 43.77.

Mit Alkali übergossen, nimmt der Körper eine blaugrüne Farbe an und löst sich dann langsam zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche kleine Mengen der entsprechenden Hydroverbindung zu enthalten scheint. Von wässriger schwefliger Säure wird das *o*-Chinonderivat leicht und glatt reducirt; in essigsaurer Lösung geht es auf Zusatz von conc. Salzsäure in Trichlor-oxy-*p*-chinon über, d. h. es tritt Verseifung und Umlagerung ein. Die rothe Lösung des Aethers färbt sich durch die Salzsäure bedeutend dunkler, sie enthält jetzt jedenfalls das Trichlor-*p*-oxy-*o*-chinon, wird aber rasch heller und scheidet das isomere *p*-Chinonderivat in orangegelben Blättchen ab. Das *o*-Derivat wird wie ähnliche Verbindungen des β -Naphtochinons nicht beständig sein.

Trichlor-*p*-methoxybrenzcatechin,

Entsteht aus dem oben beschriebenen *o*-Chinonderivat durch Reduction mit wässriger schwefliger Säure in der Kälte; durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol und später verdünntem Methylalkohol wird es gereinigt.

Feine weisse Nadeln oder dicke spitzige Krystalle (aus Benzol). Schmp. 118°, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Kohlensaures Natron und Aetznatron lösen ohne Veränderung. Salpetersäure oxydirt zu dem entsprechenden *o*-Chinon.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$.

Proc.: C 34.53, H 2.07, Cl 43.69.

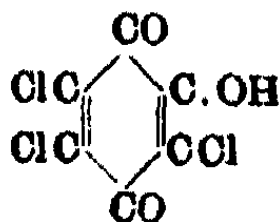
Gef. » » 34.34, » 2.28, » 43.59.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid dargestellt, aus Petroleumäther krystallisirt. Kurze, dicke, zu strahligen Aggregaten vereinigte Nadeln. Schmp. 103°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$.

Procents: Cl 32.48.

Gef. » » 32.63.

Trichlor-*o*-oxy-*p*-Chinon,

Wird am einfachsten aus dem Methylat dargestellt; man löst dasselbe in heisser Essigsäure, setzt etwas conc. Salzsäure zu und kocht einige Zeit; die Umwandlung erfolgt ziemlich rasch. Die rothe Lösung wird erkalten gelassen; wobei sich der grösste Theil des Oxychinons in rothen Blättern ausscheidet; der Rest kann nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. Auch aus verschiedenen Umwandlungsproducten des Methylats kann das Oxychinon gewonnen werden, namentlich leicht aus dem *o*-Chinonderivat, welches durch Mineralsäuren sofort in das Trichloroxychinon übergeht. Nebenproducte von den Darstellungen der vorher beschriebenen Verbindungen lassen sich oft auf diese Verbindung verarbeiten; man kocht in Eisessiglösung mit conc. Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt und zieht mit Aether aus.

Das Trichloroxy-*p*-chinon zeichnet sich dadurch aus, dass es in zwei Modificationen auftritt, einer orangerothern und einer mehr

gelben; letztere ist die stabile. Der Schmelzpunkt liegt bei 194°. Die orangerothe bildet sich beim langsamen Krystallisiren aus der gelben Verbindung, namentlich aus einer ätherischen Lösung, welche etwas Eisessig enthält, werden dicke, gut ausgebildete, durchsichtige Prismen erhalten, welche beim Liegen langsam, beim Erwärmen rasch in die gelbe Form übergehen, die rothen Krystalle werden an einzelnen Stellen gelb und zerfallen schliesslich zu einem gelben Pulver. In den Löslichkeitsverhältnissen beider Formen zeigt sich kein auffallender Unterschied, sie sind in Benzin schwer, in Benzol, Aether, Eisessig leicht löslich; auch gegen Alkali verhalten sich beide ganz gleich.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3(OH)_3$

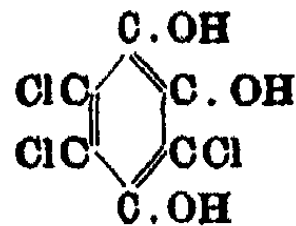
Procente: C 31.67, H 0.45, Cl 46.77.

Gef. » » 31.98, » 0.76, » 46.37.

In Wasser löst sich das Trichloroxy-*p*-chinon mit tief violetter Farbe, durch Zusatz von Mineralsäure verschwindet die Färbung sofort, nicht aber durch Essigsäure, noch charakteristischer ist das Verhalten gegen Alkali. Mit Natronlauge in Berührung gebracht färbt sich die Verbindung dunkel und löst sich dann zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit, beim Verdünnen mit Wasser tritt tief violette Färbung ein, welche durch Mineralsäure verschwindet. Es sind dieses Erscheinungen, welche mit den neueren Dissociationstheorien recht hübsch im Einklang stehen.

Durch Erwärmen mit Alkali geht das Trichloroxychinon in Chloranilsäure über.

Trichloroxyhydrochinon,



Entsteht aus der oben beschriebenen Verbindung beim Zusammenbringen mit schwefliger Säure. Das Chinon löst sich rasch auf, beim Stehen scheidet sich das Hydrochinon körnig-krystallinisch aus; man filtrirt und krystallisirt aus heissem Benzol um.

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in langen breiten Nadeln, welche an der Luft unter Abgabe von Benzol rasch verwittern, aus warmem Eisessig scheidet sie sich in dicken klaren Krystallen ab, welche Eisessig enthalten; in Alkohol und Aether ist sie leicht, in Benzin schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3(OH)_3$.

Procente: C 31.40, H 1.32, Cl 46.36.

Gef. » » 31.49, » 1.58, » 46.40.

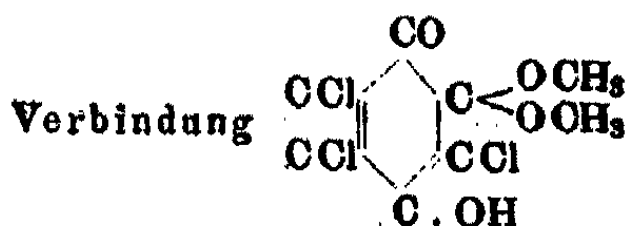
Die Verbindung löst sich farblos in Wasser, beim Erhitzen tritt violette Färbung ein; Alkali giebt eine tiefgrüne, beim Stehen bräunlich werdende Lösung, es entsteht hierbei durch Oxydation Trichloroxychinon.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt, aus Benzin-Benzol umkrystallisirt. Feine weisse Nadeln. Schmp. 171°.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$.

Procente: Cl 29.92.

Gef. » » 29.84.



Entsteht durch Einwirkung von Alkali auf die Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$, kann aber direct aus dem Methylat $C_6Cl_3(CH_3)_4OH$ dargestellt werden. Man erwärmt dasselbe mit verdünnter Natronlauge so lange auf dem Wasserbade, bis verdünnte Essigsäure nur noch geringe Abscheidung von unverändertem Methylat giebt, dann lässt man vollständig erkalten, säuert mit Essigsäure an, filtrirt von ausgeschiedenem unverändertem Methylat, setzt ausreichend Salzsäure zu, filtrirt eventuell nochmals, zieht wiederholt mit Aether aus und krystallisirt den beim Verdunsten des Aethers gebliebenen, gut ausgepressten Rückstand aus heissem Benzol um.

Kurze dicke kaum gefärbte Nadeln, welche durch Abgabe von Benzol rasch verwittern, sie schmelzen bei 159—160° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Wasser löst bemerkbare Mengen, Benzin nur sehr wenig, Alkohol, Aether, Eisessig reichlich.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3H_7O_4$.

Procente: C 35.12, H 2.59, Cl 38.90.

Gef. » » 35.42, » 2.57, » 38.96.

Auch diese Verbindung geht leicht in das Oxy-*p*-Chinon, $C_6Cl_3(OH)O_2$ über, schon beim Kochen mit Wasser erfolgt diese Zersetzung, leicht tritt sie durch Säuren ein, nicht aber bei Gegenwart von Alkali. Durch Reduction in alkalischer Lösung wird ein Molekül CH_3OH abgespalten und Sauerstoff in Hydroxyl übergeführt.

Die Salze, welche die Verbindung zu bilden vermag, sind intensiv gelb gefärbt, das Baryumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, es bildet kleine goldgelbe glänzende Täfelchen, in Wasser ist es leicht löslich.

Analyse: Berechnet Procente Ba 18.57

Gefunden » » 18.39.

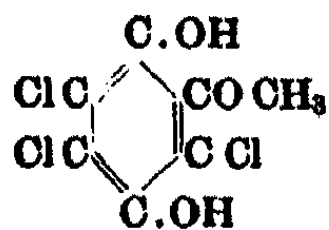
Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid dargestellt und aus Benzin umkrystallisirt. Dicke farblose Prismen oder Tafeln, Schmelzpunkt 91°.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3(OCH_3)_2(OC_2H_3O)O$.

Procente: Cl 83.72.

Gef. „ „ 83.96.

Trichlor-*o*-methoxyhydrochinon,



Diese mit dem oben beschriebenen Trichlormethoxybrenzcatechin isomere Verbindung entsteht aus der vorhergehenden durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung. Man muss auf dem Wasserbade so lange erhitzen, bis Entwicklung von Wasserstoff deutlich sichtbar ist und die Flüssigkeit die gelbe Farbe verloren hat, dann wird er erkalten gelassen, rasch filtrirt und mit Salzsäure stark angesäuert. Die Flüssigkeit trübt sich und scheidet nach einiger Zeit einen Theil des Reductionsproducts in Nadeln ab, welche nach dem Trocknen aus Benzin unter Zusatz von etwas Benzol umkrystallisirt werden. Den in der sauren Flüssigkeit verbliebenen Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether.

Das Trichlormethoxyhydrochinon krystallisirt aus Benzin-Benzol in compacten, harten, farblosen Krystallen, welche bei 116° schmelzen, aus heisser verdünnter Salzsäure in dicken glänzenden, wasserhaltigen Nadeln, aus Eisessig ebenfalls in Nadeln, welche Eisessig enthalten und verwittern.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3(OCH_3)(OH)_2$

Procente: C 34.58, H 2.07.

Gef. „ „ 34.51, „ 2.15.

Kohlensaures Natron löst ohne Zersetzung; Salpetersäure oxydirt zu Trichloroxy-*p*-chinon, ein Methoxy-*p*-chinon hat noch nicht isolirt werden können.

Die Acetylverbindung, welche leicht entsteht ist bis jetzt harzig geblieben und zeigt keine Neigung zur Krystallisation.

98. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf *o*- und *p*-Diamine. Ueberführung derselben in Diketone und Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 19. Februar.)

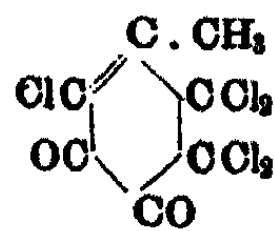
Für die Darstellung gechlorter *o*-Diketone und *o*-Chinone stehen zur Zeit zwei Methoden zur Verfügung; man kann sie aus den *o*-Amidophenolen durch Chloriren der salzsauren Salze erhalten oder auch direct von *o*-Chinonen resp. deren Hydroverbindungen ausgehend. Die erstere Methode hat augenscheinlich eine grössere praktische Bedeutung, da *o*-Amidophenole im Grossen und Ganzen leicht zugänglich sind; in der Naphtalin- und namentlich auch in der Benzolreihe hat sie sich trefflich bewährt. F. Küster und ich konnten ohne besondere Schwierigkeiten grössere Quantitäten des Hexachlordiketons

der *R*-Hexenreihe, $\text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CO}$
 $\text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO}$, auf diese Weise darstellen.

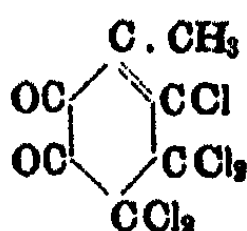
Weniger glatt verläuft die Reaction bei den Homologen des Benzols; schon das *o*-Amidokresol (1.2.4-OH an 1) giebt sehr

schlechte Ausbeuten an Diketon: $\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CCl} \cdot \text{CO}$
 $\text{CCl}_2 - \text{CCl}_2 \cdot \text{CO}$, es entstehen hier in grosser Menge harzige Nebenproducte, ganz ähnlich ist es mit dem *o*-Amidoxylanol aus *m*-Xylol (1.2.4.6-OH an 1).

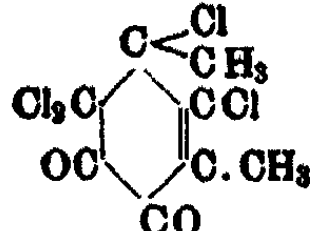
Recht günstige Resultate erhält man aber, wenn an Stelle der *o*-Amidophenole die ebenso leicht zugänglichen *o*-Diamine in Form der salzsauren Salze angewendet werden. Aus dem *o*-Diamidotoluol (1.2.4) und dem *o*-Diamido-*m*-xylol (1.2.4.6) entstehen, wie Versuche der HHrn. Bergmann und Franke lehren, die zugehörigen Diketochloride in sehr guter Ausbeute und grosser Reinheit. Auch das schwer zugängliche β -Trichlortoluol von Seelig (1.2.3.4-CH₃ an 1) hat Hr. Prenntzell mit Hilfe der Diamidoverbindung in ein Diketon überführen und so ein zweites Diketochlorid der Toluolreihe darstellen können.



aus Diamidotoluol



aus β -Trichlortoluol

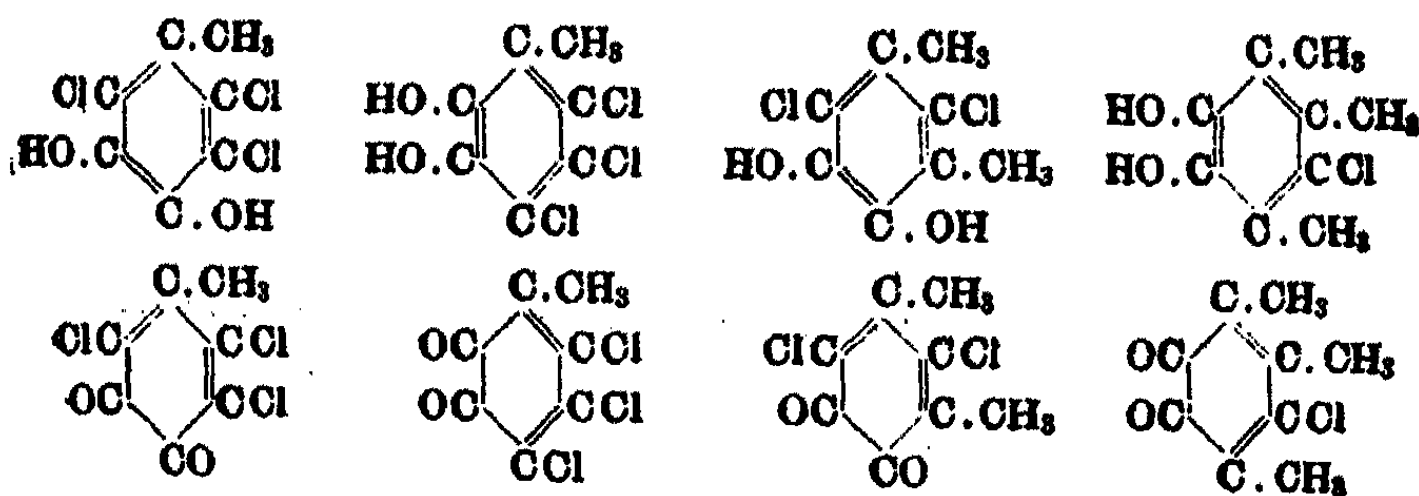


aus *o*-Diamido-*m*-xylol

Nicht so gut sind die Resultate bei dem *o*-Diamido-Pseudocumol ausgefallen; das Diketochlorid entsteht zwar auch hier, hat sich aber bis jetzt nicht reinigen lassen.

Nach den bei den Hexachlor-*o*-diketo-*R*-hexen gemachten Erfahrungen müssen diese Diketochloride bei der Reduction Homologe

des Brenzcatechins geben, welche ihrerseits durch Oxydation die zugehörigen *o*-Chinone liefern. Das ist denn auch der Fall, sämtliche oben erwähnten Diketochloride lassen sich leicht reduciren und die Reductionsproducte können wieder oxydirt werden. Wir haben auf diese Weise die folgenden Derivate von Homologen des Brenzcatechins und *o*-Benzochinons kennen gelernt.



Die Derivate des Pseudocumols und des β -Trichlortoluols sind bis jetzt nur mit Hilfe der Diamine zu erhalten, die entsprechenden Amidophenole, von denen anfangs ausgegangen werden sollte, liessen sich nicht darstellen.

Ähnlich wie die *o*-Diamine verhalten sich die *p*-Diamine und auch hier ist ein *p*-Diketochlorid zugänglich geworden, das auf anderer Weise nicht zu erhalten war, nämlich die Verbindung:

$\text{C}(\text{Cl})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{C}(\text{Cl})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{Cl})_2$ Hr. Minssen hat sie aus dem α -Trichlortoluol (1.2.4.5. CH_3 an 1) durch das *p*-Diamin leicht darstellen können; durch Addition von Chlor an Trichlortoluchinon liess sie sich nicht darstellen, es trat gleichzeitig Substitution in der Seitenkette ein.

Was die Ausführung der Methode angeht, so werden die salzsauren Salze der *o*-Diamine mit 7–8 Th. Eisessig übergossen, 1 Th. concentrirte Salzsäure zugesetzt und nun unter Abkühlen Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit ganz gesättigt ist. Anfangs tritt Dunkel-färbung ein, später wird, indem das Salz nach und nach in Lösung geht, die Flüssigkeit heller und setzt schliesslich Salmiak ab. Man lässt 24 Stunden stehen, giesst die noch chlorhaltige, schwach weingelbe Flüssigkeit vom Salmiak ab, destillirt im Wasserbade bei vermindertem Druck die Hälfte des Eisessigs ab und lässt verdunsten.

Die letzte Reinigung kann durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin geschehen.

Besondere Vorsicht ist bei der Verarbeitung des Trichlor-*o*-diamidotoluols nöthig; dasselbe bildet kein salzsaures Salz, man sättigt hier zweckmässig die mit concentrirter Salzsäure versetzte Eis-

essiglösung mit Salzsäuregas und leitet dann erst Chlor ein. Zu grosse Mengen dürfen bei dieser Verbindung nicht in Arbeit genommen werden.

Der Zusatz von wässriger Salzsäure ist unerlässlich, ohne Salzsäure bilden sich ölige Producte, welche noch Stickstoff enthalten.¹⁾

Im Aeusseren gleichen die oben formulirten Diketochloride dem Hexachlordiketon $C_6Cl_6O_2$; sie krystallisiren ebenfalls mit Wasser, verlieren dasselbe beim Liegen über Schwefelsäure und werden flüssig.

In ihrem Verhalten gegen Alkali zeigt sich viel Eigenthümliches; keine der obigen Verbindungen gleicht vollständig dem von Küster und mir untersuchten Hexachlordiketon $C_6Cl_6O_2$.

Es ist z. B. nicht möglich, das Diketon aus *m*-Xylol durch Alkali in eine Oxy-*R*-pentencarbonsäure überzuführen, es entsteht hier sofort eine indifferente Verbindung: $C_{10}Cl_4(CH_3)_4O_2$. Die aus *o*-Toluyldiamin bereitete Verbindung giebt zwar eine Oxy-*R*-pentencarbonsäure, $C_8Cl_5(CH_3)OHCOOH$, aber diese ist sehr unbeständig und geht rasch in einen Körper $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$ über. Nur das Diketochlorid aus β -Trichlortoluol geht glatt in eine Säure $C_8Cl_5(CH_3)OHCOOH$ über, aber auch diese Säure giebt wieder eine Verbindung $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$, kein Indenderivat, wie die Säure $C_8Cl_5(OH)COOH$.

Umlagerungen sind auch nicht gelungen und so sind Repräsentanten der $\gamma:\gamma$ -Pentenreihe (Zincke und Küster, diese Ber. 28, 812 und 2200) auf gewöhnlichem Wege nicht darstellbar; sie können indessen nach einer besonderen Methode erhalten werden (vergl. die folgende Mittheilung).

99. Th. Zincke: Ueberführung von *o*-Diketochloriden in gechlorte Keto-*R*-pentene durch Chlorkalk.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 19. Februar.)

Wie aus der vorbergehenden Mittheilung ersichtlich ist, hat keines der dort erwähnten *o*-Diketochloride auf dem von Küster und mir ermittelten Wege — Spaltung durch Alkali, Umlagerung der erhaltenen Säure durch Erhitzen und Oxydation — in ein gechlortes Keto-*R*-penten übergeführt werden können, welches der $\gamma:\gamma$ -Reihe,

¹⁾ Sättigt man, ohne Wasser zuzusetzen, die Lösung der *o*-Diamine in Eisessig vor der Einwirkung des Chlors mit Salzsäure, so erhält man beständige, gut krystallisirende, sehr chlorreiche Verbindungen, welche stickstoffhaltig sind.

also dem Typus $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{Cl}_2\text{C} \diagdown \text{C} \diagup \text{Cl}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{Cl} \text{C} = \text{C} \text{Cl} \end{array}$ angehört, es sind nur Verbin-

dungen der $\beta:\gamma$ -Reihe vom Typus $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{Cl} \text{C} \diagdown \text{C} \diagup \text{Cl}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{Cl} \text{C} = \text{C} \text{Cl}_2 \end{array}$ dargestellt wor-

den, aus dem Diketochlorid aus Diamido-*m*-Xylol auch dieses nicht.

Ich habe nun gefunden, dass jene *o*-Diketochloride schon durch Einwirkung von Chlorkalk in Keto-*B*-pentene übergehen, und zwar entstehen $\beta:\gamma$ - und $\gamma:\gamma$ -Verbindungen neben einander; von den jeweiligen Bedingungen hängt es ab, ob das eine oder das andere überwiegt. Die gut krystallisirenden $\gamma:\gamma$ -Ketone lassen sich leicht vollständig rein erhalten, die $\beta:\gamma$ -Verbindungen natürlich nicht, aber es ist doch möglich, sie durch Spaltung mit Alkali in gechlorte Säuren mit zwei Doppelbindungen überzuführen und diese dann zu reinigen. Aus diesen Säuren können durch Reduction ungesättigte Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ — Homologe der Aethylidenpropionsäure — dargestellt werden.

Nach den Erfahrungen, welche Küster und ich bei der Untersuchung der Säure aus dem $\beta:\gamma$ -Keton $\text{C}_6\text{Cl}_8\text{O}$ gemacht haben, dürfen die folgenden Säuren erwartet werden:

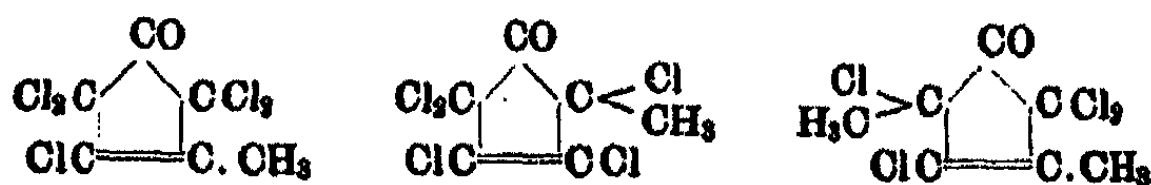
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ aus *o*-Toluyldiamin,

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$ aus β -Trichlortoluol,

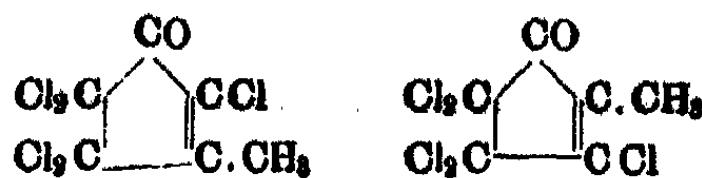
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$ aus Diamido-*m*-xylol.

Was die Ausführung angeht, so löst man das Diketochlorid in 5 Thl. Methylalkohol und lässt auf diese Lösung Chlorkalk im Ueberschuss einwirken; man wendet eine wässrige Lösung an, welche etwa 5 pCt. ClOH enthält, die Reaction vollzieht sich rasch, das Pentenderivat setzt sich bald ab und kann nach dem Ansäuern leicht durch Aether aufgenommen werden; in der Regel wiegt in dem so gewonnenen Keton das $\beta:\gamma$ -Keton vor, es kommt aber auch vor, dass unter anscheinend gleichen Bedingungen grössere Mengen des festen Ketons entstehen. Lässt man den Methylalkohol fort und bringt das Diketochlorid in fein gepulvertem Zustand mit der Chlorkalklösung zusammen, so nimmt die Reaction längere Zeit in Anspruch, man erhält hier meistens viel festes Keton. Handelt es sich für Darstellung der oben formulirten Säuren um Gewinnung von möglichst viel flüssigem Keton ($\beta:\gamma$), so setzt man der Methylalkohollösung $\frac{1}{2}$ Th. Eisessig zu und lässt dann erst den Chlorkalk einwirken.

Die $\gamma:\gamma$ -Ketone sind leicht zu reinigen, man kühlt das Rohproduct ab, saugt sorgfältig ab, giesst aus und krystallisirt aus heissem Benzin um. Auf diese Weise sind die folgenden drei $\gamma:\gamma$ -*R*-Penten-derivate in reinem Zustande gewonnen:



während auf gewöhnlichem Wege die beiden $\beta:\gamma$ -Ketone



dargestellt worden sind.

In ihren äusseren Eigenschaften gleichen die drei $\gamma:\gamma$ -Ketone durchaus dem $\gamma:\gamma$ -Keton C_5Cl_5O , sie sind aber viel weniger reactionsfähig, die interessante Spaltung mit Ammoniak, welche bei dem Keton C_5Cl_5O zu Körpern der isomeren Reihe ($\beta:\gamma$) führte, hat sich bis jetzt nicht durchführen lassen; auch die Einwirkung von Alkali vollzieht sich so wenig glatt, dass wir vorläufig mit der Untersuchung dieser Ketone nicht weit gelangt sind; nur die Addition von Cyankalium scheint, wenigstens bei den Derivaten $C_5Cl_5(OH_2)O$, durchführbar.

Was den Verlauf der Einwirkung von Chlorkalk auf die Diketo-chloride angeht, so muss man wohl eine combinirte Wirkung von Kalkhydrat und unterchloriger Säure annehmen, ersterer würde spaltend wirken und die Bildung einer Oxypentencarbonsäure $C_5X_5(CH)COOH$ veranlassen, welche dann durch $HClO$ oxydirt werden würde; eine Oxydation, die, wie Küster und ich gezeigt haben, immer zu $\gamma:\gamma$ -Derivaten führt, was mit Chromsäure nicht der Fall ist.

Die Ketone C_5X_5O sind übrigens nicht die einzigen Producte der Chlorkalkeinwirkung, es entstehen gleichzeitig Säuren, welche wahrscheinlich der Fettreihe angehören.

100. H. N. Stokes: Ueber Diamidophosphorsäure und Diamidotrihydroxyphosphorsäure.

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die Amide der Phosphorsäure haben zu wiederholten Malen den Gegenstand zu Untersuchungen geliefert. Keiner der hierbei entdeckten Körper ist mit Sicherheit als Derivat der Orthophosphorsäure zu betrachten. Schiff¹⁾ liess auf Phosphoroxychlorid trocknes Ammoniak einwirken und erhielt auf diese Weise einen Körper, den er als Phosphoryltriamid ansah; spätere Untersuchungen von Gladstone²⁾ und Mente³⁾ liessen die Existenz dieses aus einer derartigen Herstellungsweise hervorgegangenen Körpers als zweifelhaft erscheinen.

Die Phosphaminsäure Schiff's⁴⁾ erwies sich ebenfalls als ein nicht homogener Körper⁵⁾.

Gerhardt's Phosphamid⁶⁾, $\text{PO}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$, ist ebenfalls höchst wahrscheinlich ein complexer Körper, namentlich wenn man seine Darstellungsweise aus Phosphorpentachlorid und Ammoniak in Betracht zieht. Die übrigen Körper dieser Classe, die meistens durch Einwirkung trocknen Ammoniaks auf Phosphorpentachlorid dargestellt worden sind, sind ebenfalls complexer Natur und enthalten mehr als ein Atom Phosphor.

Vor kurzer Zeit habe ich das erste einfache Amid der Phosphorsäure beschrieben, die Monamidoorthophosphorsäure⁷⁾. Auf ähnliche Weise ist mir gelungen, die Diamidoorthophosphorsäure, $\text{PO}(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ (oder vielleicht $\text{P}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$), durch Behandlung des Dichlorides der Phenylphosphorsäure mit wässerigem Ammoniak und Verseifung des resultirenden Diamidoäthers mit kautischem Alkali zu erhalten.

Von besonderem Interesse ist es, dass diese Säure nicht nur die gewöhnlichen Salze liefert, sondern auch auf dem Wege der Addition von Basen Salze des Diamids der pentabasischen Phosphorsäure, $\text{P} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_2)_2 \\ (\text{OH})_3 \end{smallmatrix}$, welche auch mit dem Namen Diamidotrihydroxyphosphorsäure bezeichnet werden kann.

Diese Säure ist gleichfalls fünfbasisch und Salze derselben mit drei, vier und fünf Atomen Silber sind dargestellt worden.

Das Salz, welches fünf Atome Silber enthält, explodirt beim Reiben; die andern mehr oder weniger heftig beim Erhitzen. Im

¹⁾ Ann. d. Chem. 101, 300.

²⁾ Journ. Soc. Chem. [2], 2, 225; 4, 1, 290; 6, 64, 261; 7, 15.

³⁾ Ann. d. Chem. 248, 237.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 103, 168.

⁵⁾ Mente, Ann. d. Chem. 248, 245. ⁶⁾ Ann. Chim. Phys. [3], 18, 188.

⁷⁾ Ann. Chem. Journ. 15, 198.

freien Zustande ist die Diamidotrihydroxylphosphorsäure noch nicht erhalten worden und ist wahrscheinlich nicht existenzfähig, indem aus ihr unter Wasserverlust Diamidoorthophosphorsäure entsteht.

Diamidoorthophosphorsäure

ist krystallinisch, beständig im trocknen Zustande, leicht durch Säuren zersetzbar, wird kaum durch kochende kaustische Alkalien angegriffen. Mit den Alkalien und den alkalischen Erden bildet sie ausserordentlich lösliche, nicht krystallisirende Salze. Salpetrige Säure führt sie in der Kälte in Monamidophosphorsäure und schliesslich in Orthophosphorsäure über; ein Unterschied zwischen den beiden Stickstoffatomen kann nicht wahrgenommen werden. Die Silbersalze, deren es zwei bildet, sind am besten charakterisirt; eins derselben, $\text{PO}(\text{NH}_2)_2 \text{O Ag}$, ist ausgezeichnet krystallinisch, das andere, $\text{P}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{O Ag})_2$, amorph. Das letztere geht sofort beim Kochen mit Wasser oder nach zweitägigem Stehen unter kaltem Wasser in das primäre Salz und ein prächtig dunkelrothes Salz, welches wahrscheinlich der Formel $\text{P}(\text{N Ag})(\text{NH Ag})(\text{O Ag})_2$ entspricht, über. Dasselbe verpufft beim Erhitzen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Feuererscheinung zersetzt.

Wenn das Salz $\text{PO}(\text{NH}_2)_2(\text{O Ag})\text{O}$ mit einer überschüssigen Menge mässig starker Kalilauge überschichtet wird, findet keine Abscheidung von Silberoxyd statt. Es schwillt zu einer farblosen, durchsichtigen, steifen Gallerte auf, welche auf Zusatz von mehr Wasser eine ausserordentlich zähe Lösung liefert. Die Gallerte enthält wahr-

scheinlich das Doppelsalz, $\text{P} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ (\text{OK})_2 \\ \text{O Ag} \end{matrix}$.

Nach Verlauf einiger Stunden scheiden sich aus der Gallerte farblose Nadeln der Verbindung $\text{PO} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ \text{OK} \\ (\text{O Ag})_2 \end{matrix}$, ab. Die Mutterlauge

enthält dann das Kaliumdiamidophosphat und freies Alkali. Wenn das zuletzt erwähnte Doppelsalz mit kaltem Wasser gewaschen wird, so findet sofort Zersetzung in Kaliumdiamidophosphat und eine gelbgefärbte Verbindung statt, welche die Zusammensetzung $\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{O Ag})_3$ hat. Diese letztere, mit heissem Wasser behandelt, liefert freie Säure und eine rothbraune Substanz mit vier Atomen Silber, $\text{P}(\text{NH Ag})_2(\text{O Ag})_2(\text{OH})$. Kocht man nun diese Verbindung mit Wasser, so geht sie unter Wasserverlust in das oben erwähnte rothe Salz über.

Wenn die oben erwähnte farblose zähe Lösung beträchtlich weiter mit kaltem Wasser verdünnt wird, so resultirt eine klare weinrothe Lösung, aus welcher Kohlensäure eine amorphe Substanz aus-

fällt, die ihrem Aussehen nach frisch gefälltem Eisenoxydhydrat sehr ähnlich ist und nach dem Trocknen bei 100° identisch mit dem oben erwähnten Körper $P(NH Ag)_2(O Ag)_2 OH$ zusammengesetzt zu sein scheint. Sie explodirt schwach beim Erhitzen und geht beim Kochen mit Wasser unter Wasserverlust in das rothe Salz über.

Wird die Gallerte soweit verdünnt, dass sie nur noch 2—3 pCt. kaustisches Alkali enthält, wobei sie farblos bleibt, und wird sie dann gekocht, so setzt sie ein braunes amorphes Salz ab, welches das Aussehen von Silberoxyd hat; trotzdem hat es eine constante Zusammensetzung, die durch die Formel $P \begin{smallmatrix} (NH Ag)_2 \\ (O Ag)_2 \end{smallmatrix}$ ausgedrückt wird. Im trocknen Zustande explodirt es heftig beim Reiben, Erhitzen oder Zusammenbringen mit Schwefelsäure.

Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, Salze mit mehr als 5 Atomen Silber darzustellen. Hier möge noch bemerkt werden, dass alle diese Salze leicht in einander übergeführt werden können.

Nach den oben angeführten Thatsachen zu schliessen, erscheint es als sicher, dass die Diamidophosphorsäure im Stande ist, sich mit einem Moleküle Wasser oder Basis zu verbinden und so das Diamid der fünfbasischen Phosphorsäure zu bilden, in welcher die Amidogruppen dieselbe Rolle spielen wie Hydroxyl, da ein Atom Wasserstoff in denselben durch Metall ersetzt werden kann.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt mit der Absicht, das Triamid und die entsprechende fünfbasische Säure zu erhalten und auch, wenn möglich, die Salze der Pentahydroxylphosphorsäure.

Diese Untersuchung wird in ausführlicher Form im American Chemical Journal erscheinen.

University of Chicago, Januar 1894.

101. O. Kühling: Ueber die Einwirkung aromatischer Aldehyde auf para-substituirte Aniline.

(Eingegangen am 22. Februar.)

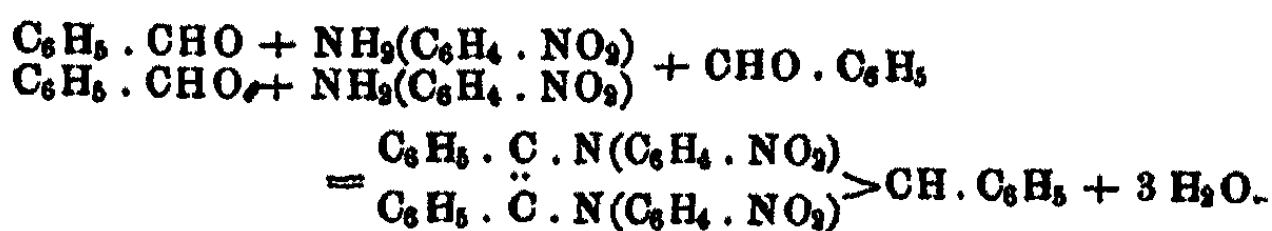
Die vorliegende Untersuchung bezweckte das Verhalten aromatischer Aldehyde gegenüber solchen primären aromatischen Aminen, in welchen die Parastellung zur Amidogruppe substituiert ist, unter dem Einfluss starker Säuren zu studiren. Die Bildung von Benzylidenverbindungen ist unter diesen Umständen ebenso angeschlossen, wie die Entstehung von Triphenylmethanderivaten. Ich erwartete daher, dass die eventl. eintretende Reaction unter Eingreifen der CHO-Gruppe der Aldehyde in die der Amidogruppe benachbarte

Orthostellung der Aniline verlaufen und zu Acridinderivaten führen würde.

Condensationsproducte werden nun in der That von einigen negativ substituirten Anilinen gebildet, doch hat die Untersuchung ergeben, dass die erhaltenen Verbindungen nicht, wie erwartet, aus gleichen Molekülen der Componenten, sondern aus 3 Aldehyd- und 2 Anilinmolekülen entstehen.

Dieser analytische Befund, die Beständigkeit der Producte gegen Säuren und Alkalien, ihre Schwerlöslichkeit und relativ hohen Schmelzpunkte lassen dieselben wohl ziemlich zweifellos als Derivate des Dihydroimidazols erscheinen.

Beispielsweise würde die unten beschriebene, aus *p*-Nitrانilin und Benzaldehyd erhaltene Verbindung dem folgenden Bildungsschema entsprechen:



Von den zur Untersuchung herangezogenen Anilinderivaten liefert übrigens nur *p*-Nitrانilin einigermaassen erheblichere Ausbeuten. *p*-Chloranilin und *p*-Amidophenol geben zwar ähnliche Condensationsproducte, jedoch in so geringer Menge, dass auf die Analyse derselben verzichtet werden musste. Die durch positive Gruppen substituirten Aniline werden entweder, wie *p*-Phenylendiamin und Dimethyl-*p*-phenylendiamin unverändert wieder gewonnen, oder erleiden, wie *p*-Toluidin starke Verharzung.

Mit den substituirten aromatischen Aldehyden condensirt sich *p*-Nitrانilin, wie unten gezeigt wird, in ganz analoger Weise. Das oben formulirte Dinitropentaphenyldihydroimidazol, welches in reichlicher Menge gewonnen wurde, habe ich in die zugehörige Amidoverbindung verwandelt. Versuche, aus der letzteren durch Abspaltung der Amidogruppen das freie Pentaphenyldihydroimidazol zu gewinnen, sind bisher erfolglos verlaufen, sollen jedoch späterhin wieder aufgenommen werden.

Einwirkung von *p*-Nitrانilin auf Benzaldehyd.

2 Mol. *p*-Nitrانilin werden in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure stark angesäuert und 3 Mol. Benzaldehyd hinzugegeben. Die ausfallende gelbe Verbindung löst sich nach längerem Kochen (3—4 Stunden) am Kühler mit röthlicher Farbe auf. Die erkaltete Lösung trübt sich auf Zusatz von wenig Wasser und scheidet nach einigen Stunden röthlich gelbe Krystalle ab, welche durch Absaugen isolirt und durch Waschen mit Alkohol von anhaftendem Nitrانilin befreit werden. Das Product bildet

nun eine hellgelbe krystallinische Masse, welche zur Reinigung aus einem Gemenge von Alkohol und viel Eisessig, in dem sie in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich der neue Körper in schönen gelblichweissen Nadelchen ab, die bei langsamer Verbrennung die folgenden, auf das oben formulirte Dinitropentaphenyldihydroimidazol stimmenden Zahlen lieferten.

Analyse: Ber. für die Formel $C_{23}H_{24}N_4O_4$.

Procente: C 73.38, H 4.44, N 10.37.

Gef. » » 72.82, » 4.18, » 10.61, 10.66.

Die Ausbeuten sind schlecht. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol und Aether. Von heisser concentrirter Salzsäure wird sie leicht aufgenommen, scheidet sich jedoch beim Erkalten der Lösung unverändert wieder ab. Starke Kalilauge lässt den Körper auch beim Kochen unverändert. Der dabei auftretende zimmtaldehydartige Geruch scheint für die flüchtigeren Verbindungen dieser Gruppe charakteristisch zu sein, da er auch bei den aus *p*-Chloranilin und *p*-Amidophenol und Benzaldehyd unter gleichen Bedingungen gebildeten Producten wahrgenommen wurde. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 182—183°.

Einwirkung von *p*-Nitrilanilin auf *m*-Nitrobenzaldehyd.

Der Verlauf der Operation entspricht dem vorher beschriebenen. Nach mehretündigem Kochen des Componentengemisches mit alkoholischer Salzsäure tritt klare Lösung ein, aus der beim Erkalten ein gelbes Pulver direct abgeschieden wird. Aus einem Gemenge von Alkohol und Eisessig umkrystallisirt, erhält man das Reactionsproduct in Form eines weissen krystallinischen Pulvers, welches aus mikroskopischen feinen Nadeln besteht. Die Analysen lieferten folgende Resultate:

Analyse: Ber. für die Formel $C_{33}H_{31}N_7O_{10}$.

Procente: C 58.67, H 3.11, N 14.52.

Gef. » » 58.91, » 3.44, » 14.11.

Die Verbindung stellt demnach ein Pentanitropentaphenyldihydroimidazol dar. Der Körper ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Aether. Kalilauge verändert ihn auch beim Kochen nicht. In starker Salzsäure löst er sich im Gegensatz zu der Dinitroverbindung und seinem unten beschriebenen Isomeren leicht auf, wird aber beim Verdünnen der Lösung unverändert abgeschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei 227—228°.

Einwirkung von *p*-Nitrilanilin auf *p*-Nitrobenzaldehyd.

Die Umsetzung der Componenten vollzieht sich in der vorher beschriebenen Weise. Die nach mehretündigem Kochen erhaltene klare

Lösung scheidet beim Erkalten das Condensationsproduct in Form eines gelben Pulvers freiwillig ab. Die isolirte Verbindung wird aus viel siedendem Eisessig umkrystallisirt und so als gelblich-weisses mikrokrySTALLINISCHES, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver erhalten. Die der Zusammensetzung eines Pentanitropentaphenyldihydroimidazols entsprechenden Analysen ergaben die Zahlen:

Analyse: Ber. für die Formel $C_{33}H_{21}N_7O_{10}$.

Procente: C 58.67, H 3.11, N 14.52.

Gef. » » 58.21, » 3.29, » 14.17.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer löslich in Eisessig. Kalilauge verändert ihn nicht. Salzsäure löst ihn nur in der Hitze und scheidet ihn beim Erkalten unverändert wieder ab. Bei 290° war die Verbindung noch nicht geschmolzen.

Reduction des Dinitropentaphenyldihydroimidazols.

Die dem Dinitropentaphenyldihydroimidazol entsprechende Amidoverbindung wird zweckmässig in der Weise dargestellt, dass der fein gepulverte Nitrokörper in siedende verdünnte Salzsäure eingetragen und das Gemisch mit Zinn behandelt wird. Nach einiger Zeit tritt unter Gelbfärbung der Flüssigkeit klare Lösung ein, aus der nach starkem Verdünnen der gebildete Amidokörper durch überschüssiges Alkali ausgefällt wird. Zur Reinigung krystallisirt man das Reductionsproduct aus heissem verdünnten Alkohol um und behandelt die Lösung zur Entfernung bräunlich oder grünlich gefärbter Nebenproducte mit Thierkohle. (Solche farbigen Nebenproducte bilden sich vorzugsweise, wenn die zur Reduction benutzte Salzsäure nicht genügend verdünnt war. Aus concentrirten Lösungen erhält man sogar fast ausschliesslich ein grünliches amorphes Product, welches durch die intensiv blaue Fluorescenz seiner alkoholischen Lösung ausgezeichnet ist. In analysenfähigem Zustand ist diese Verbindung nicht erhalten worden).

Der auf die angegebene Weise gereinigte Amidokörper bildet weisse (oder schwach gelbliche, lange, glänzende Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Beim anhaltenden Trocknen bei $70-80^{\circ}$ entweicht dasselbe, wobei die Nadeln ihren Glanz verlieren und gelblich gefärbt werden.

Die der Formel eines Diamidopentaphenyldihydroimidazols entsprechenden Analysen lieferten folgende Resultate:

Ber. für $C_{33}H_{23}N_4 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 6.97,

Gef. » » 7.11, 6.86,

Ber. für $C_{33}H_{23}N_4$.

C 82.50, H 5.83, N 11.67.

Gef. » » 81.96, » 5.73, » 12.04.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether. Der wasserfreie Körper

schmilzt bei 122—123°. Alkalien lassen ihn unverändert. Die Lösung in starker Salzsäure ist farblos, beim Verdünnen färbt sich die Flüssigkeit gelb. Das durch vorsichtiges Verdunsten der Lösung isolirte salzsaure Salz krystallisirt in weichen spitzen Nadeln.

Beim Erhitzen der verdünnt salzsauren Lösung mit Zinkstaub tritt Entfärbung ein, vermutlich unter Bildung einer wenig beständigen Hydroverbindung, welches indess bereits beim Abfiltriren vom Reductionsmittel wieder zum normalen Product oxydirt wird.

Im Anschluss an diese Versuche möchte ich kurz erwähnen, dass ich vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit meinem Collegen E. Täuber schwer lösliche Condensationsproducte aus α -Naphthylamin und Benzaldehyd bezw. dessen Substitutionsproducten erhalten habe.

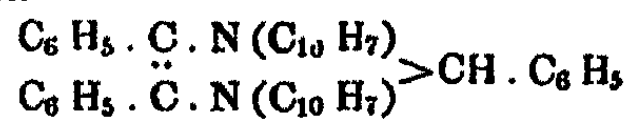
Erhitzt man die Componenten mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade, so tritt, wie bei den vorstehend beschriebenen Versuchen, zunächst klare Lösung ein, beim weiteren Erhitzen scheidet die Flüssigkeit in reichlicher Ausbeute ein gelbes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Product aus.

Die aus α -Naphthylamin und Benzaldehyd entstandene Verbindung lieferte folgende Analysenzahlen:

Gef. Proc: C 89.99, 89.57, H 5.64, 5.48, N 4.44, 4.36, 4.44.

Der Mangel an jedem Lösungsmittel und die wiederholt fehlgeschlagenen Versuche, Umsetzungsproducte der Körper zu erhalten, haben uns veranlasst, von der weiteren Bearbeitung des Themas Abstand zu nehmen.

Doch möchte ich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass die angegebenen analytischen Daten nur wenig von denen abweichen, welche ein den vorstehenden Synthesen analog gebildetes Dihydroimidazol-derivat der Formel



erfordern:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}_2$.

Procente: C 89.45, H 5.45, N 5.09.

Sehr auffallend ist es allerdings, dass gerade das in Para-Stellung zur Amidogruppe nicht substituirte α -Naphthylamin derartige Condensationsproducte liefert, während das dem *p*-Nitranilin analog constituirte β -Naphthylamin nicht zur Condensation gebracht werden konnte.

Versuche, die ich auf Grund dieser Beobachtungen mit *m*-Nitranilin und Benzaldehyd angestellt habe, zeigten nur, dass die in *m*-Stellung befindliche Nitrogruppe die Triphenylmethanbildung verhindert; ein Imidazolderivat wurde nicht gebildet.

Den vorstehend beschriebenen Imidazolderivaten ähnliche Verbindungen liegen vielleicht auch in den von Schiff (diese Berichte 25, 1936) beschriebenen Producten der Umsetzung von Benzidin bezw. Tolidin und Formaldehyd vor.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

102. W. Küster: Ueber chlorwasserstoffsäures und bromwasserstoffsäures Hämatin.

(Eingegangen am 10. Februar.)

In den Jahren 1884—1888¹⁾ wurden von Nencki und Sieber aus dem Blute verschiedener Thiere durch Extraction mittels Amylalkohols und Salzsäure Häminkrystalle gewonnen, deren nach peinlichster Reinigung ausgeführte Analysen ergaben, dass alle Blutarten ein und dasselbe Hämin liefern, und dass die Zusammensetzung desselben eine verhältnissmässig einfache ist, jedenfalls eine einfachere als bisher angenommen wurde. Auch der Uebergang in Hämatin und die Zerlegung in Hämatoporphyrin wurde klargestellt und durch chemische Gleichungen ungezwungen erklärt.

Gegen diese unsere Anschauungen wesentlich erweiternden und berichtigenden Arbeiten wurden von mehreren Seiten Bedenken geltend gemacht²⁾, namentlich von Hoppe-Seyler, dem wir ja die ersten bahnbrechenden Untersuchungen des Hämins verdanken, und, wenn auch Nencki und Sieber in den meisten Punkten die Einwendungen überzeugend bekämpften, erschien es doch wünschenswerth, Bestätigung von dritter Seite zu bringen.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hüfner habe ich daher das Studium des Hämins aufgenommen und will im Folgenden über die seit dem Sommersemester 1891 gewonnenen Resultate berichten.

Zu Beginn der Untersuchung folgte ich genau Nencki's Angaben, nur wurden die Blutkörperchen durch Ausschleudern vom Serum getrennt. 10 L Rinderblut, entsprechend ungefähr 5000 g präparierten Blutpulvers, lieferten mir beim Ausziehen mit reinem Amylalkohol vom Siedepunkt 129—131° und Salzsäure ca. 12.5 g Roh-Hämin, welche Menge durch die weitere Reinigung beträchtlich gemindert wurde (Präparat I).

¹⁾ Archiv f. exp. Pathologie und Pharmakologie 18, 404; 20, 325; 24, 430. Archiv des sciences biologiques, St. Petersburg 1893. T. II, No. 1, 120.

²⁾ Hoppe-Seyler, diese Berichte 18, 601. C. la Nobel, Pflüger's Archiv 40, 501.

Um ein von Anfang an reineres Product zu gewinnen — die aus Rinderblut erhaltenen Häminkrystalle erschienen unter dem Mikroskop stete mit eiweissartigen Massen durchsetzt — wandte ich später mit Erfolg Oxyhämoglobinkrystalle an, welche, in bekannter Weise dargestellt, in möglichst wenig Wasser gelöst und mit soviel 95 procentigem Alkohol versetzt wurden, dass ein dünner Brei entstand. Derselbe verdichtete sich nach einiger Zeit und wurde nach 24 Stunden auf ein Filter gegeben. Sobald dann der Alkohol abgelaufen war, wurde die Masse auf Filtrirpapier getrocknet¹⁾ und dann wiederum mit der vierfachen Menge Amylalkohols ausgezogen, welches Verhältniss auch hier die besten Ausbeuten zu geben scheint, auf 10 L Blut ca. 7 g Hämin.

Ist nun also auch die Ausbeute erheblich verringert, so wurde doch aus dem krystallisirten Oxyhämoglobin wesentlich reineres Material gewonnen. Beim Durchmustern der aus dem Amylalkohol abgesetzten Krystalle sind unter dem Mikroskop fast keine Fremdkörper zu erblicken, weshalb auch von dem umständlichen, viel Verlust mit sich bringenden Reinigungsverfahren Abstand genommen werden kann. Es genügt, den Amylalkohol durch Aethylalkohol zu verdrängen, dann mit Aether und Alkohol, zuletzt mit Wasser so lange auszuwaschen, bis im Abfiltrirenden keine Chlorreaction mehr auftritt. (Präparat II.)

Die erhaltenen Häminkrystalle (Präparat I und II) enthalten Amylalkohol, der beim Trocknen im Vacuum, ja selbst bei 110° noch nicht entweicht, beim Erhitzen mit Natronlauge aber abgespalten wird, ins Destillat geht und hierin leicht nachgewiesen werden kann; dass ihre Zusammensetzung aber grade durch die Formel $(C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3)_4C_5H_{12}O$, wie Nencki angiebt, ausgedrückt wird, konnte nicht bestätigt werden. Dieselbe verlangt einen Gehalt von 3.48 pCt. Amylalkohol; ein entsprechender Gewichtsverlust konnte aus später anzuführenden Gründen niemals gefunden werden, und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen können uns kaum einen Aufschluss geben, wie aus der unten angeführten Tabelle leicht ersichtlich ist. Meine Präparate z. B. ergaben bei der Analyse Werthe, welche am besten zu der Formel $(C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3)_2C_5H_{12}O$ passen würden.

Es verlangt z. B.:

$(C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3)_{16}C_5H_{12}O$:	C 62.96,	H 5.155,	Cl 5.74,	N u. Fe 9.09 pCt.
$(C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3)_8C_5H_{12}O$:	» 63.006,	» 5.23,	» 5.69,	» » » 9.01 »
$(C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3)_4C_5H_{12}O$:	» 63.08,	» 5.376 ²⁾ ,	» 5.59,	» » » 8.85 »
$(C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3)_2C_5H_{12}O$:	» 63.27,	» 5.66,	» 5.45,	» » » 8.55 »

¹⁾ cf. die Bemerkung Nencki's, Archiv 18, 404.

²⁾ 5.376 pCt. Wasserstoff, nicht 5.69, wie Nencki l. c. 409 angiebt.

Nencki u. Sieber erhalten

durchschnittlich ¹⁾: . . . C 62.78, H 5.79, Cl 5.294, N 9.06, Fe 8.84 pCt.

Meine Analysen ergeben:

Präparat I	» 62.95,	» 6.04,	» 5.04,	» 8.91,	» 8.28 »
Präparat II	» 62.94,	» 6.07,	» 5.08,		» 8.57 »
					» 8.48 »

Nachdem Hämin aus Rinderblut und krystallisirtem Oxyhämoglobin vom Rind nach Nencki's Verfahren erhalten worden war, versuchte ich auch aus dem Oxyhämoglobin des Pferdes den Farbstoff zu gewinnen. Als aber einmal umkrystallisirtes Material, nachdem es durch Alkohol zersetzt und dann getrocknet worden war, mit Amylalkohol ausgezogen wurde, legte sich bei zwei Versuchen die Masse trotz Schüttelns an den Boden, verkohlte zum Theil und aus dem abfiltrirten Amylalkohol schieden sich nur äusserst wenige, stark mit Eiweiss verunreinigte Krystalle aus. Diese Versuche wurden deshalb und weil es gelang, aus anders vorbereitetem Materiale ausgezeichnet reines Hämin zu erhalten, abgebrochen.

Nencki hatte schon beobachtet ²⁾, dass zweimal umkrystallisirtes, lange mit verdünntem Alkohol ausgewaschenes Hämoglobin vom Pferde durch starken Alkohol in eigenthümlicher Weise verändert werde. Es findet keine Zersetzung, sondern nur eine Farbenänderung statt, und das Product, welches Parahämoglobin genannt wird, zeigt, von einem geringeren Krystallwassergehalt abgesehen, procentisch die gleiche Zusammensetzung wie Oxyhämoglobin. Es gelang Nencki jedoch nicht, aus diesem Parahämoglobin Hämin darzustellen.

Da es wegen der Schwerlöslichkeit ³⁾ des einmal bereits umkrystallisirten Oxyhämoglobins vom Pferde mit den grössten Schwierigkeiten verknüpft erschien, so grosse Mengen zweimal umkrystallisirten Materials zu erhalten ⁴⁾, wie man sie zur Häminbereitung braucht,

¹⁾ Berechnet aus der Gesammtheit ihrer Analysenresultate.

²⁾ Archiv 20, 335.

³⁾ Die gegentheilige Angabe im Beilstein II. Aufl., 3. Band 1284 ist entschieden zu berichtigen.

⁴⁾ Nach neueren Versuchen ist dies doch möglich, wenn man vom reducirten Hämoglobin ausgeht. Die grossen sechseitigen Tafeln dieses Körpers sind sehr leicht in Wasser löslich. Man erhält sie stets beim Lösen der aus etwas fauligem Blut abgesetzten Blutkörperchen, Abfiltriren dieser Lösung und Versetzen mit Alkohol. Die Krystalle wie ihre wässrige Lösung nehmen allerdings äusserst leicht Sauerstoff auf, wie auch Nencki und Sieber bereits beobachtet haben. Diese Berichte 19, 126. Betrachtet man z. B. unter dem Mikroskop die sechseitigen Tafeln bei Zimmertemperatur, so zerfliessen dieselben und nach einiger Zeit erscheinen an ihrer Stelle die hellrothen Prismen des Oxyhämoglobins. Diese Erscheinung hat offenbar auch schon Funke beobachtet, man vergl. z. B. auf Tafel X seines Atlas der physio-

verwendete ich nur einmal umkrystallisirte Pferdeblutkrystalle, welche entweder nach dem Abheben der Mutterlauge auf Tellern aus Holzfaser getrocknet oder durch Ausschleudern von der Mutterlauge vollständig getrennt waren. Wird diese Masse mit dem drei- bis vierfachen Gewichte 93 procentigen Alkohols angerührt, so findet ebenfalls keine Zersetzung der Krystalle statt, nach 24 Stunden kann man den völlig klaren Alkohol abheben; er ist jetzt ca. 80 procentig, hat also lediglich Wasser entziehend eingewirkt. Die Krystallmasse wurde alsdann auf ein Filter gegeben, auf Filtrirpapier getrocknet und wie früher verarbeitet. Aus dem amyalkoholischen Filtrate setzten sich hierbei sofort äusserst reine Häminkrystalle ab in einer Ausbeute, welche den früher erhaltenen Resultaten entspricht. (Präparat III.)

Diese Art der Hämindarstellung wird dadurch noch interessanter, dass das ausgezogene und abfiltrirte Eiweiss, welches getrocknet eine graue Masse darstellt, unter dem Mikroskop weitaus zum grössten Theile noch die Krystallform, lange Prismen, des Oxyhämoglobins zeigt, während die Farbe fast verschwunden ist. Diese Beobachtung von Pseudomorphosen des Eiweiss nach Oxyhämoglobin ist jedenfalls der an die Seite zu stellen, welche H. Struve bereits gemacht hat¹⁾.

Die Elementaranalyse von Präparat III ergab 62.74 pCt. C und 6.26 pCt. H, welches bezüglich des Wasserstoffs mangelhafte Resultat leider nicht mehr controllirt werden konnte, da der Rest des Materials für quantitative Versuche — Ueberführung in amyalkoholfreies Hämin — verwendet worden war²⁾.

Es war mir nämlich nicht gelungen, das amyalkoholhaltige Hämin im Luftbade bei 130—135° bis zu constantem Gewicht zu

logischen Chemie, Fig. V, wo hellrothe prismatische Krystalle an Stellen anschliessen, an denen zuvörderst blassrothe Blättchen sich befanden.

Beim Umkrystallisiren muss daher der Luftzutritt möglichst beschränkt werden, und das geschieht am besten in der Weise, dass die abgesetzten Krystalle mit einem Theil der Mutterlauge ausgeschleudert werden. Die jetzt klar über den Krystallen befindliche Flüssigkeit — am besten wählt man den Krystallbrei so, dass sie die Hälfte des Gefässes einnimmt — wird abgegossen und durch ausgekochtes Wasser von 36—37° ersetzt, worauf man noch in lauwarmes Wasser stellt. Sehr bald tritt nun Lösung ein, und man giesst alsdann den Inhalt in eine grosse Flasche, die mit Wasserstoff gefüllt ist, während man noch ausserdem Wasserstoff einleitet. Die möglichst gefüllte und gut verstopfte Flasche lässt man dann 24 Stunden in der Kälte stehen, nach welcher Zeit sich die Blättchen des venösen Hämoglobins wieder fast ausschliesslich ausgeschieden haben, gleichviel ob man noch Alkohol hinzugefügt hat oder nicht.

¹⁾ Mémoires de l'académie impériale des sciences de St. Petersburg, VII série 1884, T. 32; erwähnt von Nencki, loc. cit. 341.

²⁾ Man vergleiche aber die gut stimmenden Analysen des im Stickstoffstrome getrockneten Materials.

trocknen; zunächst tritt zwar Gewichtsverlust ein, beim längeren Erhitzen wurde jedoch stets Gewichtszunahme beobachtet, was, nach den Analysen zu urtheilen, einer beginnenden Oxydation zuzuschreiben ist. Ber. für $C_{39}H_{31}ClN_4FeO_3$: C 62.91, H 5.08, Cl 5.79, N u. Fe 9.17 pCt.

Präparat I, 15 Stunden im

ganzen erhitzt, gab . . » 61.75, » 5.62, » — » 8.36 »
62.06, » 5.46.

Nur einmal gelang es scheinbar, reines Hämin zu erhalten, als Präparat III 3 Stunden lang auf $130-135^\circ$ erhitzt wurde. Der Amylalkohol war, wie der Versuch lehrte, vollständig entwichen; der Gewichtsverlust gegen das im Vacuum getrocknete Material betrug aber nur 0.7 pCt.

Die Analysen ¹⁾ ergaben:

C 63.86, 62.85, H 5.41, Cl 5.04, N 9.13, Fe 8.86, 8.94 pCt.

Jedenfalls konnte durch Trocknen im Luftbade der procentische Gewichtsverlust nicht genau ermittelt werden. Ich versuchte daher, ob dies durch Ueberleiten von Wasserstoff oder Stickstoff bei 135 bis 145° möglich wäre. Es stellte sich aber heraus, dass durch dieses Verfahren der Amylalkohol nicht oder nicht vollständig herausgenommen wurde.

Z. B. gab Präparat III nach $7\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 145° im Stickstoffstrom eine Gewichtsabnahme von 0.93 pCt. und bei der Analyse

C 63.11, H 5.99, Cl 5.52, Fe 8.70, 8.77,

welche Zahlen auf ein amyalkoholhaltiges Hämin von angegebener Zusammensetzung hinweisen.

Vielen missglückten Versuchen, reines Hämin darzustellen, stand nur ein einziger gegenüber, wo es erhalten wurde. Ich suchte nach andern Mitteln, um die Formel $C_{39}H_{31}ClN_4FeO_3$ zu stützen. Ein solches stand mir in dem Material zu Gebote, welches zur Darstellung von Präparat III gedient hatte. Bei geeigneter Behandlung mussten aus diesem Derivate des Hämatins zu erhalten sein, aus deren Analyse Rückschlüsse auf die Formel des chlorwasserstoffsäuren Hämatins oder Hämins gezogen werden konnten.

Die mikroskopische Bildung von »Hämin« durch Einwirkung verschiedener Säuren ist schon oft beobachtet worden²⁾, ja der eine

¹⁾ Die eine Wasserbestimmung ging verloren, die Abspaltung des Chlors wurde hier durch Natronlauge bewirkt, woraus sich der Fehler einigermaassen erklärt.

²⁾ Husson, Compt. rend. 81 (1875, 2), 477. — Cazeneuve, Bull. de la société chimique de Paris 1877, T. 26, 485. — Bikfalvi, Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1886, 289—291. — D. Axenfeld, Ann. di chim. e di farmacol., 4 Ser., 5, 98, 100. — Die beiden letzten Arbeiten habe ich nur im Referat (diese Berichte 19, 578 und 21, 364) eingesehen, aus welchem aber schon hervorgeht, dass Analysen der »Hämine« nicht gemacht worden sind.

Weg, den Hoppe-Seyler zur Gewinnung von Hämatin in grösseren Mengen angiebt¹⁾, führt augenscheinlich über das schwefelsaure Salz. Es scheint aber noch nie versucht worden zu sein, reine Derivate des Hämatins in grösserem Maassstabe zu gewinnen, die missglückten Versuche Nencki's ausgenommen.

Ich wählte als nächstliegendes die Darstellung des bromwasserstoffsäuren Hämatins und kam durch folgendes Verfahren zum Ziel: Das auf die angegebene Art vorbereitete Material wird lange Zeit mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, bis im Filtrat höchstens Spuren von Halogen noch nachzuweisen sind, getrocknet und dann mit der vier- bis fünffachen Menge absoluten Alkohols im Sandbade zum Sieden erhitzt, worauf bei 200 g verwendeten Materials 35 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.47 spec. Gew. dazu gegeben werden. Sofort tritt jetzt Zersetzung ein, was an der Farbenänderung deutlich sichtbar ist, es wird noch eine Minute im Sieden erhalten und durch ein gewöhnliches Filter filtrirt. Aus dem Filtrate setzt sich alsdann im Laufe einiger Tage das Hämin in schwarzen Massen ab²⁾. Unter dem Mikroskop erkennt man bei starker Vergrösserung Krystalle, die viel kleiner wie die des salzsauren Hämatins sind und meist die Form eines Rhombus haben. Die Reinigung der Krystalle wurde in der Art bewirkt, dass kurz mit Alkohol und Aether, darauf mit Wasser so lange ausgewaschen wurde, bis im Filtrate kein Brom mehr nachgewiesen werden konnte. Alsdann wurde im Vacuum über Schwefelsäure oder bei 120° im Luftbade getrocknet, was keinen Unterschied bedingt. Aus 2250 g Material erhielt ich so fast 11 g bromwasserstoffsäures Hämatin, dessen Analyse am besten zur Formel $C_{32}H_{31}BrN_4FeO_3 + C_2H_5OH$ stimmt. In der That enthalten die Krystalle Alkohol, welcher beim Auflösen in reiner Natronlauge abgespalten wird und im Destillat durch die Jodoformreaction nachgewiesen werden kann.

Es verlangt:

$C_{32}H_{31}BrN_4FeO_3$	C 58.63, H 4.73, Br 12.21, N u. Fe 8.56	pCt.
$C_{32}H_{31}BrN_4FeO_3, C_2H_5OH$:	» 58.20, » 5.28, » 11.41, » 7.99	»
Gefunden wurde:	» 57.76, » 5.56, » 11.45, N 8.21	»
	» 57.84, » 5.68, Fe 8.31, 8.45	»

Sind nun auch die mitgetheilten Ergebnisse vielfach lückenhaft oder nicht völlig befriedigend, so habe ich doch geglaubt, sie jetzt veröffentlichen zu dürfen, da man schon bei der Reindarstellung des

¹⁾ Handbuch der phys.- u. pathol.-chem. Analyse 239.

²⁾ Die saure alkoholische Lösung enthält Hämatoporphyrin und einen braunen, in wässrigen Alkalien und Säuren unlöslichen, in Chloroform leicht löslichen Körper, den Nencki auch bereits beobachtet hat (Archiv 24, 439). Wird die abfiltrirte Eiweissmasse in viel heissem Wasser gelöst, so setzt sich sofort noch eine beträchtliche Menge von Häminkrystallen ab, deren Untersuchung noch aussteht.

Ausgangsmaterials erstaunlichen Schwierigkeiten begegnet und die nöthige Wiederholung der Versuche voraussichtlich wiederum lange Zeit in Anspruch nehmen wird.

Die gelungene Darstellung des bromwasserstoffsäuren Hämatins — in jüngster Zeit sind noch mehrere Präparate desselben gewonnen worden — berechtigt zu der Hoffnung, auch noch andere reine Derivate des Hämatins aus krystallisirtem Oxyhämoglobin in grösserer Menge erhalten und analysiren zu können. Versuche in dieser Richtung sind bereits in Angriff genommen.

Die Ueberführung der Hämine in Hämatin ist ebenfalls Gegenstand der Untersuchung gewesen, und hoffe ich, hierüber bald berichten zu können.

Zusammenfassung.

Ein amylnalkoholhaltiges salzsaures Hämatin lässt sich nicht nur aus durch Alkohol zersetztem Blute, sondern auch aus zersetztem Oxyhämoglobin und endlich auch aus unzersetztem, durch 93procentigen Alkohol aber eigenthümlich veränderten Oxyhämoglobin des Pferdes durch Einwirkung von Salzsäure und Amylnalkohol gewinnen.

Die Analyse dieses Hämins liefert Werthe, welche zu der Formel $(C_{33}H_{31}ClN_4FeO_3)_x \cdot C_5H_{12}O$ stimmen, wo x zwischen bestimmten Grenzen schwankt.

Durch kurzes Trocknen im Luftbade bei $130-135^\circ$ verlieren die Häminkrystalle den Amylnalkohol, ein längeres Trocknen ist mit merklicher Oxydation verknüpft. Im Wasserstoff- oder Stickstoffstrome bei 145° wird der Amylnalkohol nicht völlig abgespalten.

Bromwasserstoff und absoluter Alkohol liefern aus reinem Oxyhämoglobin vom Pferde, das durch Alkohol eigenthümlich verändert ist, ein bromwasserstoffsäures Hämatin, dessen Analyse zu der Formel $C_{33}H_{31}BrN_4FeO_3 \cdot C_2H_5OH$ führt.

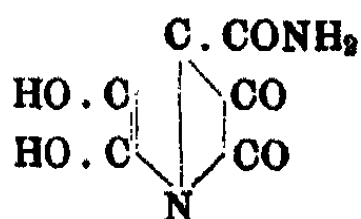
Diese Arbeit wurde im physiologisch-chemischen Institute ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Chef und Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Hüfner, aufrichtigsten Dank auszusprechen für die Anregung zur Bearbeitung dieses Themas und für das Interesse, welches er meinen Untersuchungen erzeigt und durch vielfache Rathschläge bekundet hat.

Tübingen, im Februar 1894.

103. S. Ruhemann und F. E. Allhusen: Umwandlung des Citrazinamids in Phenylpyrazoloncarbonsäure.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Wie aus den früheren Mittheilungen ¹⁾ des Einen von uns hervorgeht, wird das Citrazinamid durch Behandeln mit Brom oder Chlor in Trihalogensubstitutionsproducte übergeführt, welche durch Anilin in einen rothen Körper umgewandelt werden, der die Formel $C_{18}H_{14}N_4O_3$ besitzt und als Dianilidocitrazinamid zu betrachten ist. Dasselbe lässt sich zweckmässig durch Erwärmen einer Lösung des beständigeren Trichlorcitrazinamids in absolutem Alkohol (von welchem es zwar schwer in der Hitze aufgenommen wird) mit der berechneten Menge Anilin darstellen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltet sich aus dem Dianilidocitrazinamid Anilin ab und es entsteht eine Verbindung, welche nach der Formel



zusammengesetzt und als Diketodihydroxyisonicotinamid zu bezeichnen ist.

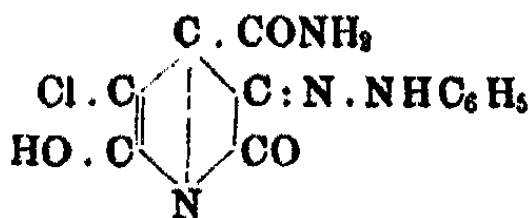
Versuche, aus diesem Amid die entsprechende Säure darzustellen, schlugen fehl. Beim Erhitzen mit Alkali entwickelt sich in der That alsbald Ammoniak, allein dabei tritt zugleich Spaltung des Ringes ein und es bilden sich neben Ammoniak Oxalsäure und Essigsäure. Diese Zersetzung verläuft im Sinne der Gleichung:



Die Reactionsfähigkeit, welche das Trichlorcitrazinamid zeigt, veranlasste uns, ihr Verhalten auch anderen Reagentien gegenüber zu untersuchen. Wir haben zunächst die Einwirkung von Phenylhydrazin studirt.

Dasselbe wirkt ebenso leicht auf das gechlorte Pyridinderivat in alkoholischer Lösung ein, wie Anilin. Aus der Flüssigkeit krystallisirt direct beim Erkalten oder nach vorheriger Concentration eine Verbindung in gelbrothen glänzenden Blättchen, welche von Alkohol schwer aufgenommen werden, sich jedoch erst nach längerem Stehen aus der Lösung abscheiden. Diese Substanz ist das Phenylhydrazon des Monochlorcitrazinamids und besitzt die Formel:

¹⁾ Ruhemann, diese Berichte 20, 3866; 21, 1247.



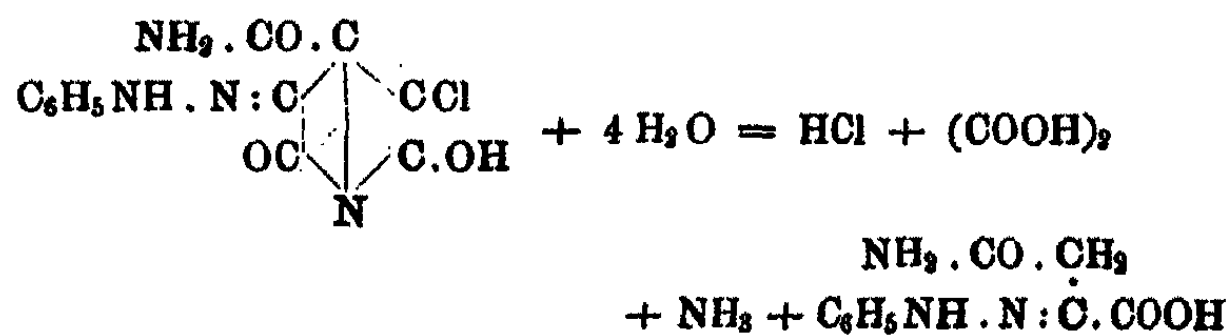
Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_2$.

Procente: Cl 12.13, N 19.11.

Gef. » » 12.21, » 19.16.

Während Salzsäure aus der vorher erwähnten Anilinverbindung Anilin löst, tritt beim Erhitzen des Hydrazons mit der Säure nicht Phenylhydrazin aus, vielmehr wird der Pyridinring gespalten und es bildet sich neben Oxalsäure und Ammoniak Phenylpyrazoloncarbonsäure. Dieselbe ist mit der früher beschriebenen¹⁾ Phenylpyrazoloncarbonsäure isomer, jedoch identisch mit der von W. Wislicenus²⁾ aus Oxalalessigester und Phenylhydrazin erhaltenen Säure.

Die Umwandlung des Pyridinderivates in das des Pyrazolons lässt sich in folgender Weise deuten. Der Pyridinring wird unter Bildung von Salzsäure, Oxalsäure und Ammoniak im Sinne der Gleichung gespalten:



Die letzte in der Gleichung fungierende Verbindung erscheint als das Monamid der Phenylhydrazonoxalalessigsäure. Unter Abspaltung von Ammoniak bildet sich daraus die Phenylpyrazoloncarbonsäure:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{COOH} \end{array}$ Behufs Darstellung dieser Säure wird das Hydrazon mit conc. Salzsäure am Rückflusskühler auf dem Sandbade erhitzt. Nach ungefähr einer Stunde ist das rothe Pyridinderivat in Lösung gegangen, und auf Zusatz von Wasser zu der eingedampften Flüssigkeit fällt das Pyrazolonderivat aus, welches aus kochendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle in farblosen Nadeln erhalten wird.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 58.81, H 3.92, N 13.72.

Gef. » » 58.77, » 4.25, » 13.80,

Das Silbersalz fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Phenylpyrazoloncarbonsäure gelatinös, beim Erhitzen jedoch wird

¹⁾ Ruhemann und Morrell, Journ. chem. Soc. 1892, 799.

²⁾ W. Wislicenus, Lieb. Ann. 246, 320.

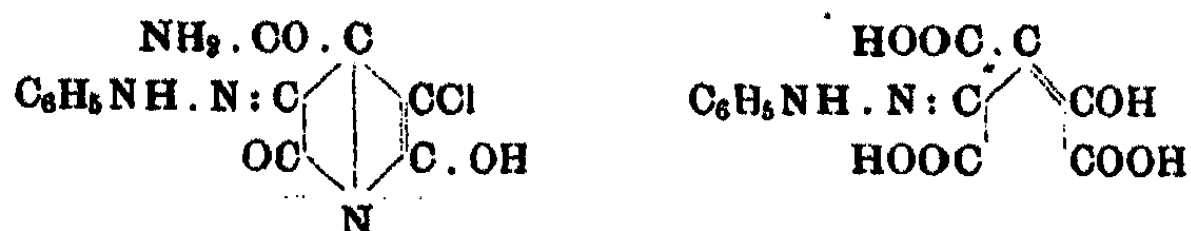
der Niederschlag körnig. Eine Silberbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes bestätigte die Zusammensetzung $C_{10}H_8Ag_2N_2O_3$ (Gef. Ag 51.88, ber. 51.67).

Ein besonderes Interesse beansprucht das Verhalten des Phenylhydrazons des Monchlorcitrazinamids Alkalien gegenüber. Dieselben nehmen es in der Kälte mit dunkelrother Farbe auf, und auf Zusatz von Salzsäure fällt das Hydrazon unverändert wieder aus. Erhitzt man jedoch die Lösung desselben in conc. Kalilauge am Rückflusskühler auf dem Sandbade, so stellt sich nach kurzer Zeit Ammoniakentwicklung ein, welche nach 3- bis 4-stündigem Kochen beendet ist. Wird die hellroth gewordene alkalische Flüssigkeit nunmehr abgekühlt und mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein gelber Körper ab, welcher sich leicht in heissem Wasser löst und beim Erkalten der Lösung in gelben Krystallaggregaten krystallisirt. Diese Verbindung ist das Kaliumsalz einer Säure von der Formel $C_{12}H_9KN_2O_7$.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9KN_2O_7$.

	Procente: K 11.74,	N 8.48.
Gef.	» 11.51,	» 8.80.

Während bei der durch Salzsäure erfolgenden Spaltung des Phenylhydrazons neben Ammoniak Oxalsäure und die Phenylpyrazoloncarbonsäure gebildet werden, wird unter dem Einfluss von Alkali der Pyridinring in der durch die folgenden Symbole angedeuteten Weise gespalten:



Diese Säure, welche als saures Kaliumsalz unter den oben angegebenen Bedingungen entsteht (seine wässrige Lösung reagirt stark sauer) ist als Phenylhydrazonoxaloxymar-(malein)-säure zu betrachten.

Das Kaliumsalz, $C_{12}H_9KN_2O_7$, ist wenig beständig; seine wässrige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen in saures Kaliumoxalat und 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure:



Ueber die hier angeführten Versuche, sowie über das Ergebniss des weiteren Studiums des Citrazinamids werden wir demnächst im »Journal of the Chemical Society« berichten.

Cambridge, Gonville und Caius College.

104. Hans Rupe: Ueber Ureide von α -Ketonalkoholen.

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

(Eingegangen am 22. Februar.)

Betrachtet man die verschiedenen Fälle von Isomerie, wie sie in dem nach Art der Pyrazolone zusammengesetzten Fünfringe möglich sind, so gelangt man dabei auch zu einem solchen, in welchem die relative Stellung der beiden Stickstoff-Atome zur CO-Gruppe dieselbe ist, wie im Hydantoïn. Denkt man sich nämlich im Letzteren das Sauerstoff-Atom des Acetylrestes gegen H_2 ausgetauscht, so erhält man das Dihydroderivat eines dem Pyrazolon isomeren Ringes. Zu einem solchen Ringe muss man gelangen, entweder durch Condensation von Harnstoff mit einem 1.2-Keton-Alkohol oder mittels Wasserabspaltung aus dem Harnstoff eines α -Amido-Ketones- oder Aldehydes.

Da die 1.2-Alkohole der Ketone zum Theil, wie beim Campher, mit Sicherheit noch nicht erhalten worden sind, so bin ich bei meinen Versuchen vorläufig von den leichter erreichbaren α -Amidoketonen ausgegangen. Im vorletzten Hefte dieser Berichte¹⁾ hat Traube die interessante Mittheilung gemacht, dass auch der Harnstoff eines β -Amidoketones sofort unter Wasseraustritt einen Ring bildet; man muss mit Traube annehmen, dass das Keton bei diesen Condensationen in seiner tautomeren Form reagirt, denn es ist anderseits Behrend²⁾ bekanntlich nicht gelungen, aus dem Harnstoff des Amidouracils durch Wasserabspaltung zum Xanthin zu gelangen, es war in diesem Falle eben keine tautomere Form möglich. Ich möchte mir, im Hinblick auf die eben citirte Publication des Hrn. Traube, erlauben, eine kurze Mittheilung über meine Versuche zu machen.

Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaures Amido-Acetophenon. Lässt man salzsaures Amidoacetophenon und cyansaures Kali in wässriger Lösung bei Wasserbad-Temperatur auf einander einwirken, so erhält man nicht den Harnstoff, sondern gleich das um 1 Mol. Wasser ärmere Condensationsproduct desselben. Die Verbindung ist in Wasser und den gewöhnlichen organischen Solventien (Eisessig ausgenommen) sehr schwer löslich und krystallisirt in seidenglänzenden Blättchen oder Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt über 260° .

In verdünnter Natronlauge löst sie sich ziemlich leicht beim Kochen; durch Zusatz von Säuren wird sie unverändert daraus abgeschieden. Rasch löst sie sich beim Erwärmen mit verdünnter Salz-

¹⁾ Diese Berichte 27, 277.²⁾ Ann. d. Chem. 229, 40, 231, 248.

säure, beim Erkalten aber fällt sie sofort wieder aus und so krystallisiert man sie auch am besten um.

Giebt man zu dem in kochendem Alkohol suspendirten Harnstoffcondensationsproduct einen Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht eine tiefbraune Färbung, bei anhaltendem Kochen verschwindet sie wieder. Giebt man mehr Eisenchlorid zu, so löst sich der Körper allmählich ganz auf; beim Eindampfen erhält man das Oxydationsproduct als braune, schmierige Masse; es wurde vorläufig noch nicht näher untersucht.

Kocht man die Verbindung mit ammoniakalischer Silberlösung, so wird dieselbe alsbald unter Spiegelbildung reducirt, die gleiche Erscheinung zeigt sich aber auch schon bei längerem Stehen in der Kälte. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen sofort reducirt.

Brom wirkt substituierend, es entsteht ein Bromid vom Schmelzpunkt 185° (unter Aufkochen schmelzend).

Behandelt man das Harnstoffcondensationsproduct in Eisessiglösung mit reiner, wasserfreier Salpetersäure, so entsteht ein Nitroderivat, das aus verdünntem Alkohol in feinen Nadelchen krystallisiert, Schmp. 160°. Der Körper löst sich leicht in kalter, verdünnter Natronlauge; beim Ansäuern erhält man eine neue Verbindung, welche aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 213° krystallisiert.

Acetylderivat. Beim Kochen des Condensationsproductes mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein Monoacetylderivat. Glänzende Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 157°.

Kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kali genügt, um die Acetylgruppe abzuspalten; die Lösung bleibt einen Augenblick klar, dann scheidet sich der ursprüngliche Körper wieder ab.

Ohne mich über die Constitution dieses Ringes schon bestimmter aussprechen zu wollen, so scheint mir hier das Ureid des Acetophenonalkoholes vorzuliegen; in der zuerst aus der tautomeren Form des Ketones entstandenen Verbindung mit 2 NH-Gruppen tritt eine Umlagerung unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms ein:



Es kann deswegen vorläufig auch noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob das seinerzeit von Marckwald und Ellinger¹⁾ aus dem Harnstoff des Amidoacetals dargestellte Condensationsproduct der eben beschriebenen Verbindung zu Grunde liegt; in jener Abhandlung ist nur angegeben, der Körper habe schwach saure und basische Eigenschaften und reducire ammoniakalische Silberlösung. —

¹⁾ Diese Berichte 25, 2357.

Ich hoffe über die Constitution dieses Ringes bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Amidocampher und cyansaures Kali. Das Einwirkungsproduct von cyansaurem Kali auf salzsauren Amidocampher ist, wie die Analyse ergab, der Harnstoff des Letzteren und nicht das um 1 Mol. Wasser ärmere Condensationsproduct. Er krystallisirt aus Benzol oder Aceton in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 169°.

Es wird für die Frage nach der Constitution des Amidocampfers von einigem Interesse sein, zu untersuchen, ob sich hier auch eine Ringbildung unter Wasserantritt wird erreichen lassen.

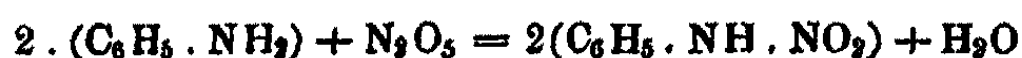
105. Eug. Bamberger: Nitrirung des Anilins.

[IV. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Unlängst ist gezeigt worden¹⁾, dass die Diazobenzolsäure, das Oxydationsproduct des Diazobenzols, das vierte — in der Seitenkette substituirt — Nitranilin ist.

Dieses Resultat habe ich inzwischen auf synthetischem Wege bestätigt, indem die gleiche Säure durch directe Nitrirung dargestellt wurde. Als nitirendes Agens diente Stickstoffpentoxyd. Der Process



wird von verschiedenen Nebenreactionen begleitet. Neben der als Hauptproduct entstehenden Diazobenzolsäure findet man salpetersaures Anilin, salpetersaures Diazobenzol, Diazoamidobenzol, Ortho- und Paranitranilin und vielleicht auch Spuren von Azobenzol, auf welche jedoch nur aus dem Geruch zu schliessen war. Die Bildung von Diazobenzolnitrat und von Diazoamidobenzol ist ohne Zweifel auf Stickstoffdioxyd zurückzuführen, welches bekanntlich schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur aus Salpetersäureanhydrid (neben Sauerstoff) entsteht.

10 g reine, unmittelbar vor dem Versuch dargestellte Stickstoffpentoxydkrystalle wurden geschmolzen und aus einem Tropftrichter unter beständigem Schütteln langsam zu einer auf — 20° abgekühlten Lösung von 50 g Anilin in 200 g Aether hinzugefügt. Es ist selbstverständlich, dass alle Materialien sorgfältig getrocknet waren. Die Reaction ist überaus heftig, verläuft aber in Folge der Anwesenheit überschüssigen Anilins ohne Entwicklung nitroser Dämpfe.

¹⁾ Diese Berichte 26, 471, 482 und 27, 359.

Das im Aether abgeschiedene Krystallpulver — 13 g — ist ein Gemenge von Diazobenzol- und Anilinnitrat, wie aus folgenden That- sachen hervorgeht:

1. Seine wässrige, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung bläut Jodstärke an sich nicht, wohl aber, nachdem sie mit einem Zinkstab umgerührt wurde. Sie enthält also Salpetersäure und keine salpetrige Säure. — Alkalien scheiden Anilin ab.

2. Der Niederschlag zeigt die typischen Diazoreactionen: Röthung alkalischer R-Salzlösung, Rothviolett-färbung essigsauren α -Naphthyl- amines, Stickstoffentwicklung beim Kochen der sauren Lösung u. s. w.

3. Das Krystallpulver löst sich (bis auf unwägbare Flocken) klar in Wasser auf, setzt aber auf Zusatz von Natriumacetat einen gelben Niederschlag von Diazoamidobenzol ab, welches durch Kry- stallisation aus Ligroin in reinem Zustande (Schmelzpunkt 98°) isolirt wurde.

Nachdem diese Reactionen mit einem kleinen Theil der äther- unlöslichen Partie ausgeführt waren, wurde das ganze Einwirkungs- product — die ätherische Lösung sammt dem darin suspendirten Niederschlag — mit eiskalter, sehr verdünnter Salzsäure durchge- schüttelt¹⁾. Dieselbe nimmt neben dem Anilin auch einen Theil der Nitraniline auf. Man trennt beide, indem man die saure Lösung alkalisch macht, ausäthert und die ätherische Schicht mit angesäu- ertem Wasser (bis zur Bläunung von Congo) durchschüttelt; das Anilin geht dabei in das letztere über, während seine schwach basischen Nitroderivate im Aether bleiben; man vereinigt dieselben mit dem Hauptantheil (s. unten).

Die nach der Entfernung des Anilins resultirende Aetherlösung enthält Diazobenzolsäure, die beiden Nitraniline und Diazoamido- benzol. Man entzieht ihr die Säure durch wiederholtes Ausschütteln mit wässrigem Ammoniak. Die ätherische Schicht, mit den aus dem Anilin abgeschiedenen Nitranilinen vereinigt (s. oben), hinterlässt 5 g. einer überaus harzigen, dunkelbraunen Krystallmasse, welcher durch kochendes, leichtflüchtiges Ligroin (Siedepunkt $40-70^{\circ}$) reines Diazo- amidobenzol (etwa 3 g) entzogen wird. Dasselbe krystallisirt beim Erkalten in den bekannten gelben Nadeln, welche durch Schmelz- punkt, Verhalten gegen Säuren u. s. w. identificirt wurden.

Der Inhalt des Diazoamidobenzolfiltrats wurde, vereinigt mit dem nicht in das heiße Ligroin übergegangenen Harz, der Dampfdestillation unterworfen. Im gelben Destillat findet sich Diazoamidobenzol und

¹⁾ Es empfiehlt sich, die Aufarbeitung sofort nach beendigter Reaction vorzunehmen. In einem Fall, wo das Einwirkungsproduct erst nach mehr- tägigem Stehen auf Diazobenzolsäure verarbeitet wurde, konnten von letzterer nur 10 pCt. (bezogen auf N_2O_5) isolirt werden.

Orthonitranilin. Man sammelt beide mittels Aether, zerstört das erstere durch kochende Salzsäure und erhält nun bei abermaliger Dampfdestillation, welche jetzt zur Entfernung des (aus dem Diazamidobenzol gebildeten) Phenols unter Alkalizusatz ausgeführt wird, reines Orthonitranilin, das dem Destillat durch Aether entzogen und aus wenig heissem, mit Thierkohle versetztem Wasser umkrystallisirt wird. Es war durch Schmelzpunkt, Reduction zu Orthophenylen-diamin u. s. w. leicht zu identificiren.

Im Rückstand der Dampfdestillation hinterbleibt Paranitranilin, welches ohne Schwierigkeit — in derselben Weise wie sein Isomeres — in den Zustand chemischer Reinheit übergeführt werden kann. Mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt, zeigte es die typischen Paradiaminreactionen.

Die ammoniakalische Lösung, in welcher die Diazobenzolsäure enthalten ist, wurde mit Thierkohle versetzt, auf dem Wasserbad eingeeengt, ausgeäthert, unter Eiskühlung bis zur Bläunung von Congo-papier angesäuert und abermals (erschöpfend) ausgeäthert. Die nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende, ölige Säure wog 3.8 g. Sie krystallisirte aus erkaltendem Ligroin sofort in den charakteristischen, atlasglänzenden, naphtalinähnlichen Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5.NH.NO_2$.

Procente: N 20.29,

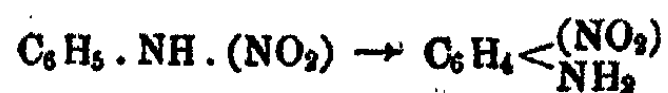
Gef. » » 20.30, 20.45.

Mit Säuren gekocht, lagerte sie sich in die Nitraniline um — kurz sie zeigte alle Eigenschaften der Diazobenzolsäure.

Könnte man den Zerfall des Stickstoffpentoxyds gänzlich verhindern, so würde die Ausbeute an Diazobenzolsäure jedenfalls noch erheblich besser sein.

Wenn man berücksichtigt, dass diese Substanz durch Reduction in Diazobenzol ¹⁾ überführbar ist, so sieht man in der hier mitgetheilten Synthese zugleich einen Weg, auf welchem das Diazobenzol auch ohne Vermittlung der salpetrigen Säure zugänglich ist.

In den früheren Mittheilungen ist darauf hingewiesen worden, wie leicht die Nitrogruppe unter dem Einfluss von Mineralsäuren aus der Seitenkette des Anilins in den Kern wandert:

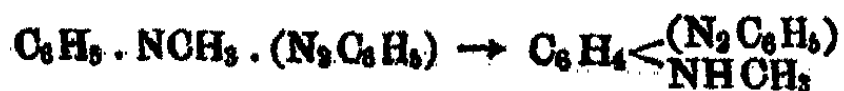


Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass auch bei dem üblichen, mittels Salpetersäure ausgeführten Nitrirungsprocess das Säureradical zunächst in die Seitenkette eintritt und erst dann — eben durch die umlagernde Wirkung der zur Nitrirung dienenden Säure — seinen Platz in den Benzolkern verlegt. Dafür spricht von vornherein

¹⁾ Diese Berichte 26, 492.

die grössere Reactionsfähigkeit der in der Seitenkette befindlichen Wasserstoffatome; dann aber auch einzelne Erfahrungsthatfachen, denen zufolge sich die Substitution thatsächlich in der Seitenkette vollzieht, wenn man nur für den Ausschluss freier Mineralsäure sorgt. Es sei z. B. daran erinnert, dass das Phenol in Phenylschwefelsäure, $C_6H_5 \cdot O(SO_3H)$, übergeht, wenn man zur Sulfurirung statt freier Schwefelsäure Kaliumpyrosulfat benutzt ¹⁾.

Vielleicht erklärt es sich auch auf diese Weise, dass aromatische Basen durch Diazokörper bei Abwesenheit von Mineralsäure (in essigsaurer Lösung) in Diazoamido — sonst aber in Amidoazokörper übergeführt werden: ²⁾



Die hier angedeuteten Gesichtspunkte legen es nahe, das Studium der Substitutionsvorgänge unter Anwendung von Säureanhydriden, Pyrosalzen u. s. w. aufzunehmen.

Ueber die (ebenfalls inzwischen ausgeführte) Synthese der Diazobenzolsäure aus Anilin und »Nitrylchlorid« wird später berichtet werden.

Hrn. F. Meimberg spreche ich für seine vortreffliche Unterstützung meinen wärmsten Dank aus.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. des eidgen. Polytechnicums.

106. Carl Kjellin: Bemerkung.

(Kingegangen am 23. Februar.)

Vor Kurzem hat Hr. Prof. Brühl eine Abhandlung ³⁾ über das Hydroxylamin und seine Homologe veröffentlicht, aus welchem hervorzugehen scheint, dass ich die von mir mitgetheilte Untersuchung ⁴⁾ über substituirte Hydroxylamine auf Veranlassung des Hrn. Brühl ausgeführt habe. Ich sehe mich deswegen genöthigt, mitzutheilen, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft und ich Hrn. Brühl nur aus Gefälligkeit einige Präparate zur physikalischen Untersuchung überlassen habe.

Bezüglich des β -Aethylhydroxylamins bemerke ich noch, dass diese Verbindung keineswegs so unbeständig ist, wie Brühl angiebt, denn in reinem

¹⁾ Baumann, diese Berichte 11, 1907.

²⁾ Selbst bei Kupplung in alkalischer Lösung dürfte die Substitution zunächst in der Seitenkette stattfinden:



³⁾ Diese Berichte 26, 2508.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2377.

Zustande kann sie mehrere Tage, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden, aufgehoben werden.

Zum Schluss theile ich mit, dass ich die Untersuchungen über aliphatische Hydroxylamine im Universitätslaboratorium zu Stockholm fortgesetzt habe und mir weitere Mittheilungen darüber vorbehalte.

Stockholm, im Februar 1894.

Berichtigungen:

Jahrg. 26, Heft 19, S. 3024, Z. 4 v. o. lies: »meines« statt: »meintes«.

» 26, » 19, » 3024, » 8 v. o. lies: »Wochen« statt: »Wachen«.

» 26, » 19, » 3024, » 7 v. u. lies: »ersten« statt »erstens«.