{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

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 Geselshaft

Tome 4

1894

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

CPm9

1894

Inhaltsangabe zu No. 13.

Seite

Sitzung vom 9. Juli 1894 . . . 1795

Mittheilungen:

340. **Paal, C.** und **Senninger, H.**, Ueber die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf *o*-Oxybenzylalkohol (Saligenin) 1799

341. **Eberhardt, C.** und **Welter, Ad.**, Ueber einige Condensationsproducte aromatischer Amine mit Formaldehyd in alkalischer Lösung . . . 1804

342. **Wohl, A.**, Notiz zum technischen Verfahren der Anilindarstellung 1815

343. **Manasse, O.** und **Rupe, H.**, Ueber die Oxydation des Menthons 1818

344. **Krafft, F.**, Ueber eine einfache Regulirungsvorrichtung zur Herstellung beliebiger Minderdrucke 1828

345. **Göttig, Christian**, Ueber ein neues Verfahren zur Erzeugung von Metallniederschlägen, welches sich besonders zur metallischen Ueberziehung des Aluminiums eignet 1824

346. **Willgerodt, C.**, Ueber die Wandelbarkeit von Jodosoverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur . . . 1826

347. **Paal, C.**, Ueber die Peptonsalze des Eieralbumins . . 1827

348. **Lossen, W.** und **Gerlach, O.**, Ueber die Brommesaconsäure 1851

349. **Hantzsch, A.**, Ueber stereoisomere Diazoamidoverbindungen 1857

350. **Paal, C.** und **Commerell, G.**, Ueber das Thiocumazon und seine Umwandlung in Thiochinazoline 1866

351. **Ehrlich, Paul** und **Einhorn, Alfred**, Ueber die physiologische Wirkung der Verbindungen der Cocaïnreihe . 1870

Seite

352. **Einhorn, Alfred** und **His, Hans**, Ueber einige in der Benzoylgruppe substituirte Cocaïne 1874

353. — und **Faust, Edwin Stanton**, Ueber Rechtscocaïne, welche in der Benzoylgruppe substituirt sind . . 1880

354. **Pechmann, H. v.**, Ueber Diazomethan 1888

355. **Schulz, M.** und **Tollens, B.**, Ueber Verbindungen des Formaldehydes mit mehrwerthigen Alkoholen (Mannit etc.) 1892

356. **Kahlbaum, Georg W. A.** und **Wirkner, C. G. von**, Zur Prüfung von Hrn. Dühring's Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen 1894

357. **Willgerodt, C.**, Ueber Jodoso- und Jodopseudocumol 1908

358. **Küster, F. W.**, Zur jodometrischen Bestimmung von β-Naphtol 1905

359. **Thiele, Johannes** u. **Lachmann, Arthur**, Ueber das Nitramid 1909

360. **Kosmann, B.**, Ueber die Bindung des Wassers in anorganischen Salzen . . . 1911

361. **Baeyer, Adolf** und **Manasse, O.**, Ueber die Einwirkung von Nitrosochlorid auf Menthon 1912

362. —, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe 1915

363. **Philips, A.**, Ueber Anthrapyridinchinon 1928

364. **Gattermann, Ludw.**, Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper . 1927

365. — u. **Friedrichs, F.**, Ueber die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Benzol 1942

366. — und **Weinlig, K.**, Zur Kenntniss der Siliciumverbindungen 1946

367. **Bamberger, Eug.**, Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses 1948

		Seite
368.	**Bamberger, Eug.** und **Goldschmidt, Carl**, Ueber eine eigenthümliche Synthese des Isochinolins	1954
369.	**Beckmann, E.**, Ueber die Reaction zwischen N-Aldoximäthern und Phenylisocyanat	1957
370.	**Erlenmeyer, E., jun.**, Benzoylsuperoxyd ein Oxydationsproduct des Bittermandelöls	1959
371.	**Widman, O.**, Ueber die Einwirkung des Cyans auf α-Acidylphenylhydrazide	1962
372.	**Nencki, M.**, Synthesen hydroxylirter aromatischer Basen	1969
373.	**Dzierzgowski, S.**, Ueber die Condensationsproducte von Salicyl- und Para-Oxybenzaldehyd mit Chinaldin	1979
374.	—, Zur Kenntniss der aus Phenolen und halogensubstituirten Fettsäuren erhaltenen Ester und Ketone	1983
375.	**Kostanecki, H. v.**, Ueber die Constitution des Euxanthons	1989
376.	**König, E.** und **Kostanecki, St. v.**, Ueber einige Derivate der Oxyxanthone und über das Maklurin	1994
377.	**Komarowsky, A.** u. **Kostanecki, St. v.**, Ueber das Benzoresorcin	1997
378.	**Aschan, Ossian**, Ueber die isomeren Camphersäuren	2001
379.	**Töhl, A.** und **Framm, F.**, Ueber das Sulfopiperidid und die durch Oxydation desselben entstehende Sulfo-δ-amidovaleriansäure	2012
380.	**Stoermer, R.** und **Burkert, O.**, Ueber das Piperidoacetal	2016
381.	**Wolff, Ludwig**, Antwort an C. Stoehr	2018
382.	**Doebner, O.**, Ueber die Synthese der α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren, eine specifische Reaction auf Aldehyde	2020
383.	**Fischer, Emil** und **Thierfelder, Hans**, Verhalten der verschiedenen Zucker gegen reine Hefen	2031
384.	**Liebermann, C.**, Weitere Untersuchungen über die Allozimmtsäure	2037
385.	—, Zur Abhandlung von Einhorn und Willstätter über die technische Darstellung von Cocaïn aus seinen Nebenalkaloïden	2051
386.	**Vorländer, D.**, Ueber die Einwirkung von Malonester auf Benzylidenaceton	2058

Referate: Siehe nachstehend.

Bericht über Patente von Ulrich Sachse: Siehe nachstehend.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Aschan, O. 2001.
Baeyer, A. 1912. 1915.
Bamberger, E. 1948. 1954.
Beckmann, E. 1957.
Burkert, O. 2016.
Commerell, O. 1866.
Doebner, O. 2020.
Dzierzgowski, S. 1979. 1983.
Eberhardt, C. 1804.
Ehrlich, P. 1870.
Einhorn, A. 1870. 1874. 1880.
Erlenmeyer, E., jun. 1959.
Faust, E. St. 1860.
Fischer, E. 2031.
Framm, F. 2012.
Friedrichs, F. 1942.
Gattermann, L. 1927. 1942. 1943.
Gerlach, O. 1851.
Goldschmidt, C. 1954.
Göttig, Ch. 1824.
Hantzsch, A. 1857.
His, H. 1874.
Kahlbaum, G. W. A. 1894.
Komarowsky, A. 1997.
Kosmann, B. 1911.
Kostanecki, St. v. 1989. 1994. 1997.
König, E. 1994.
Krafft, F. 1923.
Küster, F. W. 1905.
Lachmann, A. 1909.
Liebermann, C. 2037. 2051.
Lossen, W. 1851.
Manasse, O. 1818. 1912.
Nencki, M. 1969.
Paal, C. 1799. 1827. 1866.
Pechmann, H. v. 1888.
Philips, A. 1923.
Rupe, H. 1818.
Schulz, M. 1892.
Senninger, H. 1799.
Stoermer, R. 2016.
Thiele, J. 1909.
Thierfelder, H. 2031.
Tollens, B. 1892.
Töhl, A. 2012.
Vorländer, D. 2053.
Weinlig, K. 1943.
Welter, A. 1804.
Widman, O. 1962.
Willgerodt, C. 1826. 1903.
Wirkner, C. G. v. 1894.
Wohl, A. 1815.
Wolff, L. 2018.

UNIVERSITÉ DE PARIS - BIBLIOTHÈQUES
ORSAY

Bericht über Patente.

Seite

Kleemann & Co., in Berlin. Entluftungs- und Entgasungsapparat für Flüssigkeiten. (D. P. 73861 1893) 527

Windhausen, Fr. in Berlin. Apparat zum Absorbiren, Kühlen oder Erwärmen von Gasen durch Flüssigkeit. (D. P. 74330/1893) 528

Société Outhenin Chalandre fils et Cie., in Paris. Elektrolytischer Apparat. (D. P. 73964, 1893) 528

Scott, A. R., in Parkhead (Grafschaft Lanark, Schottland). Verfahren zur Darstellung von Chlor. (D. P. 73962/1893) 528

Sutton, J. W., in Brisbane (Queensland). Chlorirungsvorrichtung für feinkörnige Edelmetallerze. (D. P. 73904/1892) 529

Benze, M., in Wien. Apparat zur Zersetzung von Alkalichlorid. (D. P. 73985/1893) 529

Evers, F. & Co., in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung einer leicht löslichen Eisenmaltose. (D. P. 74322/1892) 530

Oehler, K., in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Amidophenol- und Amidokresolsulfosäure. (D. P. 74111/1891) . 530

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Dialkyl-*p*-amido-*m*-oxydiphenylamin. (D. P. 74196/1893) . . 530

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung der Thonerdesalze der Naphtolsulfosäuren, genannt Alumnole. (D. P. 74209/1892) 530

—, Verfahren zur Darstellung von nitrirten Eugenyl- und *i*-Eugenylphenyläthern. (D. P. 74488/1892) 531

Merck, E., in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von *p*-Chlor-*m*-Oxybenzoësäure. (D. P. 74493, 1892) 531

Denison, A. T. u. Palmer, H. L., in Portland, Grafsch. Cumberland, Staat Maine, V. St. A. Verfahren

Seite

zur Herstellung von Papierstoff aus Pflanzenmaterial. (D. P. 73924/1893) 531

Printz, G. & Co., in Aachen, Verfahren, Papier rostschützende Eigenschaften zu verleihen. (D. P. 74180/1893) 532

Kemmerich, G. A., in Charlottenburg. Verfahren zur Reinigung von Stuhlrohr. (D. P. 73871 1892) 532

Schütte, Th., in Düsseldorf. Reinigungsverfahren für Kleidungsstücke und dergl. (D. P. 73505 1892) 532

Hente, C., in Nürnberg. Verfahren zum Färben von Blattmetallen. (D. P. 73965/1893) 532

Stroschein, J. E., in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Färbekugeln, welche aus Farbstoff und Beize bestehen. (D. P. 74179 1893) 533

Odernheimer, E., in Stuttgart. Verfahren zur Erzeugung von Metallglanz auf Faserstoff, Leder, Holz und Horn. (D. P. 74056, 1893) 533

Castner, H. Y., in London. Bleichpulver. (D. P. 74113/1892) . . 533

Knobloch, J., in Zuckerfabrik Doxan (Station Theresienstadt). Verfahren zur Herstellung einer Türkischrothölseife. (D. P. 74176, 1893) 534

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. (D. P. 74198/1892) 534

Gutwasser, W., in Königsberg i. P. Herstellung wasserfester und temperaturbeständiger, plastischer Verzierungen und Gebrauchsgegenstände. (D. P. 74025/1893) . 534

Horst, L., in Linz a. Rh. Herstellung einer Dachbedeckung. (D. P. 74009/1893) 535

Wüstenhagen, L., in Häcklingen bei Stassfurt. Verfahren zum Trocknen von Melasse mit Hülfe von nassen, abgepressten Diffusi-

	Seite
ousrückständen der Rübenzuckerfabrication. (D. P. 78788/1892)	585
Universal-Carbonating Company, in Newark, V. St. A. Verfahren und Apparat zum Carbonisiren von Bier. (D. P. 78788 1892)	585
Gronert, C., in Berlin. Vorrichtung zum Lüften von Würze. (D. P. 78899/1893)	586
Svoboda, R. und Schwarz, A., in Pečck (Böhmen). Osmoseapparat. (D. P. 78916 1893)	586
Lucas, M., in Jena. Verfahren zur Herstellung von Insectenleim. (D. P. 78659/1893)	586
White, E. A., in Beltring. Insectenvertilgungsmittel. (D. P. 74024/1893)	587
Voswinkel, A., in Berlin. Verfahren zur directen Darstellung gelatinirter Nitrocellulose. (D. P. 74070/1893)	587
—, Verfahren zur Darstellung von α-Trinitrophenol- (bezw.-naphtol-) dinitroglycerin. (D. P. 74253, 1893)	587

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrication. 530.
Benze, M. 529.
Castner, H. Y. 533.
Denison, A. T. 531.
Evers, F. & Co. 530.
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 534.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning. 530. 531.
Gronert, C. 586.
Gutwasser, W. 534.
Heute, C. A. 532.
Horst, L. 535.
Kemmerich, G. A. 532.
Kleemann & Co. 527.
Knobloch, J. 534.
Lucas, M. 586.
Merck, E. 531.
Odernheimer, E. 533.
Oehler, K. 530.
Palmer, H. L. 531.
Printz, G. & Co. 532.
Schütte, Th. 532.
Schwarz, A. 536.
Scott, A. R. 528.
Société Outhenin Chalandre fils et Cie. 528.
Stroschein, J. E. 533.
Sutton, J. W. 529.
Svoboda, R. 586.
Universal-Carbonating Company 535.
Voswinkel, A. 587.
White, E. A. 587.
Windhausen, L. 528.
Wüstenhagen, L. 535.

Sitzung vom 9. Juli 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende macht der Versammlung die schmerzliche Mittheilung, dass das langjährige Mitglied der Gesellschaft

Dr. Moritz Traube

am 28. Juni in Berlin nach längerem Leiden gestorben ist. Sein Hinscheiden wird nicht allein von den Chemikern, sondern ebenso sehr von den Vertretern der biologischen Wissenschaften, für welche er die reichen Mittel seines Talentes und seiner chemischen Erfahrungen verwerthet hat, beklagt. Die Vielseitigkeit seiner Studien muss um so mehr überraschen, als er nicht die gewöhnliche Laufbahn des Gelehrten einschlagen konnte, sondern den grössten Theil seiner Kraft einem kaufmännischen Geschäft widmen musste.

Traube wurde am 12. Februar 1826 zu Ratibor in Schlesien geboren. Nach Absolvirung des Gymnasiums bezog er 1842 die Universität Giessen, um unter Liebig, der damals auf der Höhe seines Schaffens stand, Chemie zu studiren. Aus jener Zeit stammten seine freundschaftlichen Beziehungen zu A. W. Hofmann, Pettenkofer, Rühle, Poleck, Fleitmann.

Später nach Berlin übergesiedelt, promovirte er hier 1847 mit einer Arbeit »über einige Chromverbindungen«. Beeinflusst von seinem älteren Bruder Ludwig, dem bekannten Berliner Kliniker, wandte er sich dann medicinischen Studien zu, wurde aber vor Beendigung derselben durch Familienverhältnisse gezwungen, nach Ratibor zurückzukehren und in das Weingeschäft seines Vaters einzutreten. Indessen war die Vorliebe für die wissenschaftliche Forschung bereits bei ihm so mächtig geworden, dass er nicht zögerte, ihr die knappe Zeit, welche die neue Berufsthätigkeit übrig liess, zu widmen. Ein bescheidenes Privatlaboratorium war bald eingerichtet, und nun begann die lange Reihe von experimentellen Untersuchungen, welche sich über einen Zeitraum von fast 50 Jahren erstrecken und ihm eine angesehene Stellung in der Wissenschafft verschafft haben. Im Jahre 1866 ver-

legte er seinen Wohnsitz nach Breslau und seit 1891 wohnte er in Berlin, nachdem er 5 Jahre früher seine kaufmännische Thätigkeit gänzlich aufgegeben hatte.

Entsprechend seinem Studiengang und angeregt durch den intime Ideenaustausch mit seinem Bruder hat Traube mit Vorliebe Proble der physiologischen Chemie und der allgemeinen Biologie bearbeit Dies gilt von allen Abhandlungen, welche in Ratibor entstanden sin Die erste führt den Titel »über die Gesetze der Zuckerabscheidun im Diabetes mellitus«. In drei späteren »über die Beziehungen de Respiration zur Muskelthätigkeit«, »über die Respiration der Pflanzen und »über die Verbrennungswärme der Nahrungsstoffe« berührte er di fundamentalsten Fragen des thierischen und pflanzlichen Stoffwechsels

Besonders umfangreich sind die gleichzeitigen Studien übe Gährung, für welche er eine besondere chemische Erklärung gab. Letztere führte ihn später zu einer Theorie der Oxydations- und Reductionsvorgänge im Organismus, zu deren Stütze er nicht müde wurde, immer neue chemische Thatsachen aufzufinden. Die lange Reihe von Abhandlungen »über Activirung des Sauerstoffs«, »die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd«, »die sog. Autoxydation« u. s. w., welche in unseren Berichten erschienen, sind diesem Zwecke gewidmet.

Seine glücklichste und überraschendste That aber war zweifellos die Entdeckung der »Niederschlagsmembranen« und der damit erzeugbaren »anorganischen Zellen«. Durch die Beobachtung, dass solche Membranen auch für einfache Salze undurchdringlich sind, lieferte er einerseits den Beweis, dass der von Graham bei natürlichen Membranen aufgefundene Unterschied von colloïdalen und krystalloïden Substanzen kein principieller ist; andererseits ermöglichte er so die später für die Theorie der Lösungen so wichtig gewordenen Versuche über Osmose und osmotischen Druck. Durch Uebertragung seiner Wahrnehmungen an den künstlichen Zellen auf biologische Vorgänge hat er endlich die erste experimentell gestützte »mechanische Theorie des Wachsthums der organischen Zellen« geschaffen.

Dem Verdienste Traube's ist auch die äussere Anerkennung zu Theil geworden. Von der medicinischen Fakultät zu Halle wurde er zum Doctor honoris causa ernannt und seit 1886 war er correspondirendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Sodann begrüsst der Vorsitzende die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft, Hrn. Prof. Dr. M. Dennstedt aus Hamburg und Hrn. Prof. S. Reformatsky aus Kiew.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug au dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 26. Juni 1894.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Kröhnke, Otto, }
Burkhardt, A., } Kiel;
Senninger, Dr. H., Worms;
Müller, Dr. Carl, Meerane;
Hailer, Dr. K., Ludwigshafen;
Bullnheimer, F., München;
Lehmann, A., Moskau.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ehring, Carl, Labor. f. angew. Chemie, München (durch C. Mai und R. Weiland);
Kreichgauer, Anton, Heidingsfelderstr. 10, } Würzburg (durch L. Medicus und J. Kunkel);
Paul, Joseph, Zwinger 18, } Würzburg (durch L. Medicus und J. Kunkel);
Strauss, Paul, Kapuzinerstr. 19, } Würzburg (durch L. Medicus und J. Kunkel);
Fink, E., Englischestr. 23, Charlottenburg (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);
Lewinsky, Dr. Max, Markgrafenstrasse 33/34, } Berlin (durch C. Friedheim und A. Rosenheim);
Euler, Hans von, Chausseestr. 2c, } Berlin (durch C. Friedheim und A. Rosenheim);
Kreichgauer, Andreas, gr. Wallstr. 3, } Halle a/S. (durch J. Volhard und D. Vorländer);
Prentice, Bertram, Harz 48, } Halle a/S. (durch J. Volhard und D. Vorländer);
Köthner, Paul, Sophienstr. 13, } Halle a/S. (durch J. Volhard und D. Vorländer);
Wróblewski, Dr. Augustin, Med. chem. Labor., Bern (durch E. Drechsel und St. von Kostanecki);
Seitz, C. A. C., Plattenstr. 7, Zürich (durch E. Bamberger und R. Scholl);
Meulen, P. H. van der, Leeuwarden, Holland (durch A. C. Oudemans und S. Hoogewerff);
Wagner, Prof. Georg, Universität, Warschau (durch S. Gabriel und Th. Posner).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Jahrbuch der Chemie. Herausgegeben von Richard Meyer. Jahrg. I (1891)—Jahrg. III (1893). Braunschweig 1892—1894.
36. Debus, Heinrich. Ueber einige Fundamental-Sätze der Chemie, insbesondere das Dalton-Avogadro'sche Gesetz. Cassel 1892.
37. van 't Hoff, J. H. Die Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl. Mit einem Vorwort von Joh. Wislicenus. Braunschweig 1894.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 26. Juni 1894.

Anwesend die Herren: E. Fischer, H. Drehschmidt, S. Gabriel, J. F. Holtz, A. Kossel, G. Kraemer, H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

46. Das Protocoll der Sitzung vom 9. März 1894 ist gemäss dem sub 36 darin verzeichneten Vorstandsbeschluss allen Mitgliedern des Vorstandes zugestellt und genehmigt, da Widerspruch gegen die Fassung desselben von keiner Seite erhoben worden ist.

48. Der Vorstand erörtert die Angelegenheit der in Zukunft zu haltenden zusammenfassenden Vorträge und fordert das Bureau auf, neben rein wissenschaftlichen, auch Vorträge über grössere technische Gebiete zu veranlassen.

Von den zusammenfassenden Vorträgen soll womöglich je einer in jedem Semester, oder einer im Anfang und einer am Schluss des Wintersemesters stattfinden.

51. Der Vorstand nimmt Kenntniss von einem von Hrn. K. Auwers an die Redaction gerichteten Schreiben, in welchem auf die besondere Bedeutung, in den wissenschaftlichen Mittheilungen der Berichte bei gewissen Bestimmungen, z. B. der kryoskopischen und ebullioskopischen Ermittlung des Moleculargewichtes und der Feststellung des optischen Drehungvermögens u. s. f., die beobachteten Daten abzudrucken, aufmerksam gemacht wird. Der Vorstand ermächtigt die Redaction, den Abdruck der betreffenden Zahlen zuzulassen, wenn dafür, wie in den angegebenen Beispielen, besondere Gründe sprechen.

53. Die Publications-Commission wird beauftragt, dem Vorstande Vorschläge für eine geeignete Verwerthung der im Besitze der Gesellschaft befindlichen Vorräthe früherer Jahrgänge der Berichte und der beiden General-Register zu machen.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Mittheilungen.

340. C. Paal und H. Senninger: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf o-Oxybenzylalkohol (Saligenin).

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

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die Darstellung des *o*-Oxybenzylamins, $\overset{1}{HO}.C_6H_4.\overset{2}{CH_2}.NH_2$, ist nach den Untersuchungen H. Goldschmidt's und H. W. Ernst's[1]) nur auf einem ziemlich umständlichen Wege aus *o*-Anisaldehyd gelungen. Weniger complicirt gestaltet sich die Darstellung seiner Homologen vom Typus $\overset{1}{HO}.C_6H_4.\overset{2}{CH_2}.NH.R$, welche, wie O. Fischer und O. Emmerich[2]) gezeigt haben, durch Reduction der aus Salicylaldehyd und primären Aminen entstehenden Condensationsproducte erhalten werden können.

In der Absicht, auf einem möglichst einfachen Wege zu den genannten Basen zu gelangen, haben wir alkoholisches Ammoniak und primäre aromatische Amine auf *o*-Oxybenzylalkohol einwirken lassen, indem wir erwarteten, dass sich die Reaction nach folgenden Gleichungen vollziehen würde:

I. $HO.C_6H_4.CH_2.OH + NH_3 = H_2O + HO.C_6H_4.CH_2.NH_2$.

II. $HO.C_6H_4.CH_2.OH + NH_2.R = H_2O + HO.C_6H_4.CH_2.NH.R$.

Unsere Erwartungen haben sich auch bezüglich der nach der II. Gleichung verlaufenden Reaction vollkommen erfüllt. Man braucht nur *o*-Oxybenzylalkohol mit primären, aromatischen Aminen kurze Zeit zu erhitzen, um in quantitativer Ausbeute die secundären Oxybasen zu gewinnen.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Saligenin nimmt dagegen nicht den gehofften einfachen Verlauf. Erhitzt man die Componenten auf ungefähr 140°, so entsteht in reichlicher Menge eine gut krystallisirende Substanz von der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_{15}NO_2$.

Diese Substanz erwies sich identisch mit dem von O. Fischer und O. Emmerich (loc. cit.) durch Reduction des Hydrosalicylamids, $\begin{matrix} HO.C_6H_4.CH \\ HO.C_6H_4.CH \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!N\!<$, mit Natrium dargestellten *o*-Dioxybenzylamin. Die Bildungsweise derselben nach unserer Methode

[1]) Diese Berichte 23, 2740. [2]) Ann. d. Chem. 241, 343.

aus *o*-Oxybenzylalkohol und alkoholischem Ammoniak wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\,HO\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,OH + NH_3 = 2\,H_2O + HO\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,NH\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4\,.\,OH.$$

Ein zweites, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Saligenin entstehendes, basisches Condensationsproduct wird erhalten, wenn man die Componenten unter Druck einige Zeit auf 180 bis 200° erhitzt.

Es bildet sich eine amorphe, gelb gefärbte Substanz, welche durch ihre Unlöslichkeit in Säuren, Alkalien und sämmtlichen organischen Lösungsmitteln gekennzeichnet ist. Die Analysen stimmen annähernd auf die Formel $C_{35}H_{33}O_5N$. Die Bildungsweise der Substanz aus *o*-Oxybenzylalkohol und Ammoniak würde unter Zugrundelegung obiger Formel in folgender Gleichung Ausdruck finden:

$$5\,C_7H_8O_2 + NH_3 = C_{35}H_{33}O_5N + 5\,H_2O.$$

Bekanntlich liefert der *o*-Oxybenzylalkohol unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel amorphe Condensationsproducte von complicirter Zusammensetzung, wie solche unter dem Namen »Saliretin« von Gerhardt[1]) und von Beilstein und Seelheim[2]) beschrieben wurden. Unsere Substanz dürfte wohl in naher chemischer Beziehung zu diesen Körpern stehen und als ein stickstoffhaltiges Substitutionsproduct derselben aufzufassen sein. Wir nennen daher die neue Base »Saliretazin«.

o-Dioxybenzylamin, $C_{14}H_{15}NO_2$.

Behufs Darstellung desselben wird *o*-Oxybenzylalkohol (1 Theil) mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak (3 Theile) drei Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 140—145° erhitzt. Beim Erkalten hat sich der grösste Theil der Oxybase in schönen, weissen Nadeln abgeschieden, welche durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in analysenreiner Form erhalten werden. Die Mutterlauge, welche neben harzigen Producten und unverändertem Saligenin auch geringe Mengen der Base gelöst enthält, wurde nach dem Verdunsten des alkoholischen Ammoniaks mit warmem Wasser behandelt, welches allein das unangegriffene Saligenin auflöst. Den unlöslichen Rückstand behandelt man mit verdünnter Natronlauge, filtrirt wenn nöthig, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag der Hauptsache nach wieder gelöst hat, und filtrirt von

[1]) Ann. de chim. et de phys. (III) 7, 228.

[2]) Ann. d. Chem. 117, 83. Beilstein und Seelheim haben bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Saligenin ein Product erhalten, welches der Hauptsache nach aus unverändertem Ausgangsmaterial neben geringen Mengen einer nicht isolirten stickstoffhaltigen Substanz bestand.

in der Säure unlöslichen, harzigen Producten ab. Aus dem sauren Filtrat wird das Dioxybenzylamin neben amorphen, basischen Substanzen mit Soda gefällt und von den Verunreinigungen durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol befreit.

Man erhält ungefähr 40—50 pCt. der theoretischen Menge; doch stellt sich die Totalausbeute an *o*-Dioxybenzylamin erheblich höher, weil das unangegriffene Saligenin leicht zurückgewonnen und wieder in den Process eingeführt werden kann.

Die Base ist leicht löslich unter Salzbildung in ätzenden Alkalien, Mineralsäuren und Essigsäure. Zusatz von Wasser bewirkt keine Dissociation der Salzlösungen. Von Wasser, kohlensauren Alkalien und Ligroïn wird sie nur spurenweise aufgenommen.

Behufs Identificirung haben wir das Dioxybenzylamin nach dem Verfahren von O. Fischer und Emmerich (loc. cit.) aus Hydrosalicylamid[1]) bereitet. Die Substanz war von der aus Saligenin dargestellten nicht zu unterscheiden. Beide Präparate schmolzen an demselben Thermometer übereinstimmend bei 168°. (Emmerich giebt den Schmelzpunkt 170° an.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$.

Procente:	C 73.36,	H 6.55,	N 6.12.
Gef.	» 72.98, 73.10, 72.72, 72.82,	» 6.91, 6.86, 6.60,	» 6.49.

Eine Lösung des *o*-Dioxybenzylamins in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit unter Gasentwicklung rothbraun, wobei sich einige ebenso gefärbte, harzige Flocken abscheiden. Dasselbe Verhalten zeigt die Oxybase aus Hydrosalicylamid. Durch Extraction mit Aether erhält man braune, amorphe, phenolartig riechende Zersetzungsproducte.

Dioxybenzylaminchlorhydrat, $C_{14}H_{15}NO_2.HCl$, wurde durch Auflösen der Base in alkoholischer Salzsäure und vorsichtigen Zusatz von Aether in kleinen, weissen, seideglänzenden, flachen Nädelchen erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus wässriger Lösung krystallisirt es nur langsam. Das Salz giebt mit Eisenchlorid eine schön violette Farbenreaction. (Die des Saligenins ist blau.)

Der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes liegt scharf bei 190°. Emmerich fand denselben bei 144°. Wir haben daher zum Vergleich das Chlorhydrat auch aus der nach dem Fischer-Emmerich'schen Verfahren gewonnenen Oxybase dargestellt. Es zeigte genau dasselbe Aussehen wie das vorstehend beschriebene Salz und schmilzt ebenfalls scharf bei 190°. An einer Identität der beiden Chlorhydrate ist daher nicht zu zweifeln.

[1]) Der Schmelzpunkt des Hydrosalicylamids liegt nach Herzfeld bei 145° (diese Berichte **10**, 1271). Wir fanden ihn bei Präparaten von verschiedenen Darstellungen stets zu 156°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2 . HCl$.

Procente: HCl 13.75.
Gef. » » 13.68.

Durch Erhitzen des Dioxybenzylamins mit Essigsäureanhydrid wurde nach dem Zerstören des überschüssigen Anhydrids eine dickflüssige, in Wasser unlösliche Acetylverbindung erhalten. Da es nicht gelang, die Substanz in einer die Reinheit verbürgenden Form zu erhalten, so wurde von einer Analyse Abstand genommen. Schliesslich sei erwähnt, dass es uns nicht möglich war, durch Erhitzen des Saligenins mit wässrigem Ammoniak Dioxybenzylamin zu erhalten.

Saliretazin $C_{35}H_{33}O_5N$.

Während, wie vorstehend gezeigt wurde, aus Saligenin und alkoholischem Ammoniak bei 140° Dioxybenzylamin entsteht, bildet sich die in der Ueberschrift genannte Base und zwar ausschliesslich, wenn man bei höherer Temperatur — 180—200° — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen operirt. Der Röhreninhalt stellt nach dem Erkalten eine intensiv gelbe, von alkoholischem Ammoniak durchtränkte, aus kleinen Körnchen und Kügelchen bestehende Masse dar, deren bemerkenswertheste Eigenschaften ihre grosse Schwerlöslichkeit und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Eingriffe bilden. Die Substanz, welche durch Auskochen mit Wasser von unangegriffenem alkoholischem Ammoniak befreit wurde, löst sich weder in Alkalien noch in Säuren. Aether, Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther, Ligroïn, Benzol, Benzoësäureäthyläther, Phenol, Nitrobenzol und Anilin nehmen den Körper in der Kälte und bei Siedetemperatur entweder gar nicht oder nur spurenweise auf. An eine Reinigung desselben durch Umkrystallisiren war daher nicht zu denken.

Die Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich erst weit über 300°.

Analyse: Ber. für $C_{35}H_{33}O_5N$.

Procente: C 76.78, H 6.03, N 2.56.
Gef. » » 76.59, 76.45, » 6.81, 6.90, » 2.77.

Das Saliretazin ist eine schwache Base. Uebergiesst man es mit concentrirter Salzsäure, so färbt es sich weiss unter Bildung eines unlöslichen, wenig beständigen Chlorhydrates, welches auf Zusatz von Wasser unter Gelbfärbung in seine Componenten zerfällt.

Auch beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure, concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure wird die Base nicht merklich angegriffen oder gelöst.

o-Oxybenzylanilin $C_6H_4\overset{1}{\underset{2}{<}}\begin{matrix}CH_2\\OH\end{matrix} . NH . C_6H_5$.

Diese von O. Fischer und O. Emmerich (l. c.) durch Reduction des *o*-Oxybenzylidenanilins dargestellte Base entsteht mit

quantitativer Ausbeute, wenn 1 Th. *o*-Oxybenzylalkohol mit ungefähr 5 Th. Anilin zehn Minuten gekocht wird. Das im überschüssigen Anilin gelöste *o*-Oxybenzylanilin wird von ersterem durch Destillation im Wasserdampfstrom getrennt. Die Oxybase bleibt als krystallinische Masse im Destillationsrückstand und wird durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man kann die Base auch vom überschüssigen Anilin durch Zusatz verdünnter Essigsäure, welche nur dieses löst, befreien.

Den Schmelzpunkt der gereinigten, in Blättchen krystallisirenden Substanz, welche sich schwer in Wasser und Ligroïn, leicht in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst, fanden wir constant bei 108°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}NO$.

Procente: C 78.39, H 6.53, N 7.03.

Gef. » » 77.93, » 6.49, » 6.99.

Das *o*-Oxybenzylanilin zeigt neben seinen basischen Eigenschaften auch die einer schwachen Säure. Es löst sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Kohlensäure wieder gefällt. Aus concentrirter Natronlauge scheidet sich ein in concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Natriumsalz $NaO.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$ ab, welches ziemlich unbeständig ist und sowohl durch Wasser als auch bei längerem Liegen an der Luft dissociirt wird.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}NO.HCl$, von O. Fischer und Emmerich zuerst dargestellt, erhielten wir durch Verdunsten einer Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure.

Aus Wasser kann es nicht umkrystallisirt werden, da bei längerem Stehen der wässrigen Lösung Dissociation eintritt und die freie Base auskrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}NO.HCl$.

Procente: HCl 15.49.

Gef. » » 15.60.

Das Nitrosamin $HO.C_6H_4.CH_2.N{<}^{NO}_{C_6H_5}$ erhielten wir auf Zusatz von Natriumnitrit zur Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure als dickes, rothgelbes Oel, der Analyse zufolge in annähernd reinem Zustande. Beim Aufbewahren tritt langsam Zersetzung ein.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2$.

Procente: N 12.28,

Gef. » » 12.60.

Das *o*-Acetoxybenzylanilin, $CH_3CO.O.C_6H_4.CH_2NH.C_6H_5$, wurde durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid nach Zerstörung des letzteren mit Sodalösung als krystallinische Masse erhalten,

welche durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Alkohol in Gestalt weisser, länglicher Blätter vom Schmp. 96° abgeschieden wird. Die Verbindung ist unlöslich in verdünntem Aetzkali, was nur der Fall sein kann, wenn das Phenolhydroxyl acetylirt worden ist, schwer in Ligroïn, leicht in Essigäther, Alkohol und Benzol löslich und destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$.

Procente: C 74.68, H 6.22, N 5.81.
Gef. » » 74.31, » 6.29, » 5.86.

o-Oxybenzyl-*p*-toluidin $C_6H_4\overset{1}{\underset{2}{<}}\begin{matrix}CH_2\\OH\end{matrix}\cdot N^4\cdot C_6H_4\cdot CH_3^1$

entsteht bei kurzem Kochen von 1 Th. Saligenin mit 3—4 Th. *p*-Toluidin. Zur Trennung vom Ueberschuss des letzteren wurde die Masse mit verdünnter Natronlauge, welche die Oxybase aufnimmt, zweimal ausgekocht und die Lösung von dem in der Kälte wieder erstarrten *p*-Toluidin abgegossen. Die freie Base fällt beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure in Form feiner, weisser Nädelchen aus. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte und so in schönen, weissen, flachen Nadeln erhaltene Substanz zeigte den von O. Fischer und Emmerich angegebenen Schmp. 116°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO$.

Procente: C 78.87, H 7.04, N 6.57.
Gef. » » 78.63, » 7.29, » 6.87.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

341. C. Eberhardt und Ad. Welter: Ueber einige Condensationsproducte aromatischer Amine mit Formaldehyd in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 6. Juli.)

Seitdem durch die Fortschritte in der technischen Herstellung des Formaldehyds dieser reactionsfähige Körper auf das Leichteste zugänglich geworden ist, sind eine grosse Reihe Condensationen mit denselben ausgeführt worden und haben zu werthvollen Fortschritten in der Akridin- sowie Diphenyl- und Triphenylmethangruppe geführt.

Für die Farbstoffe der letzteren Gruppe waren insbesondere die von Tollens dargestellten Anhydroformaldehydverbindungen[1]) von grosser Tragweite. Derselbe erhielt sie durch Einwirkung von 1 Mol.

[1]) Tollens, diese Berichte 17, 657; 18, 3298 u. ff.

des Aldehyds auf 1 Mol. des Amins. Andererseits beobachtete Pratesi[1]), welcher sich ebenfalls, unabhängig von Tollens, mit der Darstellung der genannten Anhydrokörper in verdünnten wässrigen Anilinlösungen beschäftigte, ein zweites Condensationsproduct, welches in sehr geringer Menge neben dem erwähnten Hauptproducte entstanden war, und zwar in um so reichlicherem Maasse, je mehr Anilinlösung zur Verwendung kam.

Schon im Jahre 1891 längere Zeit mit der Einwirkung von Formaldehyd auf aromatische Amine und Phenole beschäftigt, fanden wir, dass diese Einwirkung, in alkalischen Lösungen vorgenommen, in einer durchaus anderen als der bisher bekannten Weise verläuft. Wir gelangten so zu einer Reihe neuer Basen, welche in Folgendem beschrieben werden.

1. Formaldehyd und Anilin in alkalischer Lösung.

Man erwärmt 186 Gew.-Th. Anilin mit ca. 30—50 Gew.-Th. Kalihydrat und 50 Gew.-Th. Alkohol auf 100° C. und lässt unter kräftigem Schütteln 77 Gew.-Th. einer 39procentigen Formaldehydlösung langsam einfliessen. Man setzt die Erwärmung noch einige Zeit fort, lässt erkalten und trennt die beiden sich bildenden Schichten von einander. Die obere ölige Schicht erstarrt bald grösstentheils zu einer Krystallmasse, aus vierseitigen Tafeln bestehend, und auch selbst die abgepresste Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen in der Kälte weitere, wohlausgebildete Krystalle ab. Durch wiederholtes schnelles Waschen mit kaltem Alkohol kann man die Krystalle von den letzten Spuren anhängender fremder Substanzen befreien, und man erhält so wohlausgebildete, glänzende, vierseitige Tafeln, welche den constanten Schmelzpunkt 64—65° C. zeigen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{13}H_{14}N_2$.

Ber. Procente: C 78.8, H 7.1, N 14.1.
Gef. » » 77.7, » 7.1, » 14.4.

Kocht man die neue Verbindung nur kurze Zeit mit Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 139° aus, welche sich als Anhydroformaldehydanilin erwiesen. Ja schon während des Siedens zeigen sich geringe Mengen eines amorphen weissen Körpers, der sich als polymerisirte Anhydroverbindung kennzeichnete. Die Mutterlauge enthält reichliche Mengen Anilin neben harzigen Substanzen, wie denn überhaupt längeres Kochen mit Alkohol zu völliger Verharzung führt.

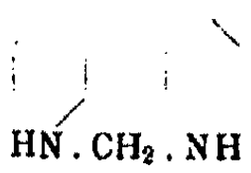
Fasst man das Ergebniss der Analyse mit vorstehender Spaltung des Productes zusammen, so erhält man das Bild der wahrscheinlichen Constitution unseres neuen Körpers, welcher sich danach kenn-

[1]) Pratesi, Gazz. chim. 14, 351—356; diese Berichte 18, Ref. 71.

zeichnet als Condensationsproduct von 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Formaldehyd. Die Entstehungsgleichung würde somit folgende Gestalt annehmen:

$$CH_2O + 2NH_2 . C_6H_5 = CH_2(NH . C_6H_5)_2 + H_2O,$$

weshalb also die neue Base als

Methylendiphenyldiimid, 

anzusprechen ist.

Höchst wahrscheinlich dürfte diese so erhaltene Base als identisch mit dem von Pratesi (a. a. O.) erwähnten und als Nebenproduct aufgetretenen Körper anzusehen sein. Wenn genannter Forscher einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt angiebt, nämlich 48—49° C., so ist diese Thatsache nicht auffallend, denn die bei 64—65° C. schmelzenden, anfangs glänzenden Krystalle werden an der Luft trübe, verwittern und zeigen alsdann stets einen niedrigeren Schmelzpunkt.

Andrerseits gelang uns wiederum der Aufbau des Körpers aus seinen Spaltungsproducten. So wurden z. B. beim Erwärmen von genau 1 Mol. Anhydroformaldehydanilin und 1 Mol. Anilin, unter Zusatz von etwas Alkohol, auf 100° C. vierseitige Tafeln erhalten, welche in allen Eigenschaften mit der ursprünglichen neuen Base übereinstimmten.

Weitere synthetische Versuche, wie Anilinkalium und Methylenchlorid, Formanilid und Methylenchlorid, Formanilidnatrium und Methylenchlorid je in Wechselwirkung gebracht, führten bis jetzt zu keinem Resultate, welches eine einwandsfreie Schlussfolgerung über die Constitution der Base gestattet hätte.

Dagegen gelang eine Synthese aus Formanilid und Formaldehyd, welche sich in concentrirter alkoholischer Lösung condensiren. Nach völligem Auswaschen des unverbrauchten Aldehyds aus der Reactionsmasse wurde nach dem Verseifen die fragliche Base mit all' ihren Eigenschaften erhalten.

Auch Julie Lermontoff [1]) scheint diese Base bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Anilin erhalten zu haben, vermochte jedoch den Körper nicht in reiner, krystallisirter Form zu gewinnen.

Das Methylendiphenyldiimid entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute und kann in tafelförmigen Krystallen von mehrere Quadratcentimeter grossen Flächen erhalten werden. Es löst sich leicht in Aether und kaltem Alkohol mit nur geringer Zersetzung, wogegen durch heissen Alkohol die oben erwähnten Spaltungsproducte entstehen. Mit concentrirter Salzsäure zusammengebracht, bildet die Base

[1]) Lermontoff, diese Berichte 7, 1255.

einen schwerlöslichen Krystallbrei. Der Siedepunkt der Base liegt bei etwa 209—210° C. unter gewöhnlichem Luftdruck, doch tritt beim Sieden stets eine geringe Zersetzung ein, das Destillat erstarrt rasch, zeigt jedoch jetzt einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, der gewöhnlich zwischen 55 und 63° C. schwankt, wogegen der über 210° C. siedende Rückstand, in Alkohol aufgenommen, nach dem Filtriren Anhydroformaldehydanilin ausscheidet. Meist tritt hierbei auch der Geruch nach Phenylcarbylamin auf. Mit Wasserdampf ist die Base leicht flüchtig, ebenfalls unter geringer Zersetzung. Die übergehenden Oeltropfen erstarren krystallinisch und stellen die unveränderte Base mit Schmp. 60—65° dar. Mit kochendem Alkohol erhält man aus derselben wieder die mehrfach erwähnten Spaltungsproducte. Im Rückstande findet sich hier ein fester krystallinischer Körper, der seinerseits in Alkohol fast unlöslich ist, aber aus Chloroform leicht in kleinen glänzenden Kryställchen vom Schmp. 192° C., wie auch in durchsichtigen vierseitigen Täfelchen auskrystallisirt. Beide Körper entwickeln, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Formaldehyd, so dass vermuthlich polymerisirte Substanzen vorliegen.

Anhydroformaldehydanilin ist mit Wasserdampf nicht flüchtig und bei der trocknen Destillation tritt Verkohlung ein.

Eine Acetverbindung des neuen Imids wurde nicht erhalten, es treten stets tiefergehende Zersetzungen ein, wobei Acetanilid nachgewiesen werden konnte.

Methylendiphenyldiimid entwickelt, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, ebenso wie Anhydroformaldehydanilin Formaldehyd.

Beim Kochen mit Schwefel am Rückflusskühler entwickelt sich lebhaft Schwefelwasserstoff, doch gelang es uns bis jetzt noch nicht, Diphenylsulfoharnstoff zu erhalten.

Beim Erhitzen unserer neuen Imidbase mit Anilinchlorhydrat, am besten unter Zusatz von etwas Anilin, lagert sich dieselbe in Diamidodiphenylmethan um, worüber wir unten eine nähere Beschreibung geben.

2. Formaldehyd und Ortho-Toluidin in alkalischer Lösung.

Man erwärmt 214 Gew.-Th. Orthotoluidin mit 50—60 Gew.-Th. Alkohol, in welchem 30—50 Gew.-Th. Kalihydrat gelöst sind, auf dem Wasserbade und lässt unter kräftigem Schütteln 77 Gew.-Th. einer wässrigen, 39 procentigen Formaldehydlösung zufliessen. Nach länger fortgesetztem Erwärmen bilden sich zwei Schichten, der obere ölige Theil stellt die neue Base mit etwas unverbrauchtem Orthotoluidin dar.

Zur Reindarstellung wäscht man das Oel einige Zeit mit heissem Wasser, indem man zu gleichzeitiger Neutralisation des Alkalis einen

kräftigen Strom von Kohlensäure durchleitet. Nun wird das Oel im Scheidetrichter abgehoben, bei 120° C. getrocknet und in eine Kältemischung gebracht. Die ganze Masse erstarrt alsdann, besonders beim Zufügen einiger festen Krystalle, zu einem Krystallbrei von Methylendiorthotolyldiimid.

Man saugt das noch vorhandene Oel auf Thonplatten ab und erhält so farblose prismatische Nadeln mit dem constanten Schmelzpunkt von 52° C.

Reines Anhydroformaldehydorthotoluidin, welches Tollens[1]) als Oel beschreibt, krystallisirt in glänzenden Blättchen, welche etwas oberhalb 100° C. schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}N_2$.

Procente: C 79.6, H 8.0, N 12.4,
Gef. » » 78.3, » 7.7, » 12.7.

Die üblichen Lösungsmittel nehmen die Base leicht auf. Die Umwandlung in Diamidodiorthotolylmethan findet in analoger Weise wie bei der Phenylbase statt.

3. Formaldehyd und Paratoluidin in alkalischer Lösung.

Man erwärmt 214 Gew.-Th. Paratoluidin, 50 Gew.-Th. Alkohol und ca. 30—50 Gew.-Th. Kalihydrat bis zur klaren Lösung, lässt nun langsam 77 Gew.-Th. einer 39 procentigen wässrigen Formaldehydlösung einfliessen und setzt die Erwärmung noch einige Stunden fort. Beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Sie wird in warmem Alkohol aufgenommen und beim Erkalten scheidet sich nahezu quantitativ das Methylendiparatolyldiimid als in der Kälte schwer lösliche, stark silberglänzende Blättchen ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 86° C.

Vollzieht sich die Einwirkung des Aldehyds ohne Kalihydrat, so entsteht bekanntlich Anhydroformaldehydparatoluidin und zwar in zwei Modificationen vom Schmelzpunkt 123° C. und vom Schmelzpunkt 207—209° C.

Das Methylendiparatolyldiimid löst sich leicht in warmem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und verdünnten Mineralsäuren. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, entwickelt es Aldehyd. Beim vorsichtigen Erhitzen des Körpers selbst tritt eine theilweise Zersetzung ein und es sublimirt Paratoluidin (Schmelzp. 45° C.)

Von den drei neuen Basen zeichnet sich diejenige aus Paratoluidin durch besonders klar ausgeprägte Eigenschaften aus. Sie entsteht in der leichtesten Weise direct in fast reinem Zustande und ihre Beständigkeit übertrifft diejenige der beiden vorerwähnten Basen um ein Bedeutendes, sie kann ohne Zersetzung mehrmals aus Alkohol um-

[1]) Diese Berichte 18, 3308.

krystallisirt werden, erst bei länger anhaltendem Kochen der alkoholischen Lösung bildet sich Anhydroformaldehydparatoluidin.

Noch längeres Kochen führt auch hier endlich zu harzigen Producten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}N_2$.

Proc.: C 79.6, H 8.0, N 12.4.

Gef. » » 79.5, 79.6, » 7.8, 8.1, » 12.3, 12.6.

Wider Erwarten lagert sich auch das Methylendiparatolyldiimid beim Erwärmen mit salzsaurem Paratoluidin in ein Diamidoditolylmethan um, wovon später die Rede sein wird.

Vorstehende Versuchsreihen zeigen, dass die Einwirkung von Formaldehyd auf primäre Monamine in verschiedener Weise verläuft, je nachdem alkoholische Kalilösung an der Reaction theilnimmt oder nicht.

In letzterem Falle entstehen die bekannten Anhydrokörper (Tollens a. a. O.); *im ersteren dagegen die vorstehend beschriebenen Methylen*imidbasen.

Die Bildung der Anhydroformaldehydbasen erfordert die Wechselwirkung von je 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Anilin, ja sie tritt noch leichter bei einem Ueberschusse des Aldehyds ein. Unsere Imidbasen dagegen entstehen durch Condensation von 2 Mol. des Amins und 1 Mol. des Aldehyds. Hier befördert ein Ueberschuss des Amins die Reaction.

Die Wirkungsweise der alkoholischen Kalilösung tritt aufs Deutlichste hervor, wenn man die von uns angegebene Condensation ohne dieselbe versucht. Mit Anilin resultirt dabei ein öliges, syrupartiges Product, aus welchem auch unter langandauerndem Einfluss höherer Kältegrade keine feste Ausscheidung zu erhalten war. Orthotoluidin lieferte unter den genannten Bedingungen, also ohne Mitwirkung von Alkali, ebensolche Substanzen, welche mit Salzsäure behandelt keine krystallisirbaren, sondern nur amorphe, oft klebende Materien ergaben. Aus Paratoluidin entsteht, bei gleicher Behandlungsweise ein Gemenge der beiden erwähnten Anhydrobasen mit den Schmelzpunkten 123° und 207—209° C.

Anschliessend sei noch erwähnt, dass die Ausbeute an den neuen Imidbasen eine durchaus befriedigende ist, ferner, dass Aetznatron ähnliche Wirkungen wie Kalihydrat, wenn auch minder durchgreifend, bei in Rede stehender Reaction besitzt, wogegen Ammoniak sich als wirkungslos erweist.

Zur Beurtheilung des inneren Vorganges bei der Entstehung unserer Imidbasen heben wir hervor, dass die Menge des anzuwendenden Kalihydrats keine wesentliche Rolle spielt.

Die Reaction verläuft schon im besagten Sinne mit ganz minimalen Mengen des Alkalis. Wir fassen daher den Vorgang so auf,

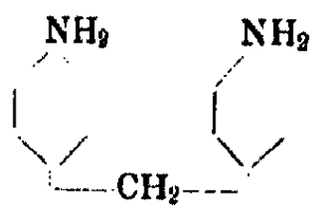
dass die Anwesenheit des Kalis die Condensationsfähigkeit des zweiten Amidwasstoffatoms so abschwächt, dass 2 Mol. des Amins erforderlich sind, um mit dem Aldehyd die Wasserabspaltung zu bewirken.

Umwandlung der Imidbasen in Diamidodiphenylmethan und Homologe.

Wie schon erwähnt, lagern sich unsere Imidbasen durch Einwirkung von Salzsäure oder salzsaurem Amin leicht in Diamidodiphenylmethan und Homologe um.

Wir beschreiben in Folgendem kurz das von uns eingeschlagene Verfahren.

1. Diamidodiphenylmethan,



Das Methylendiphenyldiimid, entweder in reinem, krystallisirten, festen Zustande oder als direct erhaltenes Oel verwendet, wird mit einem Ueberschuss von Anilin, etwas mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. der Base, theils als Chlorhydrat, theils als Oel, und der zur völligen Lösung nöthigen Menge Wasser oder Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine gezogene Probe, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, keinen Aldehydgeruch mehr erkennen lässt. Die Umwandlung ist nach etwa 12 Stunden vollendet, man bläst alsdann die Reactionsmasse zur Entfernung des überschüssigen Amins alkalisch ab und erhält so im Rückstand ein dunkelgefärbtes Oel, das in der Kälte bald zu Blättchen erstarrt und das Paradiamidodiphenylmethan darstellt.

Zur Reinigung löst man die Masse in concentrirter Salzsäure auf und giesst die Lösung in Wasser, worauf sich ein Harz abscheidet. Nach dem Filtriren wird die Lösung mit Ammoniak leicht vorgefällt, eine erneute Harzausscheidung durch Filtriren wiederum beseitigt und alsdann so lange mit Soda fractionirt gefällt, bis die Fällungen beginnen farblos und fest zu werden. Die nunmehr mit Alkali völlig ausgefällte Base wird, nach sorgfältigem Waschen mit reinem Wasser, durch Erhitzen auf 130—140° C. getrocknet und erstarrt jetzt beim Erkalten zu einer farblosen krystallinischen Masse.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

Procente: C 78.8, H 7.1, N 14.1.

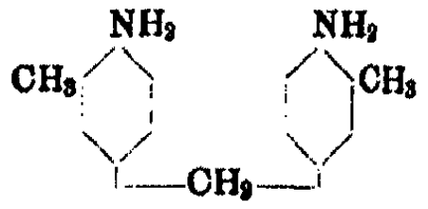
Gef. » » 79.2, » 6.9, » 14.1.

Das Diamidodiphenylmethan krystallisirt aus Wasser, je nach der Temperatur und Concentration der Lösung, in silberglänzenden, dem Benzidin völlig gleichenden Blättchen oder auch Nadeln. Aus Benzol erhält man derbe Krystalle prismatischer Form.

In Alkohol ist die Base sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt der völlig reinen, aus Wasser mehrmals umkrystallisirten Base liegt bei 88—89° C. Gram[1]) giebt 85° C. an, Meister, Lucius & Brüning[2]) 87° C. Das ausserordentlich leicht lösliche salzsaure Salz kann aus concentrirten Lösungen in Nädelchen erhalten werden; dieselben schmelzen oberhalb 285° C. unter Braunfärbung. Die wässerige Lösung des Chlorhydrats zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz. Das schwefelsaure Salz besitzt eine ungleich schwerere Löslichkeit, besonders in Alkohol.

Bei längerem Kochen der Base mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid entsteht eine, in Wasser äusserst schwer lösliche Diacetverbindung, welche in kleinen Kryställchen vom Schmelzpunkt 228° C. erhalten wird.

2. Diamidodiorthotolylmethan,



Das Diamidodiorthotolylmethan erhält man am reinsten durch Erwärmen des krystallisirten Methylendiorthotolyldiimids mit etwas mehr als 2 Mol. salzsaurem Orthotoluidin auf dem Wasserbade während mehrerer Stunden. Nach dem alkalischen Abblasen bleibt im Rückstande das reine Diamidodiorthotolylmethan. Uebrigens kann auch die rohe Imidbase direct oder nach vorgenommener Destillation durch einfaches Erhitzen mit wässriger Salzsäure umgewandelt werden.

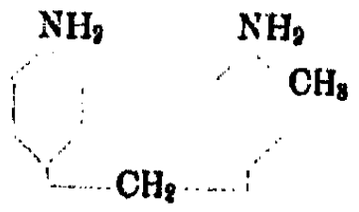
Leitet man ferner bei 0° C. in eine alkoholische Lösung von Methylendiorthotolyldiimid gasförmige Salzsäure ein, so krystallisiren nach einiger Zeit strohgelbe Prismen aus, welche das salzsaure Diamidodiorthotolylmethan darstellen. Selbst bei einer Temperatur von — 15° C. tritt diese Umlagerung noch ein.

Ueber die Ausbeuteverhältnisse seien folgende Angaben gemacht: 214 Gew.-Th. Orthotoluidin, mit Formaldehyd in die entsprechende Imidbase übergeführt, bedürfen zur Umwandlung ca. 300 Gew.-Th. Salzsäure und ergeben alsdann direct 135—140 Gew.-Th. reines Diamidodiorthotolylmethan, während 65—70 Gew.-Th. Orthotoluidin zurückgewonnen werden.

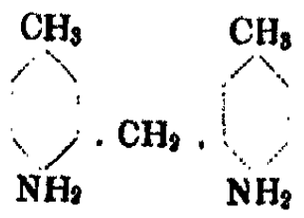
Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung, welche in Wasser sehr schwer löslich ist, in kleinen seidenweichen Nädelchen krystallisirt und bei 198° C. schmilzt. Das Chlorhydrat der Base bildet glänzende Nadeln, die sich bei ca. 278° C. unter Zersetzung bräunen.

[1]) Gram, diese Berichte 25, 302.
[2]) D. R.-P. 53937, diese Berichte 24, Ref. 236.

Der Diamidodiorthotolylmethan wird aber auch ferner erhalten durch Erwärmen sowohl von Methylendiphenyldiimid wie auch Methylendiparatolyldiimid und salzsaurem Orthotoluidin gelöst in Orthotoluidin.

3. Diamidophenyltolylmethan, 

Erhitzt man 1 Mol. Methylendiorthotolyldiimid mit 1 Mol. salzsaurem Anilin und 1 Mol. Anilin einige Stunden auf dem Wasserbade, so entsteht das Diamidophenyltolylmethan. Man bläst alkalisch ab und reinigt den Rückstand durch fractionirtes Fällen der salzsauren Lösung. Man erhält, durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, die Base in grossen, glänzenden Blättern oder Tafeln, welche den constanten Schmelzpunkt 129° C. besitzen. Das salzsaure, sowie das schwefelsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

4. Diamidoditolylmethan 

Wie schon oben bemerkt, lagert sich gegen alle Erwartung auch das Methylendiparatolyldiimid in ein Derivat des Ditolylmethans um.

Erhitzt man unsere Imidbase mit einem Ueberschuss von Paratoluidin und salzsaurem Paratoluidin 12 Stunden auf dem Wasserbade, so bildet sich theilweise Diamidoditolylmethan. Man bläst alkalisch ab und reinigt den Rückstand ebenfalls durch fractionirte Fällung der salzsauren Lösung. Zur absoluten Reindarstellung löst man die letzte farblose Fraction in möglichst wenig heisser verdünnter Salzsäure, worauf sich beim Erkalten das salzsaure Salz der Base in farblosen, glänzenden Nädelchen ausscheidet. Das Salz wird wieder in Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt, die erhaltene Base aber nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}N_2$.

Procente: N 12.4,

Gef. » » 12.7, 12.8.

Das Diamidoditolylmethan krystallisirt in farblosen seidenweichen Nädelchen, welche constant bei 92° C. schmelzen. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser leicht, das salzsaure Salz schwerer löslich. Die verdünnte wässrige Lösung des Letzteren zeigt gelbgrüne Fluorescenz.

Die Umwandlung der Imidbase ist keine vollständige und auch eine Erhöhung der Temperatur um 10—20° ergab keine höheren Ausbeuten.

Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass der Methankohlenstoff die beiden Tolylreste in Orthostellung zu den beiden Amidogruppen kuppelt.

Nach unseren Erfahrungen verläuft die Umlagerung unserer Imidbasen in das Diamidodiphenylmethan und Homologe in Bezug auf die Ausbeute und vor allem die Reinheit der Letzteren glatter als die analoge Umlagerung mit Anhydroformaldehydanilin und Toluidin.

Derivate der Diamidoverbindungen.

Wir haben noch einige Derivate der Diamidoverbindungen dargestellt, von welchen wir folgende erwähnen.

Schwefelsaures Diamidodiorthotolylmethan, mit rauchender Schwefelsäure von 23 pCt. Anhydridgehalt bei 120—140° C. zwölf Stunden lang erhitzt, liefert eine in Wasser schwer lösliche Disulfosäure, welche in dunkelgrünen Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2(SO_3H)_2$.

Procente: S 16.6.

Gef. » » 17.0.

Das Ammoniaksalz dieser Disulfosäure bildet sehr leicht lösliche, spiessige Blätter, das Kaliumsalz spiessige Nadeln.

Fügt man zu einer schwach sauren Lösung der Sulfosäure Spuren von salpetriger Säure, so tritt sofort eine intensiv blaue Färbung der ganzen Flüssigkeit ein, bei stärkerer Concentration fällt der Farbstoff in dicken Flocken schwerlöslich nieder. Aber sowohl die blaue Färbung der Flüssigkeit, wie auch der ausgeschiedene Farbstoff fallen sehr rasch der Zersetzung anheim, der Ton geht erst in Rothviolet, dann in schmutziges Braun über.

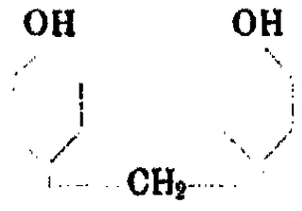
Die Schärfe dieser Reaction ist ausserordentlich gross, selbst in sogenannten reinen Schwefelsäuren des Handels konnte mit derselben die Anwesenheit von salpetriger Säure nachgewiesen werden.

Diamidodiphenylmethan liefert ebenfalls eine analoge Sulfosäure, welche die gleiche Reaction mit salpetriger Säure zeigt. Jedoch ist diese Sulfosäure weniger beständig, ihre wässrige Lösung zersetzt sich schon etwas beim Eindampfen, das Barytsalz bildet rosettenförmig gelagerte Tafeln, Kalium- und Natriumsalz stellen leicht lösliche, farblose Kryställchen dar.

Beim Nitriren von Diamidodiphenylmethan mit Salpeterschwefelsäure wird ein Dinitroproduct erhalten, welches bereits von Gram[1]) beschrieben worden ist. Diamidodiorthotolylmethan giebt ebenso ein gelbes Nitroproduct, welches in Alkohol, wie Chloroform äusserst schwer löslich ist.

[1]) Diese Berichte 25, 304.

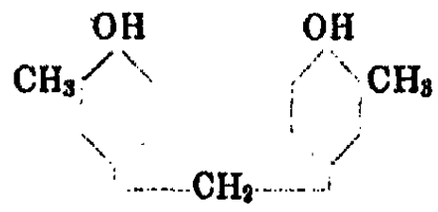
Dioxydiphenylmethan und Homologe.



Das Diamidodiphenylmethan lässt sich leicht über die Diazoverbindung in das Dioxydiphenylmethan überführen.

Man löst 20 g des Amidokörpers in 50 g gew. Salzsäure und 10 L Wasser und versetzt kalt mit einer Lösung von 13.8 g Natriumnitrit. Nach dem Kochen und Filtriren wird die Lösung auf die Hälfte eingeengt, es krystallisirt beim Erkalten das Dioxydiphenylmethan in Form feiner, glänzender Nadeln oder Blättchen aus. Dieselben sind in Alkali leicht löslich, das Kaliumsalz krystallisirt in farblosen Nadeln.

Diamidodiorthotolylmethan, in gleicher Weise behandelt, liefert das Para-dioxydiorthotolylmethan



in Form langer, glänzender Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 126° C. Die Alkalisalze sind hier ebenfalls in Wasser leicht löslich.

Ueberführung der Imidbasen in Rosanilinfarbstoffe.

Methylendiphenyldiimid geht beim Erhitzen mit Anilinchlorhydrat und Anilin bei Gegenwart von Eisen durch Oxydationsmittel in Pararosanilin über.

Am glattesten vollzieht sich die Reaction mit dem Methylendiorthotolyldiimid.

Folgendes Verfahren z. B. liefert fast quantitative Ausbeute: 226 Gew.-Th. technisches oder krystallisirtes Methylendiorthotolyldiimid, 286 Gew.-Th. Orthotoluidin, wovon 250 Th. als Chlorhydrat zur Verwendung kommen, 132 Gew.-Th. Nitrotoluol, 25 Gew.-Th. Eisenchlorür werden in einem eisernen Schmelzkessel 3—5 Stdn. auf *140—150° C. erhitzt und dann abgeblasen.*

Die so erhaltene Fuchsinschmelze lieferte, in üblicher Weise verarbeitet, das salzsaure Salz des

Triamidotriorthotolylcarbinols.

Dasselbe, in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt nur aus Alkohol in langen grünen Nadeln und ist ziemlich säurebeständig.

Das aus ihm gewonnene Triamidotritolylmethan wird in spiessigen Krystallen erhalten, welche ungefähr zwischen 155—160° C. unter starkem Schäumen schmelzen. Das entsprechende Triacetyltrioxytriorthotolylmethan krystallisirt in kleinen weichen Nädelchen vom Schmelzpunkte 170° C.

Die beschriebenen verschiedenen Imidbasen gestatten nach Belieben zu den entsprechenden Fuchsinen zu gelangen und die Reihe der vier interessanten Repräsentanten dieser Gruppe, je mit dem Kohlenstoffgehalt C_{19} .. C_{20} .. C_{21} .. C_{22} .. näherer Untersuchung zu unterwerfen.

Wird das Farbstoffmolekül nur mit Hülfe der Toluolreste aufgebaut, so trifft man auf die sehr willkommenen Eigenschaften der leichten Löslichkeit in Wasser und der Säurebeständigkeit. Dagegen tritt die Krystallisationsfähigkeit und das Vermögen, brauchbare Alkyl- und Phenylderivate zu bilden, ganz in den Hintergrund. Je mehr Phenylgruppen sich jedoch an dem Aufbau des Farbstoffmoleküls betheiligen, desto mehr wachsen die beiden letztgenannten Eigenschaften, um in dem Pararosanilin ihren Höhepunkt zu erreichen. Das Triamidotriphenylcarbinol bietet in seinen Salzen die prachtvollsten Krystallformen dar und liefert dem Farbenchemiker durch Alkyliren und Phenyliren die bekannten schönen und gesuchten Derivate. Allerdings weicht dagegen die Löslichkeit, die Säurebeständigkeit mehr und mehr zurück, in dem Maasse als die Tolylgruppen zurücktreten.

Die tolylreichen Rosaniline ziehen in ihren Salzen die Färbetönung mehr in's bläuliche Roth, diejenigen, in denen die Phenylgruppen überwiegen, mehr in's Gelbliche, eine Erscheinung die in den technisch gebotenen Producten oft nicht so in's Auge springt, da diese meist noch Spuren der in der Fuchsinschmelze sich bildenden Nebenproducte, wie Violanilin, Chrysanilin, enthalten.

Crefeld, Juli 1894. Labor. d. Farbenfabrik Küchler & Beff.

342. A. Wohl: Notiz zum technischen Verfahren der Anilindarstellung.

(Eingegangen am 28. Juni.)

In meiner jüngst erschienenen Mittheilung »über die Reduction der Nitroverbindungen« ist bei der Erörterung des technischen Verfahrens der Anilindarstellung ausgesprochen, dass für diesen wichtigen Process eine Erklärung bisher nicht gegeben sei. Ich hatte bei der Durchsicht der neueren Literatur über diesen Gegenstand unter Anilin und Nitrobenzol gesucht und so war mir entgangen, dass be-

reits vor 7 Jahren O. N. Witt gelegentlich einer Mittheilung über die technische Darstellung des Naphtylamins (Chemische Industrie 1887, S. 218) eine allgemeine Erklärung des geringen Salzsäureverbrauches bei der Reduction mit Eisen und Salzsäure aufgestellt hat. Hr. Prof. Witt selbst war so freundlich, mich auf diese Arbeit aufmerksam zu machen, die ich bedaure, übersehen zu haben.

Nach der daselbst gegebenen Erklärung des Reactionsverlaufes ist das Eisenchlorür, das sich aus Salzsäure und Eisen bildet, das eigentlich reducirend wirkende Agens; es reducirt die Nitroverbindung zum Amin und geht dabei selbst in ein basisches Chlorid über (z. B. $FeCl_4O$) entsprechend der Gleichung:

I. $24\,FeCl_2 + 4\,C_{10}H_7NO_2 + 4\,H_2O = 12\,Fe_2Cl_4O + 4\,C_{10}H_7NH_2$.

Aus dem basischen Chlorid wird durch metall. Eisen Eisenoxyduloxyd und Eisenchlorür gebildet nach der Gleichung:

II. $12\,Fe_2Cl_4O + 9\,Fe = 3\,Fe_3O_4 + 24\,FeCl_2$.

Das so regenerirte Eisenchlorür wirkt dann wieder auf die Nitroverbindung ein und so fort, indem es bei dem durch Gleichung I und II gegebenen Kreislaufe immer von neuem entsteht.

Diese Erklärung erscheint so befriedigend und wohl abgerundet, dass ich mich derselben gern anschliessen würde, wenn ich die folgenden Beobachtungen damit zu vereinbaren wüsste. Der eine Punkt ist die in meiner Arbeit erörterte analoge Wirkung anderer Salze ($CaCl_2$ etc.), die überhaupt nicht in höhere Oxydationsstufen übergehen und so reduciren können und doch die Uebertragung des Sauerstoffs von der Nitroverbindung auf das Eisen befördern. Der zweite, vielleicht noch triftigere Gegengrund liegt meines Erachtens darin, dass, wie mir aus früheren resultatlosen Reductionsversuchen mit Eisenvitriol bekannt war, Eisenoxydulsalze in wässriger Lösung ohne Alkali überhaupt sehr wenig reducirend auf Nitrobenzol einwirken. Die in Gleichung I formulirte Reaction tritt wohl nur bei Anwendung sehr starker Eisenchlorürlösung ein und liefert auch dann sicher recht geringe Mengen Anilin. Unter den Concentrationsbedingungen, wie sie in der Praxis vorliegen, habe ich Anilinbildung garnicht beobachten können.

20 g gepulvertes Eisen werden in einem Kolben mit Bunsenschem Ventil mit 200 ccm Wasser übergossen und dann allmählich 50 ccm rauchende Salzsäure zugegeben. Nach Aufhören der stürmischen Gasentwicklung wird bis zur Absättigung der Salzsäure erhitzt, die Eisenchlorürlösung durch Absaugen vom überschüssigen Eisen getrennt und mit 4 ccm Nitrobenzol 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wird das Nitrobenzol vollständig abgeblasen,

bis das Destillat nicht mehr süss schmeckt[1]); es muss vollständig abgeblasen werden, weil etwa zurückgebliebenes Nitrobenzol beim Zusatz von Alkali durch das ausfallende Eisenoxydul in der warmen Flüsigkeit sofort zu Anilin reducirt werden würde. Nach dem Abtreiben des Nitrobenzols, das man fast ohne Verlust wiedererhält, wird die rückständige Flüssigkeit alkalisch gemacht und wieder abgeblasen. Weder mit dem ersten noch mit dem zweiten Destillat giebt Chlorkalklösung Anilinreaction.

Dasselbe Resultat wurde in einem zweiten Versuch erhalten unter Anwendung von 25 g trockenen Eisenchlorürs, 20 ccm Wasser und 1 ccm Nitrobenzol.

Von der früher angeführten Erklärung in Muspratt's Handbuch und von der eben erörterten Darstellung des Vorganges, die O. N. Witt gegeben hat, weicht meine Auffassung hauptsächlich darin ab, dass ich nicht in dem nascirenden Wasserstoff oder Eisenchlorür, sondern in dem fein vertheilten feuchten Metall das unmittelbar reducirend wirkende Agens sehe. Eisen geht dabei — und das bedingt den Unterschied vom Zink in der Wirkung — direct in Eisenhydroxyd über, das sich mit dem Eisenchlorür zu basischem Doppelsalz vereinigt, wie schon früher ausgeführt worden ist.

Bei der nachfolgenden Zugabe von Kalk würde dieses Doppelsalz natürlich ein Gemenge von Eisenoxyduloxyd und viel Eisenoxyd liefern. Nun hebt O. N. Witt in der von mir übersehenen Arbeit mit Recht hervor, dass bei dem technischen Reductionsprocess das Eisen im Wesentlichen als Fe_3O_4 zurückbleibe und giebt dafür in Gleichung II die einleuchtende Erklärung, dass diese Oxydationsstufe sich in secundärer Reaction aus primär entstandenem Eisenoxydsalz und metall. Eisen zurückbilde. In der That, wenn man eine Eisenchloridlösung mit Alkali versetzt, solange die Fällung noch gerade verschwindet und dann feinvertheiltes Eisen zugiebt, so fällt beim Erwärmen Eisenoxyduloxyd und man erhält eine farblose Lösung von Eisenchlorür.

Diese Art der Auffassung lässt sich aber auch mit der von mir gegebenen Darstellung des primären Reactionsvorganges wohl vereinigen. Wie ich mich im Anschluss an die Beobachtung von O. N. Witt nunmehr überzeugt habe, wird nicht nur das Eisenchlorid, sondern auch frisch gefälltes Eisenhydroxyd bei Gegenwart von Eisenchlorür von metall. Eisen in Eisenoxydoxydul übergeführt, entsprechend der Gleichung:

$$4\,Fe_2O_3 + Fe = 3\,Fe_3O_4.$$

[1]) Ich weiss nicht, ob die Thatsache allgemeiner bekannt ist, dass sehr verdünnte wässrige Nitrobenzollösungen einen stark süssen Geschmack haben in den mir zugänglichen Handbüchern habe ich eine Angabe darüber nicht gefunden.

Diese secundäre Reactionsgleichung, die in der Hauptsache mit der von Witt aufgestellten Gleichung II zusammenfällt, ergänzt in erwünschter Weise meine früher gegebene Erklärung, indem sie das dabei nicht berücksichtigte Auftreten von Eisenoxyduloxyd als Endproduct befriedigend zur Anschauung bringt.

Berlin, II. Chem. Institut der Universität.

343. O. Manasse und H. Rupe: Ueber die Oxydation des Menthons.

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

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Zu den Beweisen, dass die Verbindungen der Mentholgruppe einen Hexamethylenring enthalten, gehört auch die durch Oxydation bewirkte Spaltung in fette Dicarbonsäuren mit einer offenen Kette von sechs Kohlenstoffatomen.

Diesen Nachweis hat zuerst Semmler[1]) geführt, indem er zeigte, dass das Pulegon, ein wahrscheinlich dehydrirtes Menthon, mittels Permanganat sich glatt in β-Methyladipinsäure überführen lässt. Die gleiche Säure ist schon vor mehreren Jahren von Arth[2]) und von Mehrländer[3]) aus dem Menthol dargestellt, bezüglich ihrer Constitution jedoch nicht richtig interpretirt worden.

Nach Arth entstehen bei der Oxydation des Menthols mit Permanganat in verhältnissmässig geringer Ausbeute zwei Säuren von der Formel $C_7H_{12}O_4$ und $C_{10}H_{18}O_3$, welche von ihm als β-Pimelinsäure und Oxymenthylsäure bezeichnet werden. Diese letztere Säure erhielt Mehrländer durch Behandeln des Menthols mit Chromsäure in grösseren Mengen und führte sie durch weitere Oxydation mit Permanganat in die Arth'sche β-Pimelinsäure über. Während Mehrländer jedoch die Oxymenthylsäure als Ketosäure richtig erkannte und als eine β-Propyl-δ-acetylvaleriansäure ansprach, vermuthet er in der anderen Säure die Normalpropylbernsteinsäure. Die Bezeichnung als β-Propyl-δ-acetylvaleriansäure ist allerdings umzuändern in δ-Iso-

[1]) Diese Berichte 25, 3515. [2]) Ann. chim. phys. 7, 433.

[3]) »Zur Kenntniss des Menthols«. Inauguraldissertation von Heinrich Mehrländer. Breslau 1887. — Die Dissertation von Mehrländer ist uns durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. Haller in Nancy zur Verfügung gestellt worden, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. — In der Literatur haben wir keine Angaben über die Arbeit von Mehrländer gefunden.

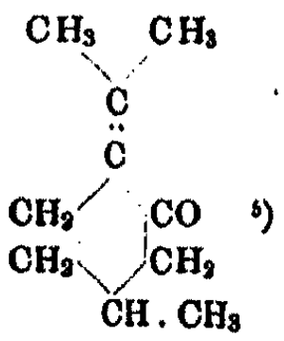
butyryl-β-methylvaleriansäure, seitdem durch die v. Baeyer'schen Untersuchungen festgestellt worden ist, dass im Menthol und Menthon die Alkohol- resp. Carbonylgruppe dem mit Isopropyl beladenen Kohlenstoffatom benachbart ist[1]). Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass auch Semmler jene Oxymenthylsäure ohne Kenntniss der Arbeit von Mehrländer als eine Ketosäure aufgefasst und γ-Isobutyryl-β-methylvaleriansäure genannt hat[2]).

Die irrthümliche Auffassung der Säure $C_7H_{12}O_4$ als β-Pimelinsäure oder Normalpropylbernsteinsäure ist durch die Semmler'schen Untersuchungen in ausführlicher Weise richtiggestellt worden[3]).

Obwohl nun Semmler durch eine Reihe von Beweisen gezeigt hat, dass hier die β-Methyladipinsäure vorliegt, hält er es in seiner Publication über das Citronellal zur Vergleichung der »Pulegon- und Citronellapimelinsäure« doch für nöthig, noch weitere Aufklärungspunkte beizubringen[4]).

Die Oxydation des Menthons mit Permanganat hat nun zu dem Ergebniss geführt, dass auch in diesem Falle die β-Methyladipinsäure entsteht. Die Arbeit über diesen Gegenstand hatten wir bereits im vorigen Sommer beendigt, können jedoch aus verschiedenen Gründen erst jetzt Mittheilung davon machen.

Wir glauben um so eher, dass unsere Untersuchung für die vorliegende Frage einiges Interesse besitzt, als dadurch einerseits die Richtigkeit der Pulegonformel



[5])

bestätigt, andererseits die Angaben über die β-Methyladipinsäure in wünschenswerther Weise ergänzt werden.

Nach einer Reihe mehr oder minder günstig verlaufender Versuche konnten wir feststellen, dass die Oxydation des Menthons am besten in der Kälte verläuft.

Portionen von je 20 g Menthon wurden mit 4procentiger Permanganatlösung übergossen und im Rührwerk oxydirt, bis beim Zusatz von

---

[1]) v. Baeyer, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Diese Berichte 26, 820. [2]) Diese Berichte 25, 3520.

[3]) Loc. cit. und diese Berichte 26, 774.

[4]) Diese Berichte 26, 2254.

[5]) Diese Berichte 25, 3515. Beckmann und Pleissner, Ann. d. Chem. 262, 37.

Permanganat keine Entfärbung mehr eintrat. Den kleinen Ueberschuss des Oxydationsmittels entfernte man durch ein paar Tropfen Alkohol. Das Filtrat des Braunsteinniederschlags wurde stark concentrirt, angesäuert, mit schwefelsaurem Ammoniak übersättigt und mehrmals ausgeäthert. Es hinterblieb nach dem Abdestilliren des Aethers ein stark nach Essigsäure und Ameisensäure riechendes Oel, das zur Entfernung dieser Säuren mehrmals mit Wasser eingedunstet wurde. Auf diese Weise hinterblieb schliesslich die Säure als Krystallkuchen, der zur weiteren Reinigung destillirt wurde. In völlig reinem Zustande erhält man die Verbindung aber erst durch mehrmaliges Fällen ihrer Lösung in Benzol mit Ligroïn. Die Ausbeute an roher Säure ist fast quantitativ. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Substanz liegt bei 88.5 bis 89°, während Semmler 84.5° (uncorr.), Mehrländer 86° und Arth 86.5—87° angeben.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_4$.
Procente: C 52.50 H 7.50
Gef. » » 52.04, 52.6, 52.56, » 7.72, 7.67, 7.65.

Silbersalz. Ber. für $C_7H_{10}O_4Ag_2$.
Procente: Ag 57.75.
Gef. » » 57.77.

Kupfersalz. Ber. für $C_7H_{10}O_4Cu$.
Procente: Cu 28.6.
Gef. » » 28.1.

Dieses Kupfersalz, welches wir durch Fällen der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupfersulfat darstellten, ist äusserst charakteristisch. Der in der Kälte entstandene Niederschlag ist weissgrün und amorph; lässt man jedoch den Niederschlag längere Zeit unter Wasser stehen oder kocht man in verdünnter Lösung, so verwandelt er sich in feine, blaugrüne, concentrisch gruppirte Prismen. Dieses Verhalten ist sehr bemerkenswerth und gleicht dem des adipinsauren Kupfers.

Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit den alkalischen Erden keine Niederschläge, desgleichen nicht mit Zink- und Bleiacetat; mit Eisenchlorid erhält man eine gelbrothe voluminöse Fällung. Die Lösung des Ammoniaksalzes verliert beim Erwärmen leicht Ammoniak unter Bildung eines sauren Salzes.

Die Säure ist, wie Semmler constatirt hat, schwach rechtsdrehend. 2.463 g in 100 ccm Wasser gelöst ergaben im 1 dm-Rohr eine Ablenkung von + 0.2076. Daraus berechnet sich $(\alpha)_D = + 8.42$.

Die elektrische Leitfähigkeit der Säure ist im Laboratorium des Hrn. Prof. Ostwald untersucht worden, wofür wir demselben unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Hr. Dr. Th. Paul war so freundlich, uns die Resultate der Messungen mitzutheilen, welche Hr. Franke ausgeführt hat.

β-Methyladipinsäure $C_7H_{12}O_4$.

$\mu \infty = 351$.

v	μ_v	100 m	100 k
32	12.33	3.51	0.00399
64	17.26	4.92	0.00397
128	24.23.	6.90	0.00400
256	33.57	9.57	0.00395
512	46.57	13.27	0.00396
1024	63.90	18.20	0.00396

K = 0.00397.

Hr. Dr. Paul theilte uns ferner mit, dass im Laboratorium des Hrn. Prof. Ostwald die Leitfähigkeit einer synthetisch dargestellten β-Methyladipinsäure gemessen sei. Die Messungen ergaben: K = 0.00401.

Die Uebereinstimmung mit der aus Menthon erhaltenen Säure ist also so genau, dass ein Zweifel an ihrer Constitution kaum mehr bestehen kann.

Die β-Methyladipinsäure destillirt ohne Zersetzung unter etwa 15 mm Druck bei 211—213°, nach Semmler unter 14.5 mm Druck bei 210—212°.

Trotz dieser Beständigkeit bildet die Säure ein Anhydrid, wenn man sie einige Stunden mit Acetylchlorid kocht. Die Lösung der mit Acetylchlorid behandelten Säure erwärmt man zum Verjagen des Chlorides einige Zeit auf dem Wasserbade. Man erhält so ein wasserhelles Oel, das man durch Behandeln mit Bicarbonat reinigen kann und das selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. Das Oel löst sich weder in Wasser noch in Soda; beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge geht es jedoch in Lösung und liefert nach dem Ansäuern und Ausäthern die Dicarbonsäure unverändert zurück.

Charakteristisch ist für das Anhydrid seine ungemeine Unbeständigkeit; es geht schon bei längerem Stehen an der Luft von selbst wieder in die Säure über.

Die Möglichkeit, dass hier vielleicht ein labiles Acetat der β-Methyladipinsäure vorliegen könne, wurde durch einen Verseifungsversuch geprüft.

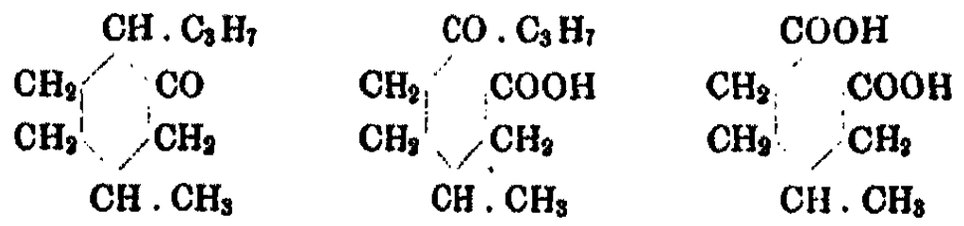
Es ergab sich jedoch, dass schon nach dem Erwärmen mit 2 Mol. $^1/_{10}$ norm. Kalilauge, bis klare Lösung eingetreten war, diese letztere schwach alkalisch reagirte, ein Beweis, dass ein Acetat ausgeschlossen war, dessen Neutralisirung mindestens 3 Mol. Kaliumhydroxyd verlangt hätte. Ausserdem war bei der spontanen Rückbildung der Säure durch Verweilen des Anhydrides an der Luft kein Geruch nach Essigsäure zu bemerken und es liess sich bei keiner Probe der mit Alkali verseiften Verbindung nach sorgfältiger Reinigung Essigsäure mit Hülfe der üblichen Reagentien nachweisen.

Die Thatsache, dass eine Monomethyladipinsäure zur Anhydridbildung befähigt ist, darf theoretisches Interesse beanspruchen; denn es liegt hier der erste Fall vor, in welchem die Anhydrisirung einer Säure der Adipinsäurereihe beobachtet wurde, und damit auch ein neuer Beleg, dass durch den Eintritt von Alkyl in Dicarbonsäuren die Carboxylgruppen einander genähert werden, wie es besonders die Arbeiten von Auwers und Meyer[1]) und von Bischoff[2]) überzeugend dargethan haben.

Die Adipinsäure selbst lässt sich nach den Untersuchungen von Auwers und Meyer nicht anhydrisiren, und wir können diese Thatsache nur bestätigen, da auch uns es nicht gelang, durch längere Einwirkung von Acetylchlorid ein Anhydrid dieser Säure zu erhalten. Mit diesem Ergebniss stimmt auch die Unbeständigkeit des Anhydrids der β-Methyladipinsäure ganz gut überein.

Merkwürdig ist, dass Zelinsky in seiner Arbeit über die stereoisomeren Dimethyladipinsäuren[3]) nur angiebt, dass diesen Säuren das Anhydrisirungsvermögen bei höheren Temperaturen vollständig abgehe. Auch die β-Methyladipinsäure lässt sich stundenlang über den Schmelzpunkt erhitzen, ohne sich auch nur im geringsten zu verändern. Vielleicht ist schon in der öligen Substanz, deren Bildung Zelinsky bei wiederholter Destillation der Dimethyladipinsäuren beobachtete, das Anhydrid der Dimethylsäure enthalten. Nach dem Verhalten der Monomethyladipinsäure lässt sich erwarten, dass auch die Dimethyladipinsäure durch Behandeln mit Acetylchlorid ein Anhydrid liefern wird.

Wie die Oxydation des Menthons gezeigt hat, verläuft sie derjenigen des Menthols, welche schon von Semmler richtig interpretirt worden ist, analog:



Dass wir nur Spuren des Zwischenproductes zu isoliren vermochten, liegt daran, dass die Ketosäure leicht löslich ist und bei der verhältnissmässig rasch verlaufenden Oxydation sofort zur β-Methyladipinsäure weiter oxydirt wird. Auch Arth erhielt aus 3 kg Menthol nur mühsam geringe Mengen der Ketosäure in reinem Zustande.

[1]) Diese Berichte 23, 103, 293. [2]) Diese Berichte 23, 620.
[3]) Diese Berichte 24, 3997.

344. F. Krafft: Ueber eine einfache Regulirungsvorrichtung zur Herstellung beliebiger Minderdrucke.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Im letzten Hefte dieser Berichte S. 1386 behauptet Hr. G. W. A. Kahlbaum, ich habe früher einmal (Diese Berichte 15, 1693 — nicht 693, wie beim Genannten citirt wird) die Einschaltung einer bei der Vacuumdestillation als »Vacuumreservoir« dienenden Flasche für mich »als Neuerung in Anspruch genommen«. Das ist nun in keiner Weise geschehen und die an jene Behauptung geknüpften Bemerkungen sind somit gegenstandslos, wie aus Folgendem hervorgeht. Gestellt wurde damals wörtlich die Aufgabe, bestimmte Minderdrucke, z. B. einen solchen von 100 mm, durch eine einfache Vorrichtung »stets wieder bis auf mindestens 0.1—0.5 mm genau im Apparat herstellen zu können. Zu dem Behuf schaltet man an passender Stelle eine starkwandige Flasche ein, welche bei genügender Grösse zugleich den Gang etwa einmal ausnahmsweise unregelmässig arbeitender Luftpumpen nahezu vollkommen regulirt, die also, wenn man will, als »Vacuumreservoir« fungirt«. In diesem Satze habe ich die Einschaltung der Flasche als eine Vorbedingung für die Regulirungsvorrichtung, die im Weiteren beschrieben wird, erwähnt; die Vermeidung von Druckschwankungen erscheint als Nebensache, nur ausnahmsweise bei stark wechselndem Wasserdruck nothwendig, und von einer »Neuerung« ist dabei gar nicht die Rede. Die Benennung »Vacuumreservoir« wird zwar vorgeschlagen, gilt aber insbesondere der nachfolgenden Hauptaufgabe der Flasche, ein beliebiges, jedoch völlig constantes Vacuum, z. B. von 100 mm, gegenüber den continuirlich einströmenden Gasen möglichst sicher aufrecht zu erhalten, was bei einem kleineren evacuirten Raume eben schwierig ist. Denn der an den obigen sofort anschliessende Satz lautet: »Communicirt nun dieser Raum mit der Atmosphäre (resp. einem Wasserstoff- oder Kohlensäuregasometer) vermittelst einer Röhre, in der sich zwei gut eingeschliffene Hähne befinden, so vermag man mit sehr geringer Uebung durch combinirte Stellung dieser beiden Hähne den Stand des Manometers auf jeden beliebigen Punkt zu fixiren«. — Diese Vorrichtung, an welcher die »zwei combinirten Hähne« (wie auch Diese Berichte XXII, 819 betont wird) das Wesentliche sind, gestattet übrigens die Herstellung beliebiger Minderdrucke in Apparaten zu den verschiedensten Zwecken; speciell bei der fractionirten Destillation im Vacuum leistet sie ausgezeichnete Dienste.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

345. Christian Göttig: Ueber ein neues Verfahren zur Erzeugung von Metallniederschlägen, welches sich besonders zur metallischen Ueberziehung des Aluminiums eignet.

(Eingeg. am 30. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Es ist bekannt, dass die gewöhnlichen Methoden zur Erzeugung galvanischer Metallniederschläge beim Aluminium nicht mit wünschenswerthem Erfolge anwendbar sind, weil die betreffenden Metalle das Aluminium theils unvollständig, theils nicht genügend fest überziehen, so dass der betreffende Metallbezug meistens[1]) abblättert. — Nur nach einer mehr oder minder umfangreichen vorbereitenden Behandlung (Amalgamation etc.) des Aluminiums kann die gewöhnliche Erzeugungsart auf galvanischem Wege Anwendung finden.[2])

Auch das für einzelne Metalle anwendbare Verfahren, welches darin besteht, dass man eine durch das Grundmetall zerlegbare Lösung des Deckmetalls auf jenem verreibt,[3]) lässt sich zur Ueberziehung von Aluminium in der gewöhnlichen Form nicht verwenden, weil aus den durch Aluminium zerlegbaren Metallsalzen die betreffenden Metalle unter starker Zersetzung des Aluminiums meist sehr schnell und in schwammförmiger Gestalt abgeschieden werden, so dass deren Anhaften auch durch Reiben oder vorheriges Eintauchen in Kalilauge[4]) im Allgemeinen nicht oder nicht gleichmässig und haltbar bewirkt werden kann.

Meine Bemühung, dies verhältnissmässig einfache Verfahren des Verreibens auch für Aluminium nutzbar zu machen, haben zu einer Methode geführt, welche allerdings auf einer wesentlich anderen theoretischen Grundlage steht, aber doch die praktischen Vortheile der Verreibungsmanier geniessen kann.

Meine Methode ergiebt sich aus den nachstehend angegebenen Versuchsresultaten.

A. Versuche, betreffend die Verkupferung.

1. Verreibt man eine ziemlich concentrirte Kupfervitriollösung, welche bekanntlich unter gewöhnlichen Verhältnissen durch Aluminium sichtbar nicht zerlegt wird, mit gewissen Stoffen, z. B. mit Zinn (Staniolpapier) auf Aluminium, so schlägt sich eine haltbare Kupferschicht auf dem Aluminium nieder.

---

[1]) Die Haltbarkeit der metallischen Aluminiumüberzüge scheint auch von der Qualität und Quantität der Verunreinigungen des Aluminiums abhängig zu sein.

[2]) D. R.-P. No. 65839 und No. 72773; Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft, **12**, 34.

[3]) Tscheuschner, Metalldecorirung, 5. Aufl., S. 9, 101, 130, 131, 187.

[4]) Vergl. Verhandlungen der physik. Gesellschaft **12**, 35.

2. Wird eine gleiche Kupferlösung z. B. mit Platin (etwa in Gestalt einer Platindrahtbürste) auf Aluminium verrieben, so schlägt sich das Kupfer aus der Kupfersulfatlösung auf dem Platin nieder, das Aluminium aber verkupfert sich nicht.

3. Beim Verreiben einer Kupfervitriollösung mit Mennigpulver und gewissen anderen Reibemitteln entsteht ein meist ungleichförmiger Kupferbezug entweder sehr langsam oder — bei einzelnen Stoffen — gar nicht, während mit Benutzung derselben Lösung unter Anwendung von Schlemmkreide als Verreibungsmittel das Aluminium fast momentan gleichmässig verkupfert wurde.

4. Taucht man das mit einem dünnen Kupferbelag versehene Aluminium in eine verdünnte Kupfersalzlösung, so wird der Kupferbezug allmählich dicker.

B. Versuche, betreffend die Verzinnung.

1. Verreibt man eine beträchtlich verdünnte Lösung eines geeigneten Zinnsalzes, z. B. des Pinksalzes ($Sn\,Cl_4, 2\,NH_4\,Cl$), auf Aluminium mit z. B. einer Messingbürste, so bildet sich auf dem Aluminium ein dünner Zinnbezug.

2. Wird dagegen eine Lösung desselben Salzes mit einer Kupferdrahtbürste auf Aluminium verrieben, so schlägt sich das Zinn auf dem Kupfer nieder, während Aluminium frei bleibt.

3. Beim Verreiben einer Lösung des Zinnsalzes mit Schlemmkreide auf Aluminium nahm das Aluminium überhaupt kein Zinn an.

4. Taucht man verkupfertes Aluminium in gewisse andere Metallsalzlösungen, z. B. in eine Zinnsalzlösung geeigneter Concentration, oder — besser — verreibt dasselbe mit dieser Lösung, so entsteht auf dem Kupferbelag ein zweiter Ueberzug, welcher aus Zinn besteht.

Aus diesen Versuchsresultaten habe ich nachfolgende Gesetze gefolgert:

a) Wenn man gewisse Metalle, deren wässrige oder andere [1]) Lösungen unter gewöhnlichen Verhältnissen sichtbar nicht durch Aluminium zersetzt werden, auf diesem Metalle verreibt, so schlägt sich das in dem Salz vorhandene Metall als fester Ueberzug auf dem Aluminium nieder, wenn das Reibemittel mit dem Aluminium und der Salzlösung eine galvanische Kette bildet, dergestalt, dass das Aluminium zur Kathode wird.

b) Der Metallüberzug bildet sich um so leichter, je mehr das Aluminium durch das Reibemittel in Gegenwart der betreffenden Salzlösung negativ elektrisch erregt wird.

c) Die entstandene Metallschicht lässt sich bei stark negativ elektrischer Erregung des Aluminiums durch Eintauchen in eine Lösung desselben Metalls (z. B. Kupfer) verdicken.

[1]) Es wurden auch mit Erfolg alkoholische Kupferlösungen verwendet.

d) Das mit Metall überzogene Aluminium lässt sich durch blosses Eintauchen in eine Metallsalzlösung oder Verreiben derselben mit dem in der Lösung enthaltenen zweiten Metall überziehen, sofern Aluminium das zuerst aufgelagerte Metall in der neuen Metallsalzlösung stark negativ elektrisch macht.

Da die nach diesem Verfahren von mir auf Aluminium erzeugten Kupferüberzüge von der Neuhausener Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft geprüft und als gut befunden wurden, so dürfte, in Anbetracht der hervorragenden Billigkeit und Einfachheit, meine Methode nicht allein zur Ueberziehung des Aluminiums, sondern auch, nach beabsichtigter weiterer Ausdehnung einschlägiger Versuche, zu derjenigen anderer Metalle (z. B. Verzinnung von Kupfer) in der Praxis Eingang finden.

Berlin, den 29. Juni 1894.

---

346. C. Willgerodt: Ueber die Wandelbarkeit von Jodosoverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Manche Jodosoverbindungen gehen im Laufe der Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur in Jodoverbindungen über und werden alsdann durch die nebenbei entstehenden Reductionsproducte (Jodverbindungen) verunreinigt. Dass dies in der That der Fall ist, wird durch nachfolgende Beispiele bewiesen:

1. Jodosobenzol, das auf der Ausstellung in Chicago ausgestellt worden war, sah immer noch gelblich aus und war äusserlich vom reinen Jodosobenzol nicht zu unterscheiden. Beim Entfernen des Stöpfsels roch das Präparat indessen stark nach Jodbenzol; letzteres hatte sich in der That gebildet und hatte des guten Verschlusses des Glases wegen nicht entweichen können. Nach dem Ausziehen der vorliegenden Substanz mit Chloroform wurde sie getrocknet und darauf analysirt; hierbei wurden 13.61 pCt. Sauerstoff gefunden; Jodobenzol enthält 13.56 pCt., Jodosobenzol nur 7.27 pCt. Sauerstoff. Das Jodosobenzol war also während der gedachten Zeit vollständig in Jodo- und Jodbenzol übergegangen.

2. Jodosobenzol, das während des Sommersemesters 1893 und während des Wintersemesters 1893/94 auf Papier gelagert unter einem Uhrglas aufbewahrt worden war, hatte eine fast weisse Farbe angenommen. Wenngleich dieses Präparat nicht mit Chloroform ausgezogen wurde, lieferte ein Theil desselben beim Titriren 13.00 pCt. Sauerstoff; es war also vollständig in Jodo- und Jodbenzol übergegangen; letzteres hatte sich aber zum grössten Theil verflüchtigt.

3. *m*-Nitrojodosobenzol, das Sommer und Winter über gelegen hatte, wurde mit Chloroform ausgezogen, getrocknet und titrirt; hierbei wurden 11.27 pCt. Sauerstoff gefunden. *m*-Nitrojodobenzol enthält 11.3 pCt. an Jod gebundenen Sauerstoff. Es ist also auch für dieses Beispiel zweifellos, dass vorstehendes Jodosobenzol vollständig in die entsprechende Jodoverbindung übergegangen war.

4. Wurde dieselbe Masse vor dem Titriren nicht mit Chloroform ausgezogen, so wurden nur 8.6 statt 11.3 pCt. Sauerstoff gefunden, ein Zeichen dafür, dass sie viel *m*-Nitrojodbenzol, das sich nicht verflüchtigt hatte, enthielt.

5. *o*-Chlorjodosobenzol, während des Sommers 1893 und des Winters 1893/94 unter einem Uhrglase ausgebreitet aufbewahrt, ergab nach dem Reinigen mit Chloroform 12.8 statt 11.8 pCt. Sauerstoff: die Umsetzung war also eine vollständige.

6. Ein anderes Resultat wurde mit dem *p*-Chlorjodacetat erzielt. Auf Grund der nachfolgenden Analyse ist man gezwungen anzunehmen, dass sich dasselbe während eines Jahres nur in die entsprechende Jodosoverbindung umgesetzt hatte. Die mit Chloroform gereinigte Substanz lieferte 6.5 pCt. Sauerstoff; das *p*-Chlorjodacetat enthält 6.28 pCt. dieses Elements.

7. Das *p*-Bromjodosobenzol, das während der gleichen Zeit und unter denselben Bedingungen gestanden hatte, lieferte nach dem Reinigen und Titriren 5.7 pCt. Sauerstoff, während das *p*-Bromjodosobenzol 5.3 pCt. davon enthält.

Freiburg i. B., den 29. Juni 1894.

347. C. Paal: Ueber die Peptonsalze des Eieralbumins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. Juli.)

Vor etwas mehr als zwei Jahren habe ich über die gemässigte Einwirkung verdünnter Salzsäure [1]) auf Glutin (Leim, Gelatine) berichtet und gezeigt, dass hierbei Peptonchlorhydrate entstehen, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, sich je nach ihrem Gehalt an gebundener Salzsäure in abs. Methyl- bezw. Aethylalkohol leicht und fast in jedem Verhältnisse zu lösen. Bei dieser Gelegenheit wurde auch kurz erwähnt, dass nicht nur Glutin, sondern auch die eigentlichen Eiweisskörper, wie Albumin, Fibrin, Caseïn etc., einer Umwandlung in alkohollösliche Peptonchlorhydrate fähig seien.

[1]) Diese Berichte 25, 1202.

Eingehender untersucht habe ich das Verhalten des Eieralbumins gegen Salzsäure und bei der künstlichen Verdauung mit Pepsin-Salzsäure.

Entsprechend dem viel complicirteren Bau des Albuminmoleküls gegenüber demjenigen des Glutins verläuft auch die Peptonisirung durch Salzsäure bei jenem weniger glatt und viel langsamer wie bei diesem.

Während Glutin schon nach kurzem Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure vollständig in alkohollösliche Peptonsalze übergeht, wird Eieralbumin selbst von concentrirter Salzsäure erst nach längerer Zeit und dann erst zur Hälfte in alkohollösliches Peptonsalz umgewandelt. Der ungelöste, allerdings schon chemisch veränderte Rest bedarf einer weiteren, noch viel länger dauernden Einwirkung der Säure, um einigermaassen vollständig in alkohollösliches Peptonsalz überzugehen.

Diese Beobachtungen stehen in Uebereinstimmung mit den Erfahrungen, welche P. Schützenberger[1]) und W. Kühne[2]) bei der Peptonisation der Eiweisskörper machten. Ersterer Forscher fand, dass Albumin bei längerem Sieden mit verdünnter Schwefelsäure nur zur Hälfte lösliche Producte (Peptone), zur anderen Hälfte unlösliches Hemiproteïn liefert. Aehnlich wirkt, wie sich aus den umfassenden Untersuchungen W. Kühne's ergiebt, Pepsinsalzsäure auf Eiweisskörper, deren Molekül unter dem Einflusse des Ferments in einen »Hemi- und Anticomplex« gespalten wird, von welchen nur ersterer durch die hydrolytische Wirkung des Pepsins in (Hemi-) Peptone zerfällt, während letzterer als »Antialbumid« (Schützenberger's Hemiproteïn) nicht weiter verändert wird und erst durch ein anderes Ferment (Trypsin) bei Gegenwart von Alkali peptonisirt wird.

In meiner Mittheilung über »die Peptonsalze des Glutins« (l. c.) habe ich dargethan, dass nicht nur durch Einwirkung von Salzsäure auf Glutin, sondern auch durch künstliche Verdauung mit Magensaft alkohollösliche Peptonsalze erhalten werden können. Auch vom Eieralbumin aus kann man mittels desselben Fermentes zu alkohollöslichen Peptonchlorhydraten gelangen.

Schliesslich wurde auch käufliches Albuminpepton in den Kreis der Untersuchung gezogen und sein Verhalten gegen Salzsäure geprüft.

Salzsaures Eieralbumin.

Zur Darstellung einiger der nachstehend beschriebenen Peptonsalze verwendete ich das käufliche, geruchfreie Eieralbumin (Ph. G. III.), welches ungefähr 4 pCt. Asche enthält. Beim Auflösen der Peptonsalze in Alkohol bleibt der grössere Theil der anorganischen Bestand-

[1]) Bullet. de la soc. chim. 23, 161.
[2]) Zeitschr. f. Biologie 19, 159, 22, 423.

theile ungelöst und man gelangt so direct zu ziemlich aschearmen Präparaten. Um aber Salze mit möglichst geringem Aschengehalt darzustellen, war es nothwendig, das Ausgangsmaterial von seinen anorganischen Bestandtheilen thunlichst zu befreien, was auf folgende Weise auch erreicht wurde: Das käufliche Eiweiss wurde in viel siedendes Wasser unter Umrühren eingetragen und die coagulirte Masse mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Flüssigkeit vom Ungelösten abgegossen und dieses mit salzsäurehaltigem Wasser in einem Kolben sich selbst überlassen. Diese Behandlung dauerte 2—3 Wochen, wobei von Zeit zu Zeit das angesäuerte Wasser durch neues ersetzt wurde. Auf diese Weise gelingt es, dem Albumin die Aschenbestandtheile bis auf einen minimalen Rest ohne erheblichen Materialverlust zu entziehen.

Es wurden 2 Präparate A und B dargestellt, welche nach der Behandlung mit angesäuertem Wasser einige Zeit mit Alkohol, dann mit Aether digerirt und bei 115° getrocknet wurden. Beide Präparate liessen sich nach dem Trocknen, wenn auch schwierig, pulverisiren. Sie lösten sich weder in verdünnten Mineralsäuren, noch in Sodalösung und erwiesen sich als Chlorhydrate des coagulirten Eieralbumins.

		Präp. A.	Präp. B.
Analyse: Gef. Procente:	C	50.55	49.66.
	H	7.25	7.34.
	HCl	3.49	3.35.
	Asche	0.01	0.04.

Aus diesen Daten ergeben sich für die Zusammensetzung des salzsäurefreien Albumins folgende Zahlen:

	A.	B.
Procente:	C 52.39, H 7.42	C 51.41, H. 7.50.

Darstellung der Albuminpeptonchlorhydrate.

Wie schon Eingangs erwähnt, wird bei der Einwirkung der Salzsäure auf Eieralbumin nur ungefähr die Hälfte in alkohollösliches Peptonsalz umgewandelt, während die andere Hälfte, welche sich auch in Wasser kaum löst, erst bei sehr andauernder Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure zum grösseren Theil dieselbe Umwandlung erfährt. Je nach der Einwirkungsdauer der Salzsäure auf Albumin entstehen Peptonsalze mit mehr oder minder hohem Procentgehalt an Säure. Da die Löslichkeit dieser Salze in Methyl- und Aethylalkohol mit dem Gehalt an gebundener Säure zunimmt und ausserdem die untere Löslichkeitsgrenze für Methylalkohol viel tiefer liegt wie für Aethylalkohol, so hat man es annähernd in der Hand, Peptonsalze darzustellen, welche sich leicht nur in ersterem, schwer dagegen in letzterem Alkohol lösen, oder den Process so zu leiten, dass die Salze direct von Aethylalkohol aufgenommen werden.

Behufs Darstellung der Peptonsalze werden in einem Kolben 100 Th. Albumin mit 80 Th. conc. Salzsäure und 20 Th. Wasser ungefähr 3 Stunden auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erhitzt. Mit fortschreitender Einwirkung wird die Masse dickflüssig und färbt sich zunehmend dunkler. Gegen Ende des Erhitzens prüft man zeitweilig, ob sich eine am Glasstabe herausgenommene Probe in Methyl- bezw. Aethylalkohol löst. Ist das der Fall, so verdünnt man das Reactionsproduct mit viel Wasser und trennt das darin unlösliche Antialbumid (Hemiproteïn) durch Coliren von der Flüssigkeit.

Die so erhaltene Peptonsalzlösung, welche ausserdem überschüssige Säure, anorganische Salze, geringe Mengen von Amidosäuren und färbende Producte enthält, wird in einer geräumigen Porzellanschale mit reinem, feingepulvertem Bleicarbonat bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung versetzt und dabei auf dem Wasserbade unter Umrühren erhitzt. Durch diese Behandlung werden der Lösung die überschüssige, freie Säure und ein Theil der färbenden Beimengungen entzogen. Auch die durch zu weitgehende hydrolytische Wirkung gebildeten einfachen Amidosäuren etc. scheinen auf diese Weise in unlösliche Bleisalze übergeführt zu werden; wenigstens haben sich irgend erhebliche Mengen von Amidosäuren in den darauf untersuchten Peptonsalzen niemals gefunden (s. u.).

Die durch Filtration vom Bleirückstand getrennte warme Lösung scheidet beim Erkalten hellgraue, amorphe Kügelchen, je nach der Concentration in mehr oder minder reichlicher Menge ab. Diese bestehen neben Chlorblei aus einem in kaltem Wasser schwer löslichen salzsauren Albuminpeptonblei. Auch in der Lösung ist das Albuminpepton in dieser Form vorhanden. Man kann nun entweder die Lösung von dem abgeschiedenen Doppelsalz trennen und beide Theile gesondert in der nachfolgend zu beschreibenden Weise verarbeiten, oder man bringt das ausgefallene Peptonat durch Erwärmen wieder in Lösung und leitet zur Entfernung des darin enthaltenen Bleis Schwefelwasserstoff ein. Das ausfallende Schwefelblei reisst die noch in Lösung verbliebenen, färbenden Producte fast vollständig mit nieder, so dass das Filtrat farblos oder höchstens gelblich gefärbt erscheint. Die entfärbte Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt. Sollte sie hierbei wieder dunkel werden, was von der Anwesenheit freier Salzsäure, vom gelösten Chlorblei stammend, herrührt, so muss sie nochmals mit etwas Bleicarbonat digerirt, filtrirt und wieder entbleit werden. Das bis zur dickflüssigen Consistenz eingeengte Peptonsalz löst man hierauf in dem 5—6fachen Volumen Methyl- bezw. Aethylalkohol und filtrirt von geringen organischen und anorganischen Beimengungen ab. Die Isolirung des reinen Peptonchlorhydrats ge-

schieht in der beim salzsauren Glutinpepton beschriebenen Weise[1]) entweder durch wiederholtes Fällen mit Aether und Wiederauflösen in Alkohol, bis der Niederschlag in weissen, käsigen Flocken ausfällt, oder durch Abdestilliren des Lösungsmittels im Vacuum bei 100°, wobei sich das Salz schliesslich in eine schwach gelblich gefärbte, blasige, spröde Masse umwandelt. Man erhält so das Salz in fast quantitativer Ausbeute, das heisst, die Menge entspricht etwas mehr als der Hälfte des in Arbeit genommenen Albumins.

Die Gewinnung des trockenen Salzes nach der ersten Methode (Fällung mit Aether) ist mit grossen Verlusten verbunden und auch wegen der enormen Hygroskopicität der Salze bei grösseren Mengen kaum anwendbar.

Die Peptonsalze entstehen nicht nur durch Einwirkung conc. Salzsäure auf Albumin in der Wärme, sondern, wie zu erwarten war, auch bei Zimmertemperatur, nur beschränkt sich dann die Einwirkungsdauer nicht auf wenige Stunden, sondern nimmt viele Tage (2—3 Wochen) in Anspruch.

Nachstehend folgen die analytischen Ergebnisse einer Reihe von Peptonsalzen, welche nach den eben beschriebenen Methoden dargestellt wurden. Die angeführten Procentzahlen für Chlorwasserstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel beziehen sich sämmtlich auf aschefreie Substanz.

Salzsaures Albuminamphopepton I

wurde dargestellt durch Einwirkung conc. Salzsäure auf käufliches Albumin. Dauer der Einwirkung 3 Wochen.

Nach Verlauf dieser Zeit war die Mischung dünnflüssig und äthylalkohollöslich geworden. Es war demnach nicht nur die Hemi-, sondern auch die Antigruppe peptonisirt worden. Die Reindarstellung geschah in der angegebenen Weise mit Bleicarbonat. Das Salz wurde durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether als weisse, zerreibliche Masse erhalten und bei 100° in vacuo vollständig getrocknet. Leicht löslich in abs. Methyl- und Aethylalkohol in der Kälte. Ausbeute gering.

Analyse: Gef. Procente: Asche 2.47, HCl 15.06.

Salzsaures Albuminhemipepton II.

Durch 2½ stündige Digestion von käuflichem Albumin mit Salzsäure dargestellt.

Es wurde wie alle nachfolgend erwähnten Salze durch Erhitzen der alkoholischen Lösung im Vacuum bei 100° in fester Form erhalten. Leicht löslich in beiden Alkoholen. Ausbeute quantitativ.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.82, HCl 14.13, C 43.08, H 6.77.

[1]) Diese Berichte 25, 1204.

Salzsaures Hemipepton III.

Wie Salz II dargestellt. Dauer des Erhitzens auf dem Wasserbade 3 Stunden.

Aus 100 g käufl. Albumin wurden 60 g Peptonsalz erhalten, löslich in beiden Alkoholen.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.83, HCl 16.58, C 40.99, H 6.65.

Salzsaures Hemipepton IV.

In Methyl- und Aethylalkohol löslich.

Analyse: Gef. Procente: I. Asche 1.48, HCl 19.72, C 36.73, H 6.69.
» II. » — » 19.88, » 37.00, » 6.58.

Salzsaures Hemipepton V

wurde aus dem oben beschriebenen, fast aschefreien salzsauren Albumin A durch 3stündiges Erwärmen mit conc. Salzsäure dargestellt. Aus 100 g Albuminchlorhydrat wurden 54 g Peptonsalz erhalten, welches sich leicht in kaltem Methylalkohol, schwer und unvollständig in Aethylalkohol löste. In letzterem löst es sich vollkommen erst beim Erwärmen.

Analyse: Gef. Procente: I. Asche 0.24, HCl 11.79, C 42.53, H 6.54,
» » II. » — » — » 42.44, » 6.65.

Salzsaures Antipepton V.

Durch anhaltendes Erwärmen des bei der Darstellung des vorhergehenden Salzes erhaltenen Antialbumids mit conc. Salzsäure dargestellt. Ausbeute 20 g Salz, entsprechend 40 pCt. der Theorie. Es löst sich leicht in Methylalkohol. Von Aethylalkohol wird es bis auf einen geringen Rest ebenfalls schon in der Kälte leicht aufgenommen.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.43, HCl 12.93, C 42.67, H 6.77.

Salzsaures Hemipepton VI, a und b.

Aus 50 g Albuminchlorhydrat B (s. o.) durch Behandlung mit conc. Salzsäure bei Zimmertemperatur bereitet. Die Einwirkung dauerte 17 Tage. Nach der zweiten Behandlung mit Bleicarbonat wurde eine schwach gelb gefärbte, salzsaure Peptonbleilösung erhalten, welche beim Abkühlen eine reichliche Ausscheidung von hellgrauen, amorphen Kügelchen des Bleidoppelsalzes lieferte. Es wurde abfiltrirt, in heissem Wasser gelöst, entbleit und eingedampft. Das so erhaltene Salz VI, a wog 5 g und löste sich in der Kälte in beiden Alkoholen.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.17, HCl 11.28, C 45.20, H 6.73.

Die Hauptmenge des Peptonsalzes befand sich als leichtlösliches Bleisalz im Filtrate vom vorstehend erwähnten, schwer löslichen Doppelsalze. Die Ausbeute an Peptonsalz VI, b betrug 20 g. Auch dieses Salz erwies sich leichtlöslich in beiden Alkoholen.

Analyse: Gef. Procente: I. Asche 0.06, HCl 14.54, C 42.48, H 6.91.
» II. » — 14.74, » 42.32, » 6.89.

Aus den Analysen der Salze II—VI ergiebt sich für die betreffenden freien Peptone, abzüglich Asche und Salzsäure, folgende procentische Zusammensetzung:

	II.	III.	IV. 1.	IV. 2.	V. Hemi.	V. Anti.	VI. a.	VI. b. 1.	VI. b. 2.	
C	50.20,	49.25,	45.97,	46.31,	48.13,	49.08,	51.04,	49.78,	49.86	pCt.
H	7.42,	7.48,	7.69,	7.49,	7.18,	7.38,	7.25,	7.63,	7.61	»

Diese Zahlen stehen in guter Uebereinstimmung mit denjenigen, welche bei der Analyse der aus den Salzen isolirten freien Peptone gefunden wurden (s. u.).

Eigenschaften und Verhalten der Peptonsalze.

Die Albuminpeptonchlorhydrate, welche durch wiederholtes Fällen ihrer alkoholischen Lösungen mit Aether und Trocknen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure erhalten wurden, bilden weisse oder höchstens schwach gelb gefärbte, leicht zerreibliche Massen. Aus ihren alkoholischen Lösungen durch Erhitzen im Vacuum bei 100° erhält man sie in spröder, blasiger Form. Diese Präparate sind gelb bis schwach bräunlich gefärbt; beim Zerreiben zerfallen sie in kleine, glänzende Lamellen. Sie besitzen, gleichviel auf welche Weise dargestellt, eine dem Phosphorsäureanhydrid gleichkommende Hygroskopicität, welche diejenige der Glutinpeptonsalze (loc. cit.) noch erheblich übertrifft. Die Hygroskopicität nimmt mit steigendem Gehalt an gebundener Säure stetig zu. Um daher die Salze für die Analyse genau abwägen zu können, sind besondere Vorsichtsmaassregeln nothwendig. Das Salz wurde möglichst rasch in ein geräumiges Platinschiffchen eingefüllt und dieses in ein Wägegläschen gegeben, welches aus zwei ineinander verschiebbaren, möglichst dicht schliessenden Glasröhren besteht. Wägeglas und Schiffchen werden vor dem Einfüllen der Substanz miteinander gewogen. Da aber die Substanz während des Einbringens in das Schiffchen erhebliche Mengen Wasser anzieht, so muss sie vor der Wägung bei 100° im luftleeren Raum getrocknet werden. Dazu diente ein dem Liebigschen Kühler nachgebildeter Apparat [1]), in welchen das innere Rohr des Wägegläschens sammt dem darin liegenden, mit Substanz gefüllten Schiffchen rasch eingeführt und nun ungefähr $^3/_4$ Stunden im luftleeren Raum bei der Temperatur des siedenden Wassers erhitzt wird. Die Wägung der getrockneten Substanz sammt Schiffchen geschah nach dem Abkühlen im verschlossenen Wägeglas. Auf diese Weise kommt

[1]) Ich habe die Absicht, an anderer Stelle eine nähere Beschreibung dieses einfachen, für Analysenzwecke brauchbaren Apparates zu geben, welcher die Anwendung jeder beliebigen Heizflüssigkeit bis zu Temperaturen über 200° gestattet.

die Substanz nur während ein paar Secunden beim Einschieben des Schiffchens in das Verbrennungsrohr mit der freien Luft in Berührung.

Die Peptonchlorhydrate lösen sich in jedem Verhältniss mit gelblicher Farbe in Wasser, leicht auch in Eisessig, mässig in siedendem Phenol.

Was ihre Löslichkeit in den aliphatischen Alkoholen anbelangt, so gilt der in der Mittheilung über die Glutinpeptonsalze ausgesprochene Satz [1]): Die Löslichkeit eines Peptonsalzes in den homologen Alkoholen wächst mit abnehmendem Moleculargewicht der letzteren.

Die Peptonsalze zeigen ebenso wenig wie die freien Peptone einen Schmelzpunkt. In trockenem Zustande lassen sie sich ohne Veränderung auf circa 130° erhitzen.

Sie schmecken im Gegensatze zu den Leimpeptonsalzen säuerlich-käseartig und erzeugen einen intensiv bitteren Nachgeschmack.

Die wässrigen Lösungen der Albuminpeptonsalze geben keine Fällung mit Ferrocyankalium und Essigsäure, dagegen zeigen sie die Biuret-Xanthoproteïn- und Millon'sche Reaction.

Phosphorwolframsäure bringt in den wässrigen Salzlösungen eine reichliche, aber unvollständige, weisse, käsige Fällung hervor.

Im Gegensatze zu den Glutinpeptonsalzen, welche mit Sublimat ausschliesslich lösliche Doppelsalze geben [2]), erzeugt dieses Reagens in wässrigen Albuminpeptonsalzlösungen flockige Ausscheidungen, zum mindesten starke Trübungen. Die überwiegende Menge des Salzes bleibt allerdings auch als Sublimatdoppelsalz in Lösung. Nur das Peptonsalz IV blieb auf Zusatz von Sublimat vollkommen klar. Mischt man alkoholische Lösungen der Salze mit einer ebensolchen Sublimatlösung im Ueberschuss, so wird ein Theil des Peptonsalzes ebenfalls als Doppelsalz gefällt.

Dass die vorstehend beschriebenen Salze zum grössten Theil, in einem Falle sogar ausschliesslich, aus reinen Peptonen im Sinne Kühne's bestehen, ergiebt sich aus ihrem Verhalten gegen Kochsalz und Ammonsulfat und aus den Moleculargewichtsbestimmungen (s. u.).

Das Salz IV mit ungewöhnlich hohem Gehalt von gebundener Säure (fast 19 pCt.) wird aus der wässrigen Lösung weder beim Sättigen mit Kochsalz, noch mit Ammonsulfat auch nur im Geringsten getrübt.

Zusatz von Säure oder Alkali bewirkt darin keine Veränderung. In den Lösungen der übrigen Salze wurden durch obige Fällungsmittel theils flockige, theils sich zu Klümpchen ballende Niederschläge erhal-

---

[1]) Diese Berichte 25, 1216. [2]) Diese Berichte 25, 1217.

ten, deren Menge aber stets unbeträchtlich war. Der weitaus grösste Theil des Salzes bleibt in der gesättigten Ammonsulfatlösung.

Ansäuern der mit Kochsalz oder Ammonsulfat gesättigten Lösungen mit Essigsäure, Salz- oder Salpetersäure ergab niemals Fällung oder Vermehrung eines schon vorhandenen Niederschlages. Begreiflicherweise, denn der Zusatz von Säure oder Alkali zu den Lösungen der freien Peptone, mit denen Kühne operirte, bewirkt die Bildung von in den betreffenden gesättigten Salzlösungen schwerer löslichen Säure- oder Alkalisalzen der Peptone; daher Eintritt oder Vermehrung einer Fällung auf Zusatz der genannten Reagentien. Da meine Präparate die Peptone in Form von Salzen enthalten, so konnte ein Zusatz von Säure keine Veränderung in den Lösungen hervorbringen.

Bemerkenswerth ist die überaus grosse Festigkeit, mit welcher die Salzsäure an die Albuminpeptone gebunden ist und welche diejenige der Glutinpeptonsalze bei weitem übertrifft. Die wässrigen Lösungen der Albuminpeptonsalze röthen Lackmus, enthalten aber keine freie Säure, denn man kann wässrige Peptonsalzlösungen von bestimmtem Säuregehalt beliebig lange kochen und eindampfen, ohne dass sich bei der nachfolgenden Analyse irgend eine Abnahme der Säuremenge bemerkbar macht. Auch konnte durch die Phloroglucin-Vanillinprobe (Günzburg's Reagens) niemals freie Säure in den Lösungen nachgewiesen werden.

Von Silbernitrat werden die wässrigen Albuminpeptonsalzlösungen gar nicht oder nur zum Theil gefällt. Manche Lösungen, wie die der Salze VI a und b bleiben fast ganz klar, bei anderen war ein Niederschlag bemerkbar, so bei Salz IV. Erst auf Zusatz von Salpetersäure tritt ein Niederschlag, bezw. eine Vermehrung desselben auf. Diese Fällungen bestehen aber keineswegs aus reinem Chlorsilber, sondern der Hauptsache nach aus einem silberhaltigen Peptondoppelsalz, welches sehr lichtempfindlich und in viel Wasser bis auf eine geringe Trübung löslich ist.

Um eine quantitative Bestimmung der an die Peptone gebundenen Salzsäure ausführen zu können, muss das abgewogene Salz in ein paar Tropfen Wasser gelöst, conc. Silberlösung und ein reichlicher Ueberschuss von conc. Salpetersäure zugegeben und längere Zeit gekocht werden. Erst nach Oxydation des Peptonsalzes ist sämmtliches Chlor an Silber gebunden.

In der Mittheilung über Glutinpeptonsalze[1]) habe ich nachgewiesen, dass diese Verbindungen in wechselnder Menge Chlorhydrate von Peptonestern enthalten, welche sich während des zur Gewinnung der Salze in fester Form nothwendigen wiederholten Erhitzens mit abs. Alkohol im luftverdünnten Raume bilden. Da dieses Verfahren

[1]) Diese Berichte 25, 1208.

auch zur Darstellung der Albuminpeptonsalze, mit Ausnahme des Salzes I, angewendet wurde, so war zu erwarten, dass auch in ihnen das Pepton wenigstens theilweise esterificirt worden sei. In der That ergab eine qualitative Prüfung des Salzes III ein positives Resultat. Es wurde daher in 2 Präparaten, und zwar im Antisalz V und im Salz VI b, der durch Verseifung mit Natronlauge abspaltbare Alkohol nach dem in der erwähnten Abhandlung angegebenen Verfahren quantitativ bestimmt. Da ersteres Salz mit Methyl-, letzteres mit Aethylalkohol zur Trockne gebracht worden war, so mussten in jenem Methyl-, in diesem Aethylester enthalten sein.

		V, Anti.	VI b.
Analyse:	Gef. Procente:	CH_3OH 1.90,	C_2H_5OH 4.67.
	»	CH_2 0.83,	C_2H_4 2.85.

Im Vergleich zu den Glutinpeptonsalzen, von denen einzelne 10—11 pCt. Alkohol bei der Verseifung lieferten, ist der Gehalt an Estern in obigen Salzen unbedeutend. Ob sich durch wiederholte Behandlung der Salze mit Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure eine vollständige Esterificirung erreichen lässt, ist noch nicht versucht worden.

Dass in den Estern Peptonderivate vorliegen und sie nicht etwa aus dem Peptonsalz beigemengten einfachen Amidosäuren entstanden sind, konnte dadurch nachgewiesen werden, dass verschiedene Präparate nach der Methode von Curtius[1]) diazotirt wurden. Dabei wurden nie mehr als höchstens Spuren von Diazoestern isolirt. Nennenswerthe Quantitäten von aus dem Albumin durch zu weit gehende Spaltung entstandenen Amidosäuren waren demnach in den untersuchten Peptonsalzen nicht vorhanden.

Dialyse des Peptonsalzes II.

Bei der grossen Aehnlichkeit zwischen den Albumin- und Glutinpeptonsalzen war zu erwarten, dass sich auch erstere durch Dialyse in Salze von verschiedenem Säuregehalt zerlegen lassen würden. 8 g des Salzes II wurden in 60 g Wasser gelöst und in einem kleinen Dialysator der Diffusion gegen ungefähr $^3/_4$ Liter Wasser unterworfen. Das Aussenwasser wurde am 2. und 3. Tage erneuert.

Am Morgen des 4. Tages wurden die Dialysate in einer geräumigen Platinschale eingedampft. Das diffundirte Salz bildete eine in Aethylalkohol leicht lösliche, dicke Flüssigkeit, welche in vacuo bei 100° zur Trockne gebracht wurde. Das so in Gestalt einer gelben, porösen Masse erhaltene Salz wog annähernd 7 g

Das im Dialysator verbliebene, nicht diffundirte Salz erwies sich nach dem Eindampfen in absolutem Aethylalkohol unlöslich. Es

[1]) Journ. für prakt. Chem. 38, 401.

wurde aus concentrirter, wässriger Lösung durch ätherhaltigen Alkohol gefällt und ebenfalls im Vacuum bei 100° getrocknet. Ausbeute etwas weniger als 1 g.

Das Peptonsalz II enthielt: Procente: Asche 0.82, HCl 14.13 (s. o.).
Das nicht diffundirte Salz gab: » » 1.04, » 10.52.
Das diffundirte Salz lieferte: » 0.87, » 14.87.

Es war somit, wie bei den Glutinpeptonsalzen [1]), durch die Dialyse eine Trennung des Salzes II in zwei Salze von verschiedenem Säuregehalt und verschiedener Löslichkeit in Alkohol bewirkt worden. Wie schon für die Glutinpeptonsalze nachgewiesen und wie für die Albuminpeptonsalze weiter unten gezeigt werden soll (s. Moleculargewichtsbestimmungen), steht der Säuregehalt der Peptonsalze im umgekehrten Verhältniss zur Grösse ihrer Moleculargewichte.

Durch die Dialyse wird demnach eine Trennung der hochmolecularen und schwerer diffundirbaren Propeptonsalze von den eigentlichen Peptonsalzen mit niedrigem Moleculargewicht erzielt.

Darstellung der freien Albuminpeptone aus ihren Chlorhydraten.

Die freien Peptone lassen sich aus den mit etwas Schwefelsäure versetzten, verdünnten, wässrigen Peptonsalzlösungen durch Phosphorwolframsäure abscheiden. Der aus dem Salz II erhaltene Niederschlag von phosphorwolframsaurem Pepton wurde filtrirt, mit stark verdünnter Schwefelsäure gut ausgewaschen und mit reinem Barythydrat bei gelinder Wärme zerlegt. Aus dem schwach gelblich gefärbten Filtrat vom phosphorwolframsauren Baryt entfernt man zuerst den Barythydratüberschuss durch Einleiten von Kohlensäure. Die Lösung enthält jetzt nur das Barytsalz des Albuminpeptons, aus welchem das Baryum mit verdünnter Schwefelsäure genau ausgefällt wird. Die eingeengte Peptonlösung wird unter Schütteln in einen grossen Ueberschuss von ätherhaltigem Alkohol eingetröpfelt und so die Base in Gestalt eines weissen Pulvers erhalten. Die Ausbeute war gering, da durch Phosphorwolframsäure nur ein Theil des Peptons gefällt wird und der Niederschlag nicht ganz unlöslich ist.

Pepton II.

Analyse: Gef. Procente: C 49.96, H 7.94.

Weit bessere Ausbeuten an freiem Pepton erhält man bei Benutzung der zuerst von mir bei den Glutinpeptonsalzen [2]) angewendeten Methode der Umsetzung der Salze mit Silbersulfat. Es wurden die Salze III (Hemi) und V (Hemi) auf diese Weise in die freien Basen übergeführt.

[1]) Diese Berichte 25, 1214. [2]) Diese Berichte 25, 1230.

Das Salz wurde in der 10fachen Menge heissen Wassers gelöst und feingepulvertes Silbersulfat in kleinen Antheilen unter Schütteln und Erwärmen so lange eingetragen, bis Silber in der Lösung nachweisbar ist. Das Silbersulfat setzt sich mit dem Chlorhydrat in Chlorsilber und Peptonsulfat um. Man filtrirt vom Niederschlage und entfernt aus dem Filtrat geringe Mengen gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff.

Da sich die ursprünglich schwach gelb gefärbten Lösungen der Salze während der Umsetzung mit Silbersulfat dunkel gefärbt hatten, so wurde zur Entfernung der färbenden Producte derselbe Weg eingeschlagen, welchen ich bei der Darstellung der Chlorhydrate benutzte.

Die eine Lösung (III) wurde nach dem Ausfällen des gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff und Verjagen des letzteren mit reinem Bleicarbonat auf dem Wasserbade digerirt, wobei eine beträchtliche Menge Blei in Lösung ging.

Leitet man nun in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein, so reisst das ausfallende Schwefelblei die färbenden Beimengungen mit sich nieder, so dass das Filtrat meist nur mehr schwach gelb gefärbt erscheint. Da durch die Behandlung mit Bleicarbonat auffallender Weise die an das Pepton gebundene Schwefelsäure nicht entfernt wird, so muss sie aus dem entbleiten Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser gefällt werden. Das Filtrat davon, in welchem weder Chlor, noch Schwefelsäure, noch Baryt enthalten sein darf, engt man ein und fällt das Pepton mit Alkohol und wenig Aether. Das reine Pepton wird so in weissen Flocken oder gelblichen Gerinnseln abgeschieden, welche abfiltrirt, mit Aether gewaschen und bei 100° in vacuo getrocknet werden.

Die andere Peptonsalzlösung (V) wurde direct nach der Behandlung mit Silbersulfat, ohne dass das in Lösung gegangene Silber vorher ausgefällt wurde, mit Bleicarbonat behandelt, filtrirt und das gelöste Blei mit dem Silber zugleich durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Die weitere Verarbeitung geschah in der vorstehend angegebenen Art. Die Ausbeuten sind nicht wie bei den Glutinpeptonen quantitativ, sondern betragen 70—80 pCt. der theoretischen Menge.

		Hemipepton III.	Hemipepton V.
Analyse: Gef. Procente:	Asche	1.39	0.85.
» »	C	48.91	49.27.
» »	H	7.37	7.29.
» »	N	15.32	14.72.

(Die Procentzahlen von C, H und N beziehen sich, wie in allen Analysen, auf aschefreie Substanz.)

Sowohl das mit Phosphorwolframsäure, wie auch die durch Wechselzersetzung mit Silbersulfat dargestellten Präparate zeigen die bekannten Peptonreactionen:

Fällung durch Phosphorwolframsäure, Sublimat und Gerbsäure, ferner die Biuret-Xanthoproteïn- und Millon'sche Reaction.

Werden die wässrigen Lösungen der 3 Peptone (II, III und V) mit Kochsalz gesättigt, so tritt keine Trübung ein. Eine solche oder eine geringe, flockige Ausscheidung macht sich erst auf Zusatz von etwas Essig- oder Salpetersäure bemerkbar. Ebenso verhält sich die Peptonlösung beim Sättigen mit Ammonsulfat. Es werden dadurch geringe Mengen kleiner Klümpchen abgeschieden, die Hauptmenge des Peptons bleibt in Lösung. Die freien Peptone erwiesen sich etwas weniger hygroskopisch wie ihre Salze. Sie sind schwer in Methyl-, fast unlöslich in Aethylalkohol.

Darstellung von Baryumsalzen der Albuminpeptone.

Bei der Umsetzung zwischen Peptonchlorhydrat und Silbersulfat entstehen, wie schon erwähnt, Chlorsilber und Peptonsulfat. Wird dieses mit einem Ueberschuss von Barythydrat behandelt, so wird sämmtliche Schwefelsäure gefällt, in Lösung bleibt Peptonbaryum neben freiem Barythydrat, welch letzteres durch Kohlensäure entfernt wird. Zur Darstellung der Baryumpeptonate wurden die Chlorhydrate V (Henni) und VI b gewählt. Nach vollzogener Umsetzung mit schwefelsaurem Silber wird die geringe in Lösung gegangene Menge Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat nach dem Verflüchtigen des letzteren mit reinem Aetzbaryt im Ueberschuss digerirt. In das Filtrat vom Baryumsulfat wurde zur Entfernung des überschüssigen Barythydrats Kohlensäure eingeleitet, wieder filtrirt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand erwies sich zum grössten Theil in Wasser leicht löslich. Der unlösliche Theil bestand aus kohlensaurem Baryum, welches sich erst während des Eindampfens abgeschieden hatte. Die von diesem getrennte und eingeengte Peptonbaryumlösung wurde durch viel Alkohol in weissen Flocken gefällt, welche, mit Aether ausgewaschen und bei 100° in vacuo getrocknet, eine weisse, feinpulverige, in Wasser leicht und vollkommen lösliche Masse darstellten. Die Salze sind etwas hygroskopisch und geben, wie zu erwarten war, die bekannten Peptonreactionen.

Die Ausbeuten sind sehr befriedigend. Aus je 10 g der beiden Chlorhydrate wurden 8.5, bezw. 9 g Barytsalz gewonnen.

		Peptonbaryum V.	Peptonbaryum VI, b.
Analyse:	Gef. Procente: Ba	16.05	16.43.

Auffallend ist die nahe Uebereinstimmung im Barytgehalt der beiden von verschiedenem Ausgangsmaterial stammenden Salze. Ich habe Grund, anzunehmen, dass diese Uebereinstimmung eine zufällige ist; doch werden weitere Versuche darüber hoffentlich sicheren Aufschluss geben.

Baryumpeptonat in wässriger Lösung wird durch Zink-, Kupfer- und Ferrosalze nicht gefällt.

Versetzt man nach der Gleichung:

$$\text{Pept.-Ba} + \text{FeSO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{Pept.-Fe}$$

eine Barytpeptonlösung mit einer genau äquimolecularen Menge Eisenvitriol, so erhält man eine reine Lösung von Ferropepton. Dieselbe ist bei Luftabschluss beständig; der Luft ausgesetzt, scheidet sich in ziemlich kurzer Zeit alles Eisen als Hydroxyd ab und es restirt eine Lösung von freiem Pepton.

Auf Zusatz von Silbernitrat zu einer wässrigen Baryumpeptonatlösung fällt Silberpeptonat als hellgelber, ziemlich lichtbeständiger, flockiger Niederschlag aus. Aehnliche Eigenschaften zeigt das durch Umsetzung mit Bleiacetat erhaltene Bleipeptonat.

Das Quecksilberpeptonat, aus dem Barytsalz und Sublimat dargestellt, fällt in fast weissen, amorphen Flocken aus. Es unterscheidet sich von dem durch Fällung von Peptonlösungen mit Sublimat erhaltenen Quecksilberchloriddoppelsalz, welches häufig fälschlich auch »Quecksilberpeptonat« genannt wird, durch seine chemische Zusammensetzung.

Schwefelsaures Albuminpeptonblei.

Bei Beschreibung der Darstellung freier Peptone aus ihren Salzen wurde erwähnt, dass der nach der Einwirkung des Silbersulfats dunkel gefärbten Lösung die färbenden Beimengungen durch Behandlung mit Bleicarbonat entzogen wurden. Bei dieser Behandlung nimmt das als Sulfat in der Lösung vorhandene Pepton nicht unbeträchtliche Mengen Blei auf, ohne dass jedoch hierbei, wie man erwarten durfte, die an das Pepton gebundene Schwefelsäure als unlösliches Bleisulfat abgeschieden wurde.

Es zeigte sich vielmehr, dass nach der behufs Entfernung des Farbstoffs vollzogenen Ausfällung des gelösten Bleis die Peptonlösung noch immer gebundene Schwefelsäure enthielt. Dem Pepton musste demnach die Fähigkeit zukommen, sich gleichzeitig mit Schwefelsäure und Blei zu einem wasserlöslichen Salze zu verbinden.

Zur Darstellung dieses eigenartigen Salzes wurden 15 g salzsaures Hemipepton V in heisser, wässriger Lösung mit Silbersulfat umgesetzt, vom Chlorsilber abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoff das in Lösung gegangene Silber gefällt und das Filtrat nach Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs mit Bleicarbonat digerirt. Da sich das bleihaltige Filtrat auf dem Wasserbade dunkel färbte, wurde das Blei wieder gefällt und die vom Niederschlage getrennte, jetzt hell gefärbte Lösung abermals mit kohlensaurem Blei erwärmt. Das Filtrat liess sich nun ohne merkliche Veränderung in der Farbe auf dem Wasserbade einengen. Die concentrirte Lösung wurde mit viel Alko-

hol gefällt, wobei sich die neue Verbindung in feinen weissen Flocken abschied, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Aether bei 100° in vacuo getrocknet wurden. Ich erhielt so 5 g des Salzes (Fract. I). Das alkoholische Filtrat davon wurde eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit ätherhaltigem Alkohol gefällt. Die Fällung bestand aus weissen Flocken (Fract. II). Ausbeute 2.5 g. In beiden Fractionen wurden der Blei- und Schwefelsäuregehalt ermittelt.

			Fr. I	Fr. II
Analyse:	Gef. Procente:	Pb	10.53,	1.27.
	» »	H_2SO_4	7.46,	2.81.

Im ersten Salze sind der Analyse zufolge auf 3 Moleküle Schwefelsäure 2 Atome Blei, im zweiten auf 5 Moleküle Schwefelsäure 1 Atom Blei enthalten.

Die Verbindungen sind etwas hygroskopisch und lösen sich sehr leicht schon in ganz wenig Wasser. Die Lösungen sind hell gelbbraun gefärbt; sie können gekocht werden, ohne dass eine Zersetzung eintritt.

Natronlauge bewirkt keine Fällung. Ammoniak, Soda und Natriumphosphat erzeugen schwache, flockige Niederschläge, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels fast vollständig wieder lösen.

Mit Salzsäure und Salpetersäure entsteht ein im Säureüberschuss löslicher, feinpulveriger Niederschlag. Schwefelsäure verhält sich ebenso, nur ist der entstandene Niederschlag in einem Ueberschuss der Säure nicht mehr löslich.

Darstellung von Peptonchlorhydraten durch künstliche Verdauung des Albumins mit Magensaft.

In der Mittheilung über die Peptonsalze des Glutins wurde gezeigt [1]), dass sich dieselben auch durch künstliche Verdauung mit Pepsin-Salzsäure aus Gelatine darstellen lassen. Die so erhaltenen Producte zeigten sich in heissem, absoluten Methylalkohol löslich, beim Erkalten schied sich der schwerer lösliche, säurearme Theil des Peptonsalzes ab, während die Hauptmenge auch in der Kälte gelöst blieb.

Ein ganz ähnliches Verhalten fand ich auch bei den Producten der künstlichen Verdauung des Eieralbumins. Bekanntlich wird durch Pepsinsalzsäure nur der Hemicomplex des Eiweissmoleküls relativ rasch peptonisirt, während die Antigruppe einer weitergehenden Hydrolyse widersteht. Es war daher zu erwarten, dass, wie bei Einwirkung concentrirter Salzsäure, auch durch Magensaft das Albumin zur Hälfte in alkohollösliche Hemi-Peptonsalze, zur anderen Hälfte in den Anti-

[1]) loc. cit. S. 1223.

complex enthaltende, unlösliche Producte gespalten würde. Diese Erwartung habe ich auch bestätigt gefunden.

Als Ausgangsproduct diente käufliches Eieralbumin (Ph. g. III), auf welches gereinigter, wirksamer Schweinemagensaft 5—6 Tage einwirkte.

Hr. Prof. Dr. Fleischer hatte die Güte, die Verdauungsversuche im Laboratorium des hiesigen Universitäts-Krankenhauses für mich ausführen zu lassen, wofür ich auch an dieser Stelle herzlich danke.

Versuch a. 20 g Albumin wurden während 5 Tagen der künstlichen Verdauung unterworfen. Wenn sich in einer Probe durch das Günzburg'sche Reagens keine freie Salzsäure mehr nachweisen liess, wurde die Mischung mit verdünnter Salzsäure jedesmal wieder sauer gemacht.

Gegen Ende des 5. Tages erhielt ich die Lösung zur weiteren Verarbeitung. Sie wurde von geringen Mengen nucleïnhaltiger Flocken abfiltrirt, eingeengt und wiederholt mit etwas Methylalkohol im Vacuum bei 100° erhitzt. Auf diese Weise konnten die letzten Mengen Wasser entfernt und das Präparat als spröde, gelbliche, poröse Masse erhalten werden. Die Menge desselben war, wie zu erwarten, etwas grösser als die des angewandten Albumins. In Aethylalkohol erwies sich die Substanz fast unlöslich. Sie wurde daher mit absol. Methylalkohol digerirt, vom Ungelösten abfiltrirt und die Lösung bei 100° im luftverdünnten Raum zur Trockne gebracht. Das so erhaltene

Hemipeptonsalz VII

unterschied sich im Aussehen nicht von dem vorstehend erwähnten Präparat, aus welchem es durch Methylalkohol extrahirt worden war. Es ist in diesem Lösungsmittel schon in der Kälte leicht und vollständig löslich. Die Ausbeute betrug 12 g, demnach genau die der Theorie entsprechende Menge unter der Voraussetzung, dass nur die Hälfte des Albumins peptonisirt wurde.

Analyse: Gef. Procente: Asche 2.28, HCl 10.35.

Der in Methylalkohol lösliche Antheil wurde nicht weiter untersucht.

Versuch b. 60 g Albumin wurden wie in Versuch a verdaut. Die Einwirkung dauerte 6 Tage. Die Verarbeitung führte ich in der vorstehend beschriebenen Weise durch. Es wurden, der Theorie entsprechend, 32 g

Hemipeptonchlorhydrat VIII

erhalten. Es war wie das Salz VII in Aethylalkohol fast unlöslich, leicht dagegen in kaltem Methylalkohol. (Ueber die Verarbeitung des in Methylalkohol unlöslichen Antheils s. u.).

Analyse: Gef. Procente: Asche 2.90, HCl 11.71, C 44.49, H 6.39.

Aus diesen Daten ergiebt sich die Zusammensetzung des freien Peptons abzüglich Asche und Salzsäure zu C 50.58 pCt. und H 6.89 pCt.

Die beiden Salze VII und VIII zeigen die für die Peptone charakteristischen Reactionen. Ihre wässrigen Lösungen werden durch Sättigen mit Kochsalz und Ammonsulfat nur zum Theil gefällt, enthalten also neben dem eigentlichen Peptonsalz auch Albumosensalze. Sie sind ziemlich hygroskopisch und besitzen einen säuerlich-käseartigen Geschmack. Der intensiv bittere Nachgeschmack der mittels conc. Salzsäure dargestellten Peptonsalze macht sich bei den Salzen VII und VIII nur wenig geltend. Im Uebrigen sind sie aber von ersteren nicht zu unterscheiden. Irgend nennenswerthe Beimengungen von Amidosäuren konnten durch die Curtius'sche Diazoreaction nicht nachgewiesen werden.

Dialyse des Salzes VIII.

Um ein zur Moleculargewichtsbestimmung (s. u.) geeignetes, möglichst aschearmes Präparat zu erhalten, wurde das Salz VIII der Dialyse unterworfen. Freilich war zu gewärtigen, dass neben den anorganischen Bestandtheilen auch erhebliche Mengen des säurereichen Peptons diffundiren und im Dialysator ein säurearmes Propeptonsalz zurückbleiben würde.

12 g des Salzes VIII wurden in 50 g Wasser gelöst und während 1½ Tagen in ungefähr ¾ Liter destillirtes Wasser diffundiren gelassen. Das Aussenwasser wurde einmal erneuert. Die im Dialysator verbliebene, eingeengte Lösung ergab nach dem Erhitzen mit Methylalkohol und Trocknen bei 100° im Vacuum das

Salz IX,

welches in kaltem Methylalkohol leicht und vollkommen löslich war. Es ist etwas weniger hygroskopisch wie das Ausgangsproduct. Die Ausbeute betrug 8 g.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.11, HCl 7.66, C 46.64, H 6.72.

Daraus berechnet sich der Procentgehalt an C und H im freien Pepton zu C 50.51 pCt. und H 7.05 pCt. Aus der wässrigen Lösung des Salzes schied sich beim Sättigen mit Kochsalz ein flockiger Niederschlag ab; die Hauptmenge des Salzes blieb in Lösung. Beim Sättigen mit Ammonsulfat entsteht eine reichlichere Fällung in Gestalt kleiner Klümpchen, doch zeigte das Filtrat davon noch intensive Biuretreaction.

Die in Methylalkohol unlöslichen Verdauungsproducte.

Wie aus den Versuchen a und b ersichtlich, wird nur die Hälfte des Albumins in lösliche Peptonsalze übergeführt. In der anderen unlöslichen Hälfte waren die Vorstufen der Peptone zu suchen, welche

sich aus dem gegen Pepsinsalzsäure resistenteren Anticomplex des Albumins gebildet haben mussten. Da der Aschengehalt der löslichen Peptonsalze kein sehr erheblicher war (2—3 pCt.), so mussten sich die im Albumin enthaltenen anorganischen Bestandtheile in den in Methylalkohol unlöslichen Antheilen angehäuft haben. Eine freilich mit Verlusten verbundene Reinigung durch Dialyse war daher nicht zu umgehen. 20 g des unlöslichen Rückstandes (von Versuch b stammend) wurden in 150 g Wasser gelöst und während dreier Tage dialysirt. Das Aussenwasser betrug ungefähr 1 Liter und wurde jeden folgenden Tag erneuert. Im Dialysat konnte durch Silberlösung eine reichliche Menge Chlor nachgewiesen werden.

Die im Dialysator verbliebene Lösung wurde nach Verlauf der angegebenen Zeit von geringen, flockigen Ausscheidungen durch Filtration getrennt, eingeengt und in ätherhaltigen Aethylalkohol gegossen. Es entstand ein reichlicher, flockiger Niederschlag von

salzsaurem Anti-Albuminpropepton X,

welches im Vacuum bei 100° getrocknet wurde. Ausbeute 12 g. Es ist in Aethylalkohol unlöslich, in heissem Methylalkohol nur wenig löslich und zeigt geringe Hygroskopicität.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.24, HCl 2.22, C 48.23, H 6.71, N 13.94.

Für die Zusammensetzung des freien Propeptons (s. u.) ergeben sich aus den analytischen Daten folgende Procentzahlen: C 49.32, H 6.79, N 14.26 pCt. Aus der wässrigen Lösung des Salzes werden durch Sättigen mit Kochsalz weisse Flocken abgeschieden. Sättigt man die Lösung mit Ammonsulfat, so erfolgt eine reichliche Ausscheidung in Gestalt von Klümpchen, das Filtrat zeigt aber noch eine starke Biuretreaction. Sublimat bewirkt in der Lösung nur eine Trübung.

Auffallend ist der niedrige Salzsäuregehalt. Die Moleculargewichtsbestimmung (s. u.) des Salzes, wie auch die des daraus dargestellten Propeptons (s. u.) weisen darauf hin, dass in dem Präparat kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge eines Albumosensalzes mit freien Albumosen vorliegt.

Albuminpropepton X (Anti)

wurde aus dem vorstehend beschriebenen Salz durch Umsetzung mit Silbersulfat in bekannter Weise dargestellt. Aus 6 g Salz wurden 4 g freies Propepton gewonnen. Das Präparat ist verhältnissmässig wenig hygroskopisch.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.85, C 49.25, H 7.04.
Aus Analyse des Salzes (s. o.) ber. » » 49.32, » 6.79.

Die wässrige Lösung des Propeptons wird durch Sublimat stark getrübt, ebenso beim Sättigen mit Chlornatrium. Versetzt man letztere

Lösung mit Essigsäure, so erfolgt eine weisse, flockige Ausscheidung. Ammonsulfat fällt einen Theil der Substanz in weissen Gerinnseln; das Filtrat davon zeigt aber noch deutliche Biuretreaction.

Untersuchung eines käuflichen Albuminpeptons.

Da die Anwesenheit alkohollöslicher Peptonchlorhydrate in den durch künstliche Verdauung dargestellten Albuminpeptonen des Handels nicht ausgeschlossen erschien, so wurde ein derartiges Präparat daraufhin untersucht. Dass lösliches Peptonsalz sich, wenn überhaupt, nur in geringer Menge darin finden würde, war vorauszusehen, denn die Peptone des Handels bestehen der Hauptsache nach nicht aus wirklichen Peptonen im Sinne Kühne's, sondern aus Vorstufen derselben, den Albumosen. Auch die übliche Darstellungsweise der Präparate schliesst die Anwesenheit grösserer Mengen von Peptonsalz aus, weil die mit Pepsinsalzsäure (bezw. Magensaft) dargestellten sauren Peptonlösungen mit Soda neutralisirt werden, wobei nicht nur die freie, sondern auch die an das Pepton gebundene Salzsäure zum grössten Theil in Chlornatrium übergeführt wird.

Dass auch das von mir verwendete Handelspepton in dieser Weise dargestellt worden war, ging aus der Bestimmung und Untersuchung seiner anorganischen Bestandtheile hervor. Es enthielt 8.11 pCt Asche und 5.53 pCt. Chlor. Die Asche bestand fast ausschliesslich aus Kochsalz.

Zur Prüfung auf allenfalls vorhandenes alkohollösliches Peptonsalz wurden 100 g käufliches Albuminpepton mit $^1/_2$ Liter absolutem Methylalkohol ausgekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Gelösten in gelben, amorphen Flocken wieder ab. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel abdestillirt und der Rückstand bei 100° in vacuo getrocknet. Er enthält 12.18 pCt. Asche, welche aus fast reinem Chlornatrium bestand. Um letzteres wegzuschaffen, löste ich die Masse in Wasser und unterwarf sie der Dialyse. Nach viertägiger Diffusion, während welcher das Aussenwasser mehrmals gewechselt worden war, wurde der Dialysatorinhalt filtrirt, eingeengt und die concentrirte Lösung in überschüssigen Methylalkohol gegossen, wodurch ein beträchtlicher Theil der Substanz in Flocken gefällt wurde. Das Filtrat davon brachte ich im Vacuum zur Trockne, behandelte den Rückstand nochmals mit Methylalkohol in der Kälte, welcher wieder einen Theil der Substanz ungelöst liess.

Das Gelöste wurde durch Erhitzen im luftverdünnten Raum in fester Form als gelbliche, poröse, zerreibliche und etwas hygroskopische Masse erhalten. Die Ausbeute betrug 4 g.

Analyse: Gef. Procente: Asche 3.63, Cl 1.80.

Die Asche bestand wesentlich aus Kochsalz. Der gefundene Chlorgehalt entspricht der Menge des vorhandenen Chlornatriums.

Das Präparat ist daher kein Peptonsalz, obwohl es sich in absolutem Methylalkohol schon in der Kälte vollkommen auflöst.

Die wässrige Lösung der Substanz wird durch Kochsalz in käsigen Flocken reichlich gefällt. Zusatz von Essigsäure bewirkt eine Vermehrung des Niederschlages. Ammonsulfat fällt nahezu vollständig. Die Substanz dürfte wohl in naher Beziehung stehen zu jener alkohollöslichen Albumose, welche in neuester Zeit durch die interessante Untersuchung Hugo Schrötter's [1]) bekannt wurde.

Ein alkohollösliches Peptonsalz wurde also in dem untersuchten Handelspepton nicht aufgefunden. Das negative Resultat schliesst übrigens das Vorhandensein derartiger Salze keineswegs aus, denn, da zur Trennung der in reichlicher Quantität beigemengten anorganischen Salze von den Peptonsalzen kein anderes Mittel als die Dialyse zur Verfügung steht, so konnten diese mit den anorganischen Substanzen zugleich vollständig diffundirt und damit der Beobachtung entgangen sein.

Der durch Auskochen mit Methylalkohol von darin löslichen Bestandtheilen befreite Rückstand des Handelsalbumins erwies sich, wie vorauszusehen, noch stark aschehaltig. Er wurde daher ebenfalls dialysirt.

Nach viertägiger Diffusion gelang es, die Lösung im Dialysator vollkommen chlorfrei zu bekommen. Da sie ziemlich dunkel gefärbt war, wurde sie in der schon beschriebenen Weise mit Bleicarbonat behandelt und das in nicht unerheblicher Menge gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das nunmehr gelb gefärbte und eingeengte Filtrat schied beim Eingiessen in Alkohol das

Propepton XI

in käsigen, schwach bräunlichen Flocken ab, welche durch Waschen mit Alkohol und Aether und nachfolgendes Trocknen in vacuo bei 100° vollkommen wasserfrei erhalten wurden.

Analyse: Gef. Procente: Asche 1.03, C 50.73, H 7.12, N 15.43, 15.21.

Die wässrige Lösung des Propeptons giebt beim Sättigen mit Kochsalz einen geringen Niederschlag, welcher durch Zusatz von Säuren reichlich vermehrt wird. Ammonsulfat bewirkt ebenfalls fast vollständige Fällung. Das Filtrat zeigt nur mehr schwache Biuretreaction. Das Präparat besteht demnach fast ausschliesslich aus Albumosen.

Propeptonchlorhydrat XI.

5 g des vorstehend beschriebenen Propeptons wurden mit so viel conc. Salzsäure versetzt, dass eben Lösung eintrat, wobei sich die Mischung beträchtlich erwärmte. Trägt man nun die dickflüssige Lösung in viel Aethylalkohol unter Schütteln ein, so wird das Salz

[1]) Wiener Monatsh. f. Chem. 14, 612.

in weissen, käsigen Flocken gefällt, welche abfiltrirt, mit Aether gewaschen und in vacuo getrocknet wurden. Ich erhielt so 4.8 g festes Chlorhydrat, das sich schwer in kaltem, leicht in heissem absoluten Methylalkohol löst und dann auch beim Erkalten gelöst bleibt. Durch Aether wird es daraus quantitativ wieder abgeschieden.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.73, HCl 5.85.

Der Gehalt an Salzsäure entspricht fast genau demjenigen, welchen R. Herth[1]) für das Hemialbumose-Chlorhydrat aus Fibrin fand.

Die wässrige Lösung des Salzes wird durch Sättigen mit Kochsalz oder Ammonsulfat stark gefällt.

Moleculargewichts-Bestimmungen der Peptonsalze und Peptone.

Bald nach meinen ersten Versuchen, die Moleculargewichte der Glutinpeptone und ihrer Salze mit Hülfe der Gefrier- und Siedemethode zu ermitteln[2]), sind auch von anderer Seite diese Methoden zur Moleculargewichtsbestimmung der Peptone in Anwendung gebracht worden. So fanden Ciamician und Zanetti[3]) bei käuflichen Albuminpeptonen, welche durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt wurden, Moleculargewichte von 317—344 und von 529—555. A. Sabanejew[4]) ermittelte das Moleculargewicht des durch künstliche Verdauung von Eieralbumin dargestellten und nach der Methode Kühne's gereinigten Peptons und fand es unter 400 liegend. Für die Protalbumose ergab sich durchschnittlich die Zahl 2500 und für die Deuteroalbumose die Zahl 3200. In neuester Zeit hat auch H. Schrötter die kryoskopische Methode zur Bestimmung des Moleculargewichts seiner im Witte'schen Pepton entdeckten krystallinischen, alkohollöslichen Albumose benutzt und zwischen 600—700 liegende Zahlen gefunden (loc. cit.).

Meine Moleculargewichtsbestimmungen der Glutinpeptonsalze nach der Gefriermethode in Wasser, nach der Siedemethode in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol haben ergeben, dass das Moleculargewicht mit steigendem Säuregehalt der Salze abnimmt. Ferner fand ich, dass bei Anwendung von Wasser oder Methylalkohol als Lösungsmittel eine Dissociation der Peptonsalze eintritt, ein Verhalten, welches sie mit den Salzen anderer organischer Basen theilen. Aethylalkohol bewirkt dagegen keine Dissociation. Da nun die bei Gebrauch von Wasser oder Methylalkohol gefundenen Zahlen gerade halb so gross sind wie die, welche bei Bestimmungen in äthylalkoholischer Lösung resultiren, so folgt daraus, dass in den Glutinpeptonsalzen je ein

[1]) Wiener Monatsh. f. Chem. 5, 285. [2]) loc. cit. pag. 1232.
[3]) Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1892, I. Sem. 229—331.
[4]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1893 [1], 11—23.

Molekül Pepton mit einem Molekül Salzsäure verbunden ist. Diese Folgerung wird gestützt durch die Resultate der Moleculargewichtsbestimmungen der aus ihren Salzen isolirten freien Peptone, bei denen natürlich nur Wasser als Lösungsmittel dienen konnte. Es wurden so Zahlen erhalten, welche sich nahezu mit den nach der Siedemethode in Aethylalkohol für die correspondirenden Peptonsalze ermittelten decken.

Ganz dieselben Verhältnisse fanden sich auch, wie nachstehend gezeigt wird, bei den Peptonen und Peptonsalzen des Eieralbumins.

Moleculargewichte der mit conc. Salzsäure aus Albumin dargestellten Salze.

	Gewicht des Lösungsmittels	Substanz	Depression	½ Mol.-Gew.	Ganzes Mol.-Gew.
Hemipeptonsalz IV. 19.8 pCt. HCl. a) Gefriermethode in H_2O. Const. 19.	20.0 g	I. 0.2538 g	0.19°	127	254
		II. 0.8956 g	0.585°	146	292
			Sdp.-Erhöh.		
b) Siedemethode in C_2H_5OH. Const. 12.2.	21.5 g	I. 0.2008 g	0.04°	—	262
		II. 0.7764 g	0.155°	—	261
			Depression		
Hemipeptonsalz V. 11.79 pCt. HCl. Gefriermethode in H_2O. Const. 19.	20.3 g	I. 0.6896 g	0.49°	132	264
		II. 1.4664 g	1.00°	137	274
Antipeptonsalz V. Gefriermethode in H_2O.	20.5 g	I. 0.4906 g	0.36°	126	252
		II. 0.955 g	0.70°	126	252

Molecular-Gewichte der aus den Salzen dargestellten freien Peptone:

(Gefriermethode in Wasser. Const. 19.)

	Gewicht des Lösungsmittels	Substanz	Depression	Mol.-Gew.
Hemipepton III.	20.5	I. 0.3946 g	0.18°	203
		II. 1.4158 »	0.59°	223
Hemipepton V.	20.6	I. 0.7328 »	0.285°	237
		II. 1.4354 »	0.545°	243.

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, besitzen die säurereichen Peptonsalze und die aus ihnen dargestellten freien Peptone ein ungewöhnlich niedriges Moleculargewicht, etwas niedriger noch, wie die entsprechenden Glutinderivate. Auch stimmen die für die Salze und die freien Peptone gefundenen Zahlen gut überein. Die Moleculargewichte der Peptone vermehrt um das der Salzsäure ergeben Zahlen, welche sich mit den für die Salze gefundenen nahezu decken.

Da ferner nach der Siedemethode in Alkohol gerade doppelt so hohe Zahlen wie nach der Gefriermethode gefunden wurden und erstere mit denen der freien Peptone + Salzsäure zusammenfallen, so muss

auch in den Albuminpeptonsalzen je ein Molekül Pepton mit einem Molekül Salzsäure verbunden sein.

Im Anschlusse hieran sei auch noch die Moleculargewichtsbestimmung eines Basensalzes, und zwar des Baryumpeptonats VI b angeführt:

	Gewicht des Lösungsmittels	Substanz	Depression	(½?) Mol.-Gew.
Gefriermethode in H_2O.	23.7 g	I. 0.4706 g	0.15°	251
		II. 1.0066 »	0.29°	278.

Die gefundenen Zahlen sind voraussichtlich zu verdoppeln, da in der wässrigen Lösung jedenfalls eine Dissociation des Moleküls stattgefunden haben wird. Unter dieser Voraussetzung würde sich für das freie Pepton ein Moleculargewicht von annähernd 400 ergeben.

Von den durch künstliche Verdauung erhaltenen Präparaten wurden nur solche mit möglichst niedrigem Aschengehalt zur Moleculargewichtsbestimmung verwendet. Die ziemlich aschehaltigen (2—3 pCt.) Salze VII und VIII wurden nicht berücksichtigt. In Anwendung kamen das durch Dialyse erhaltene Salz IX und das fast aschefreie Antipropeptonsalz X.

	Gewicht des Lösungsmittels	Substanz	Depress.	½ Mol.-Gew.	Mol.-Gew.
Salz IX, 7.66 pCt. HCl.					
Gefriermethode in H_2O.	23.1 g	I. 0.404 g	0.12°	276	552
		II. 0.818 »	0.23°	293	586
Salz X, 2.2 pCt. HCl.					
Gefriermethode in H_2O.	22.9 »	1.0294 g	0.08°	1060	2120
	22.4 »	I. 0.361 »	0.03°	1024	2048
		II. 0.874 »	0.07°	1053	2116.

Die Bestimmung des aus Salz X mit Silbersulfat dargestellten freien Antipropeptons X ergab folgendes Resultat:

	Gewicht des Lösungsmittels	Substanz	Depression	Mol.-Gew.
Gefriermethode in H_2O.	22.6 g	I. 0.39 g	0.04°	823
		II. 0.9236 »	0.1°	776.

In diesem Falle stehen die Resultate des Salzes X und der freien Base X untereinander in keiner Uebereinstimmung. Man darf wohl mit Recht aus obigen Ergebnissen den Schluss ziehen, dass das Salz X kein einheitliches Product in dem Sinne ist, dass es ausschliesslich aus Propeptonchlorhydrat besteht, denn sonst hätte für das freie Propepton ein Moleculargewicht von über 2000 gefunden werden müssen.

Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass in dem Präparat eine Mischung von verhältnissmässig wenig Peptonsalz von etwas höherem Säuregehalt mit viel freien Albumosen vorliegt. Jedenfalls wird man, um das mittlere Moleculargewicht dieser Mischung zu finden, die

direct abgeleiteten Zahlen (1024—1060) nicht verdoppeln dürfen. Es ist viel wahrscheinlicher, dass diese Zahlen annähernd diesen mittleren Werth direct angeben.

Dass für das freie Propepton noch niedrigere Zahlen gefunden wurden, als diesem mittleren Werth entspricht, dürfte nicht in einem Beobachtungsfehler, sondern in einer partiellen, mit Spaltung verbundenen Hydratation des Propeptons zu suchen sein, welche bei seiner Darstellung aus dem Chlorhydrat mittels Silbersulfat nicht ganz zu vermeiden ist.

Bekanntlich werden die höhermolecularen Hydratationsproducte der Proteïnstoffe nicht nur durch Säuren und Fermente, sondern auch durch Erhitzen mit Wasser und Salzlösungen, wenngleich langsam, unter Wasseraufnahme in einfachere Moleküle (Peptone) zerlegt. Bei der Umsetzung eines Pepton- oder Propeptonsalzes mit Silbersulfat wird in heisser, wässriger Lösung operirt, die nach dem Ausfällen des Silbers etwas freie Schwefelsäure enthält, und schliesslich wird die verdünnte, wässrige Peptonlösung auch eingedampft. Unter diesen Bedingungen kann leicht eine mit Spaltung verbundene, theilweise Hydrolyse stattfinden, die in dem niedriger gefundenen Moleculargewicht des freien Propeptons zum Ausdruck kommt.

Aehnliche Erscheinungen, aber in umgekehrter Reihenfolge, fand ich bei dem aus käuflichem Albuminpepton isolirten Propepton XI. und dem daraus durch Lösen in concentrirter Salzsäure dargestellten Salz XI.

Die Moleculargewichtsbestimmungen, nach der Gefriermethode in Wasser ausgeführt, ergaben folgende Zahlen:

	Gew. d. Lösungsmittels	Substanz	Depress.	½ Mol-Gew.	Mol.-Gew.
Propeton XI.	I. 20.8 g	0.532 g	0.04°	—	1215
	II. 22.7 »	0.86 »	0.06°	—	1201
Propeptonsalz XI. 5.85 pCt. HCl	22.8 »	I. 0.563 »	0.12°	392	784
		II. 1.111 »	0.22°	422	844

In diesem Falle ist aus dem höhermolecularen Propepton durch die hydrolysirende Wirkung der concentrirten Salzsäure (die Reaction macht sich durch Freiwerden von Wärme bemerkbar) ein Salz von niedrigerem Moleculargewicht entstanden.

Vergleicht man die Moleculargewichtszahlen der Salze XI. und X. mit denen der säurereichen Peptonsalze, so findet man, wie bei den Glutinpeptonsalzen (loc. cit.), mit zunehmendem Säuregehalt eine stetige Abnahme des Moleculargewichtes.

Der Grad der mit dem Namen der Peptonisation bezeichneten fortschreitenden hydrolytischen Spaltung der Proteïnstoffe kann daher von Stufe zu Stufe gemessen werden durch das in demselben Verhältnisse zunehmende

Säurebindungsvermögen der in den einzelnen Phasen entstehenden Hydratationsproducte.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Schilling, sage ich auch an dieser Stelle für die ebenso eifrige als sachkundige Unterstützung, welche er mir bei dieser Untersuchung zu Theil werden liess, meinen besten Dank.

348. W. Lossen und O. Gerlach: Ueber die Brommesaconsäure.

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wie vor einiger Zeit mitgetheilt[1]) wurde, hängt die Zersetzung der zweifach gebromten Bernsteinsäuren durch Basen wesentlich von der Quantität der letzteren ab, insofern als durch Einwirkung von 4 Aequiv. Basis auf 1 Mol. der Dibrombernsteinsäure glatt Acetylendicarbonsäure entsteht.

Diese und ähnliche Beobachtungen wurden Veranlassung zur Untersuchung verschiedener halogenirten Säuren mit der Absicht, die Abhängigkeit der Reaction von Natur und Quantität der zur Einwirkung kommenden Substanzen genau zu verfolgen.

Ueber die erhaltenen Resultate soll ausführlich an anderer Stelle berichtet werden. Im Folgenden machen wir eine kurze Mittheilung über eine Zersetzung der Citradibrombrenzweinsäure.

Die Zersetzung der Citradibrombrenzweinsäure durch Basen ist schon von Kekulé[2]), später von Friedrich[3]), einem Schüler von Joh. Wislicenus, sowie von Krusemark[4]), einem Schüler von Fittig, studirt worden. Kekulé fand, dass die Säure in Brommethacrylsäure, Kohlendioxyd und Bromwasserstoff zerfallen kann; Friedrich und Krusemark fanden übereinstimmend, dass neben dieser Reaction eine zweite verläuft, durch welche Propionaldehyd, Kohlendioxyd und Bromwasserstoff als Spaltungsproducte entstehen. Die Citradibrombrenzweinsäure kann aber eine noch einfachere Zersetzung erfahren, indem sie in Bromwasserstoff und in eine Säure $C_5H_5BrO_4$ zerfällt, welche wir aus den weiter unten angegebenen Gründen Brommesaconsäure nennen.

Darstellung und Eigenschaften der Brommesaconsäure.

Bei Beschreibung der Zersetzung der Citradibrombrenzweinsäure sagt Kekulé: »Es ist für diese Zersetzung völlig gleichgültig, ob auf

[1]) Ann. d. Chem. 272, 127.
[2]) Ann. d. Chem. 2. Suppl., 97 ff.
[3]) Ann. d. Chem. 203, 351.
[4]) Ann. d. Chem. 206, 3 ff.

ein Molekül Citrabibrombrenzweinsäure ein Aequivalent oder zwei Aequiv. Base angewandt werden, oder ob man die Base im Ueberschuss einwirken lässt.« Nach unseren Beobachtungen kann das vielleicht richtig sein, wenn man mit mehr oder minder stark verdünnten Lösungen arbeitet; es trifft aber jedenfalls nicht zu, wenn die Citradibrombrenzweinsäure durch überschüssige concentrirte Natronlauge zersetzt wird; durch diese zerfällt die Säure beinahe glatt in brommesaconsaures und bromwasserstoffsaures Salz.

Wir wenden eine Natronlauge an, welche in 1 ccm 0.25 g Aetznatron enthält, und zwar auf 1 Mol. Säure 4 Aequiv. Base. Das ist also nur $^1/_3$ mehr, als der Gleichung

$$C_5H_6Br_2O_4 + 3\,NaOH = C_5H_3BrO_4Na_2 + NaBr + 3\,H_2O$$

entspricht. Ebensoviel Natrium brachten auch Fittig und Krusemark zur Einwirkung, aber freilich in Form von Natriumcarbonat und in verdünnter Lösung.

Die Citradibrombrenzweinsäure wird in die nach den obigen Angaben berechnete Menge von Natronlauge allmählich und unter Vermeidung von Erwärmung eingetragen. Dann wird rasch erhitzt, bis die Flüssigkeit gerade kocht; darauf sofort wieder abgekühlt. Die Spaltungsproducte sind beinahe ausschliesslich Brommesaconsäure und Bromwasserstoff: eine Titration zeigte, dass wenig mehr als die Hälfte des Broms der Citradibrombrenzweinsäure ausgetreten war; der Geruch nach Propionaldehyd trat nicht merklich auf; beim Uebersättigen der erkalteten Flüssigkeit mit Schwefelsäure entwickelte dieselbe keine nennenswerthe Menge von Kohlendioxyd. Etwas Brommethacrylsäure war gleichwohl im Reactionsproducte nachzuweisen.

Man entfernt dieselbe am einfachsten, indem man die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung mit Petroläther ausschüttelt, welcher die Brommethacrylsäure leicht auflöst, die Brommesaconsäure dagegen nicht. Letztere wird durch darauf folgendes Ausschütteln mit Aether gewonnen. Aus 150 g Citradibrombrenzweinsäure wurden etwa 70 g Brommesaconsäure und 2.5 g Brommethacrylsäure erhalten.

Nach dem Abdestilliren der ätherischen Lösung blieb eine gelbe, ölige Flüssigkeit, welche im Exsiccator zu einer schwach gelblichen Masse erstarrte, in welcher sich mit dem Mikroskop kleine, feine Prismen erkennen liessen. Die Säure kann durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Da sie sehr leicht in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich ist, haben wir sie aus diesen Lösungsmitteln nicht schön krystallisirt erhalten. Aus ätherischer Lösung lässt sie sich durch Petroläther oder Chloroform ausfällen. Am besten krystallisirt erhielten wir sie, als wir sie in wenig erwärmtem Aether lösten, zu der conc. ätherischen Lösung Chloroform bis zur Trübung zusetzten und dann in hohen Cylindern verdunsten liessen. Es

schieden sich zwar keine grossen Krystalle ab, wohl aber unter dem Mikroskop gleichmässig aussehende, sternförmig gruppirte Prismen.

Analyse: Ber. für $C_5H_5BrO_4$.

Procente: C 28.7, H 2.4, Br 38.3.

Gef. » » 28.7, » 2.5, » 38.3.

Weit leichter als durch blosses Umkrystallisiren wird die Säure dadurch gereinigt, dass man sie in ihr Zinksalz überführt, dieses ausgezeichnet krystallisirende Salz umkrystallisirt und die Säure aus dem ganz reinen Salze wieder abscheidet; letzteres kann durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure versetzten Lösung mit Aether geschehen.

Die lufttrockne Säure verliert beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkte nicht an Gewicht. Sie schmilzt bei 220° und wird in höherer Temperatur in der weiter unten beschriebenen Weise zersetzt.

Brommesaconsaure Salze.

Saures Kaliumsalz, $C_5H_4BrO_4K$.

Erhalten durch Zusatz der berechneten Menge von Kaliumcarbonat zu Brommesaconsäurelösung. Sehr leicht löslich in Wasser; schiesst aus concentrirter Lösung in Prismen an. Lufttrocken verliert es bei 100° nicht an Gewicht.

Analyse: Ber. Procente: K 15.7.

Gef. » » 15.5.

Baryumsalz, $C_5H_3BrO_4Ba + 2\,H_2O$.

In Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt daraus in undeutlichen prismatischen Krystallen. Kann durch Alkohol aus wässriger Lösung gefällt werden, bei vorsichtigem Alkoholzusatz krystallisiren kleine, sternförmig gruppirte Nadeln, rasch ausgefällt ist das Salz ein krystallinisches Pulver. Das Krystallwasser entwich beim Erhitzen auf 130°.

Analyse: Ber. Procente: Ba 36.1, H_2O 9.5.

Gef. » » 35.8, » 9.5.

Calciumsalz, $C_5H_3BrO_4Ca + H_2O$.

In Wasser ebenfalls sehr leicht löslich und daraus bisher in undeutlichen Krystallen erhalten. Die kalte concentrirte Lösung scheidet beim Erhitzen krystallinisches Salz aus. Auch durch Alkohol aus wässriger Lösung fällbar. Bei 130° wasserfrei.

Analyse: Ber. Procente: Ca 15.1, H_2O 6.8.

Gef. » » 15.2, » 6.9.

Zinksalz, $C_5H_3BrO_4Zn + 8\,H_2O$.

Dieses für die Brommesaconsäure sehr charakteristische Salz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt daraus in grossen, wasserhellen, wohl ausgebildeten prismatischen Krystallen, ist deshalb,

wie schon bemerkt wurde, ein sehr gutes Mittel zur Reindarstellung der Säure. Zusatz von wenig Alkohol zu der wässrigen Lösung scheidet es in langen, schmalen Prismen aus, die ebenfalls 8 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Salz verliert über Schwefelsäure langsam Krystallwasser; letzteres entweicht bei 120—130° vollständig.

Analyse: Ber. für $C_5H_3BrO_4Zn + 8\,H_2O$.

Procente: C 14.4, H 4.6, Br 19.2, Zn 15.6, H_2O 34.6.

Gef. » » 14.1, » 4.8, » 19.3, » 15.5, » 34.4.

Analyse des wasserfreien Salzes:

Ber. Procente: C 22.1, H 1.1, Br 29.4, Zn 23.9.

Gef. » » 22.1, » 1.7, » 29.8, » 23.9.

Silbersalz $C_5H_3BrO_4Ag_2$.

Fällt durch Zusatz von Silbernitratlösung zu der Lösung des Zinksalzes als weisser flockiger Niederschlag aus. Bräunt sich etwas beim Kochen mit Wasser, krystallisirt daraus in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Ag 51.1.

» » » 51.4.

Die Mehrzahl der beschriebenen Salze ist verglichen worden mit den entsprechenden Salzen der Bromcitraconsäure; sie sind von letzteren verschieden.

Zersetzung der Brommesaconsäure durch Natronlauge.

Die Brommesaconsäure zersetzt sich weder durch Wasser, noch durch Normalnatronlauge, selbst wenn sie damit längere Zeit gekocht wird. Sie wird jedoch durch Kochen mit concentrirter Natronlauge zerlegt; nach 12 stündigem Erhitzen am Rückflusskühler war aus einer Probe alles Brom als Bromnatrium ausgetreten. Aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung konnte nur Essigsäure abdestillirt werden. Letztere entsteht, wie Friedrich gefunden und wir bestätigt haben, auch bei Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Brommethacrylsäure.

Die erhaltene Essigsäure wurde in Baryumacetat verwandelt, letzteres analysirt.

Analyse: Ber. für $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$.

Procente: Ba 50.2, H_2O 6.6.

Gef. » » 49.6, » 6.6

Reduction der Brommesaconsäure zu Brenzweinsäure.

Die Säure wurde in 10 procentiger wässriger Lösung mit soviel 1 procentigem Natriumamalgam behandelt, dass auf 1 Mol. Säure 4 At. Natrium kamen. Wasserstoffentwicklung war nicht wahrzunehmen. Die Titration einer nach 2 Stunden entnommenen Probe zeigte, dass alles Brom als Bromwasserstoff ausgetreten war. Die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung gab beim Durchschütteln mit Aether an den-

selben Brenzweinsäure ab. Der Schmelzpunkt der aus heissem Chloroform umkrystallisirten Säure lag bei 112°. 4 g Brommesaconsäure gaben 2.35 g Brenzweinsäure.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_4$.

Procente: C 45.5, H 6.1.
Gef. » » 45.7, » 6.4.

Das aus der Säure hergestellte Calcium- und Bleisalz wurde mit brenzweinsaurem Calcium und Blei verglichen; ein Unterschied wurde nicht wahrgenommen.

Ein Versuch, die Brommesaconsäure durch Anwendung von nur 2 At. Natrium auf 1 Mol. Säure zu Mesaconsäure selbst zu reduciren, gelang nicht. Es liess sich durch Titration leicht feststellen, dass nur die Hälfte des Bromgehaltes ausgetreten war. Dementsprechend erwies sich die nach dem Uebersättigen der Reactionsmischung mit Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelte Säure als ein Gemisch von Brommesaconsäure und Brenzweinsäure.

Zersetzung der Brommesaconsäure durch Erhitzen.

Wird Brommesaconsäure über ihren Schmelzpunkt hinaus vorsichtig weiter erhitzt, so zerfällt die Hauptmenge derselben in Wasser und in das bekannte Bromcitraconsäureanhydrid, welches abdestillirt werden kann. Producte einer untergeordnet verlaufenden Nebenreaction sind etwas Kohlendioxyd und etwas verkohlter Destillationsrückstand.

Das krystallinisch erstarrte Destillat zeigt die Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse des Bromcitraconsäureanhydrids. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, heissem Wasser; durch Umkrystallisiren aus heissem Schwefelkohlenstoff oder viel heissem Petroläther wird es in den von Krusemark [1]) beschriebenen, bei 99° schmelzenden, glänzenden Blättern erhalten.

Analyse: Ber. für $C_5H_3BrO_3$.

Procente: C 31.4, H 1.6, Br 41.9.
Gef. » 31.5, » 1.9, » 41.8.

Ein aus der Verbindung erhaltenes Baryumsalz glich völlig dem auf bekanntem Wege bereiteten bromcitraconsauren Baryum.

Namentlich dieser letzte Versuch ist in unseren Augen der Beweis dafür, dass die von uns erhaltene Säure Brommesaconsäure oder, was dasselbe sagt, Brommethylfumarsäure ist. Durch unsere Beobachtungen erfährt die besonders durch die wichtigen Arbeiten von Kekulé und Fittig bereits zur Genüge bekannte Analogie zwischen den zweifach gebromten Bernsteinsäuren und der Citra- und Mesa-

[1]) Ann. d. Chem. 206, 17.

dibrombrenzweinsäure eine neue Bestätigung, die sich am einfachsten aus folgender Gegenüberstellung ergiebt:

Dibrombernsteinsäure.	Isodibrombernsteinsäure.
Kann zerfallen in:	Kann zerfallen in:
Bromwasserstoff und Brommaleïnsäure;	Bromwasserstoff und Bromfumarsäure, welche beim Erhitzen in Brommaleïnsäureanhydrid und Wasser zerfällt[1];
oder in:	oder in:
Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Acetaldehyd[2]).	Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Acetaldehyd[2]).
Mesadibrombrenzweinsäure.	**Citradibrombrenzweinsäure.**
Kann zerfallen in:	Kann zerfallen in:
Bromwasserstoff und Bromcitraconsäure;	Bromwasserstoff und Brommesaconsäure, welche beim Erhitzen in Bromcitraconsäureanhydrid und Wasser zerfällt;
oder in:	oder in:
Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Propionaldehyd;	Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Propionaldehyd;
oder in:	oder in:
Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Brommethacrylsäure.	Bromwasserstoff, Kohlendioxyd, Brom- u. Isobrommethacrylsäure.

Ob auch eine der zuletzt erwähnten Zersetzung der Dibrombrenzweinsäuren entsprechende Zersetzung der Dibrombernsteinsäuren eintreten kann, wird sich wohl bei der im hiesigen Laboratorium fortgesetzten Untersuchung der zweifach gebromten Bernsteinsäuren herausstellen.

Königsberg, 2. Juli 1894.

[1]) Fittig und Petri, Ann. d. Chem. 195, 66.
[2]) Lossen, Ann. d. Chem. 272, 136 Anm.

349. A. Hantzsch: Ueber stereoisomere Diazoamidoverbindungen.

(Eingegangen am 6. Juli.)

Diazoverbindungen existiren nach meinen kürzlich publicirten Untersuchungen in zwei Stereoisomeren, nämlich entsprechend den Configurationen als

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N \\ \| \\ X.N \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5.N \\ \| \\ N.X \end{array}$$

Syndiazoverbindungen Antidiazoverbindungen.

Diese Stereoisomerie zeigt sich, wie in der erwähnten Abhandlung bereits angedeutet, auch bei den Diazoamidoverbindungen, z. B. beim Diazoamidobenzol, $C_6H_5.N_2.NHC_6H_5$.

In Folge dieser Erscheinung wird man bei Diazoamidokörpern, wenn sie etwas complicirter zusammengesetzt sind, mit der gewöhnlichen Bezeichnungsweise nicht mehr überall auskommen, deren Unzweckmässigkeit ja ohnehin allgemein empfunden wird. Ich werde die »Diazoamidoverbindungen« daher, wenn nöthig, auch als Benzoldiazoamide (Anilide u. s. w.) unterscheiden.

Die stereoisomeren Diazoamidobenzole = Benzoldiazoanilide sind danach

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N \\ \| \\ C_6H_5NH.N \end{array}$$

Syndiazoamidobenzol oder Benzolsyndiazoanilid

und

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N \\ \| \\ N.NHC_6H_5 \end{array}$$

Antidiazoamidobenzol oder Benzolantidiazoanilid.

Die längst bekannten, gewöhnlichen Diazoamidoverbindungen gehören der Antireihe zu; sie stehen im Gegensatz zu den gewöhnlichen Diazobenzolsalzen, welche in der Synconfiguration bestehen.

Sie repräsentiren danach, mit anderen Worten, den stabileren Gleichgewichtszustand und sind an die Seite zu stellen den bisher sogen. »Isodiazoverbindungen«; d. i. dem Antidiazobenzolkalium, dem freien Antidiazonaphtalin, dem Paranitroantidiazobenzolhydrat (bisherigen Paranitrophenylnitrosamin) und den gelben, stabilen Alkalisalzen der Benzoldiazosulfonsäure[1]).

[1]) Durch die Freundlichkeit des Hrn. E. Fischer bin ich auf eine in meiner Arbeit über stereoisomere Salze der Benzoldiazosulfonsäure (diese Berichte 27, 1726) enthaltene Ungenauigkeit aufmerksam gemacht worden. Das gelbe, stabile Kaliumsalz dieser Säure, welches übrigens exsiccatortrocken wasserfrei ist, darf nicht als »Strecker'sches Salz« bezeichnet werden. Strecker hat nur das farblose hydrazinsulfonsaure Salz beschrieben, E. Fischer dagegen zuerst das gelbe Diazosalz dargestellt und analysirt. (Ann. d. Chem. 190, 71.)

Analog dieser Reihe

$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.OK$ $C_{10}H_7.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.OH$ $C_6H_4NO_2.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.OH$ $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.SO_3K$ u. s. w.

verhalten sich also die bisher bekannten Diazoamidoverbindungen:

$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.NHC_6H_5$ $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.N(CH_3)_2$ $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.NC_5H_{11}$ u. s. w.,

Sie kuppeln direct ebenso wenig, als die in der oberen Spalte angeführten Diazoverbindungen; wenn sie mit alkalischen Phenolen Farbstoffe zu bilden scheinen, so geschieht dies höchstens in saurer Lösung, also unter Bedingungen, unter welchen die säurestabile Synconfiguration durch Umdrehung hergestellt worden sein könnte. Sie zersetzen sich ferner bekanntlich nicht, wie dies für die gewöhnlichen Diazosalze in höchstem Grade charakteristisch ist, intramolecular unter Abstossung der beiden Diazostickstoffe als molecularen Stickstoff.

Die neu entdeckten stereoisomeren Diazoamidoverbindungen gehören der Synreihe zu und kommen damit an die Seite der gewöhnlichen Diazosalze, des eigentlichen Diazobenzolkaliums und der labilen Salze der Benzoldiazosulfonsäure. Diesen Verbindungen

$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.Cl$ $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.KO$ $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.SO_3K$ u. s. w.

entsprechen also die Diazoamidoverbindungen

$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.C_6H_5NH$ $CH_3.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.C_7H_7NH$ $BrC_6H_4NH.\overset{\cdot\cdot}{N}.\overset{\cdot\cdot}{N}.BrC_6H_4NH$ u. s. w.

Alle diese analog configurirten Körper geben direct, z. B. mit alkalischem β-Naphtol, Azofarbstoffe; sie zerfallen sehr leicht unter Ausstossung des Diazostickstoffs, meist schon bei sehr gelinder Wärme. Sie sind endlich labiler und gegenüber den harmlosen, erst über dem Schmelzpunkt schwach verpuffenden Antidiazoamidoverbindungen sämmtlich mehr oder minder explosiv. Sie zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern einen Verpuffungspunkt. Am beständigsten ist hierin die Toluolverbindung, welche erst beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure explosionsartig zersetzt wird. Das Benzolsyndiazoanilid verpufft bisweilen sehr heftig im Sonnenlicht und das vorläufig nur in kleiner Menge dargestellte *p*-Bromderivat detonirt in trocknem Zustande, ähnlich dem Knallquecksilber, unter scharfem Knall schon beim gelinden Reiben.

Als »labilere« Formen können die Syndiazoamidoverbindungen in die stabileren Antiverbindungen übergeführt werden; doch werde auf die näheren Umstände erst weiter unten eingegangen.

Die hier mitgetheilten Thatsachen enthalten insofern bereits eine Widerlegung der Möglichkeit, die Isomerie der Diazoamidobenzole auf Structurverschiedenheit gemäss den Formeln

$$C_6H_5 . N : N . NH\,C_6H_5 \text{ und } C_6H_5 . N - N . C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH$$

zurückzuführen, als eben das gesammte Verhalten und die gegenseitigen Beziehungen der beiden Isomeren durch die obigen Configurationsformeln völlig befriedigend ausgedrückt werden.

Umgekehrt würden die soeben aufgestellten Structurformeln erstens alle diese Beziehungen unerklärt lassen, zweitens aber auch die Analogie der beiden Reihen der Diazoamidoverbindungen mit den beiden Reihen der übrigen Diazokörper (z. B. den beiden Salzreihen der Benzoldiazosulfonsäure) völlig verdunkeln.

Endlich würde die zweite der obigen Structurformeln einem bei echten Diazoverbindungen noch nie beobachteten Typus entsprechen. Die danach anzunehmende Gruppe $C_6H_5 . N - N$ wäre der Gruppe
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH$$
$- N$ vergleichbar, welche den eigentlichen »Isodiazokörpern« zu-
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$
kommen müsste, bisher aber eben noch bei keiner eigentlichen Diazoverbindung nachgewiesen worden ist.

Direct gegen die Structurverschiedenheit spricht endlich der Umstand, dass Diazoamidoverbindungen bekannt sind, welche wegen ihrer Entstehung nur auf die erste Structurformel bezogen werden können, z. B. das Benzoldiazopiperidid, $C_6H_5 . N_2 . N(C_5H_{11})$, dass diese aber gleich den gewöhnlichen Diazoamidoverbindungen die Eigenschaften der Antireihe besitzen.

Damit würden die neuen Isomeren der zweiten Structurformel entsprechen, also gar nicht »echte« Diazoverbindungen sein, während sie gerade umgekehrt die echten »Diazo«-Eigenschaften der Diazobenzolsalze in viel höherem Grade besitzen, als die Isomeren der anderen Reihe.

Obgleich diese Ueberlegungen meines Erachtens bereits genügen, um die zweite Structurformel und damit die Structurverschiedenheit der beiden Isomeren auszuschliessen, so sind doch noch Untersuchungen im Gange, die Möglichkeit derartiger Structurformeln a priori zu beseitigen; es würde dies gelingen, wenn Diazoamidoverbindungen von der Formel $C_6H_5 . N : N . NR_1R_2$, also solche ohne ein bewegliches Wasserstoffatom, in zwei verschiedenen Formen nachgewiesen werden könnten.

Die Entstehung der Benzolsyndiazoanilide ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerth.

Das neue Diazoamidobenzol wurde, gewissermaassen zufällig oder gegen die Erwartung, bei meinen Bemühungen erhalten, structuridentische Diazoäther von der Formel $C_6H_5 . N : N . OCH_3$ zu isoliren[1]). Speciell sollten solche der Synreihe aus gewöhnlichen Diazobenzolsalzen hergestellt und mit denen der Antireihe verglichen werden, von welch' letzteren bisher allerdings auch nur ein einziger Repräsentant in Gestalt des von Pechmann aus Nitroantidiazobenzolsilber und Jodmethyl erhaltenen Aethers bekannt ist.

Nachdem vorläufige Versuche, Kalium- und vor Allem Silbersalze der Syndiazobenzole mit Jodmethyl in Sauerstoffäther überzuführen, an der grossen Zersetzlichkeit der Producte gescheitert waren, wurde die Ausführbarkeit der Reaction

$$C_6H_5 . N : N . Cl + NaOCH_3 = C_6H_5 . N : N . OCH_3 + NaCl$$

geprüft.

Trocknes Diazobenzol- bezw. Diazotoluolchlorid wurde nach der schönen Methode von Knoevenagel bereitet, wobei nur betont werde, dass das hierzu erforderliche reine Amylnitrit aus dem käuflichen, fast stets unreinen Präparate durch Auffangen der gegen 100° siedenden Antheile zu isoliren ist — widrigenfalls die Diazotirung missglückt. Das getrocknete Diazobenzolchlorid, dessen Reinheit analytisch festgestellt wurde (ber. Procente: Cl 25.3, gef. 25.2), wurde in absolut methylalkoholischer Lösung im Kältegemisch mit der berechneten Menge einer Lösung von Natrium in Holzgeist sehr vorsichtig und unter fortwährendem Schütteln versetzt. Hierbei trat schon vor dem Zusatz der ganzen Alkoholatlösung ohne irgendwie erhebliche Stickstoffentwicklung ein gelblicher Niederschlag auf, der mit Eiswasser versetzt und rasch ausgewaschen wurde. Dieses Product wurde anfangs für den erwarteten Diazobenzolmethyläther gehalten, um so mehr, als die Stickstoffbestimmungen für diese Formel sehr gut stimmten (ber. Procente: N 20.6, gef. 20.8). Allein die vollständige Analyse erwies die sauerstofffreie Formel $C_{12}H_{11}N_3$, und damit die Isomerie der neuen Substanz mit dem bekannten Diazoamidobenzol.

Die Entstehung einer solchen Verbindung unter den obwaltenden Bedingungen war freilich völlig unerwartet und ist auch jetzt noch nicht aufgeklärt. Zu ihrer Bildung bedarf es zweier Moleküle Diazobenzolchlorid, $C_6H_5N_2Cl$, aber nur dreier Atome Stickstoff; es muss also das vierte Stickstoffatom ausgeschaltet werden; aber in welcher

[1]) Die Versuche über Diazoäther sollen, da inzwischen die Stereoisomerie der Diazoverbindungen auch ohne derartige Aether hat nachgewiesen werden können, mit Rücksicht auf ähnliche Versuche Bamberger's u. A. nicht weiter fortgesetzt werden.

Form dies geschieht, hat noch nicht ermittelt werden können. Diese Versuche wurden vorläufig um so mehr zurückgestellt, als es sich ja in erster Linie darum handeln musste, eine durchsichtigere Bildungsweise des neuen Benzoldiazoanilids aufzufinden.

Zunächst wurde festgestellt, dass der Methylalkohol unwesentlich ist, und dass das Natriummethylat durch Natriumcarbonat ersetzt werden kann. Das neue Diazoanilid entsteht auch, wenn man eine eiskalte, aus trocknem und reinem Diazochlorid bereitete concentrirte wässrige Lösung — die auf übliche Weise hergestellten Diazolösungen eignen sich hierzu schon wegen ihrer Verdünnung nicht — in eine völlig gesättigte, noch feste Krystallsoda enthaltende Natriumcarbonatlösung unter fortwährendem Rühren einträgt und dafür sorgt, dass stets ein Ueberschuss des Carbonats bestehen bleibt.

Sodann wurde versucht, aus denselben Componenten, welche das bekannte Diazoamidobenzol erzeugen, d. i. aus Diazobenzolchlorid und Anilin, unter veränderten Reactionsbedingungen das neue Stereoisomere herzustellen; es wurden also gleichmoleculare Lösungen von reinem Diazobenzolchlorid und salzsaurem Anilin vermischt und unter starker Kühlung in einen grossen Ueberschuss von Soda eingetragen. Der so fast quantitativ entstandene gelbliche Niederschlag von Diazoamidobenzol ist zwar sehr reich an dem neuen Syn-Isomeren, enthielt jedoch stets nicht unbeträchtliche, anscheinend wechselnde Mengen des Antiderivats; beim Behandeln mit eiskaltem Alkohol wurde letzteres gelöst und als solches identificirt, während das in Alkohol viel schwerer lösliche Synderivat hierbei grösstentheils zurückblieb. Auch lag der Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt der direct entstandenen Fällung stets zwischen dem der beiden Isomeren, wenn schon immer viel näher an dem des niedriger schmelzenden Benzolsyndiazoanilids.

Durch diese Beobachtungen wurde eine Modification des Verfahrens nahe gelegt. Vielleicht würde das neue labile Isomere ausschliesslich entstehen, wenn das Anilinchlorhydrat und das Diazochlorid, welche bei der Hygroskopicität des letzteren doch nie genau gleichmolecular abgewogen werden können, in wirklich gleichmolecularer Mischung mit Natriumcarbonat behandelt werden könnten. Eine solche Mischung entsteht nun durch Zerlegen des bekannten Diazoamidobenzols mit trocknem Salzsäuregas:

$$C_6H_5 . N_2 . NHC_6H_5 + 2HCl = C_6H_5 . N_2 . Cl + C_6H_5NH_3Cl.$$

Dieses aus absolut ätherischer Lösung gefällte Salzgemisch verhält sich in der That der Erwartung gemäss: Wird es im Kältegemisch in Wasser gelöst und in concentrirtes, festes Salz enthaltende Sodalösung eingetragen, so entsteht reines Benzolsyndiazoanilid vom Zersetzungspunkt 75°.

Diese Reaction ist auch deshalb bemerkenswerth, weil sie eine, allerdings indirecte, Umwandlung des Antidiazoanilids in Syndiazoanilid bedeutet.

Benzolsyndiazoanilid, $\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ C_6H_5HN . \ddot{N} \end{matrix}$,

bildet ein lichtgelbes Pulver von mikrokrystallinischer Beschaffenheit, ist in Wasser garnicht, in Alkohol schwer, in Aether ziemlich, in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich; aus der Alkohol- und Acetonlösung wird es durch Wasser in kaum gefärbtem Zustande gefällt, während das gewöhnliche Benzolantidiazoanilid nicht nur in fester Form bekanntlich deutlich gelb gefärbt ist, sondern auch aus seiner Lösung durch Wasser gelblich niedergeschlagen wird. Das Syndiazoanilid verschmiert, namentlich in unreinem Zustande, in Lösung sehr leicht unter Entwicklung von Stickstoff, so dass es durch Umkrystallisiren nicht mit Vortheil gereinigt werden kann, vielmehr alle Sorgfalt darauf zu verwenden ist, aus reinen Ausgangsmaterialien direct das reine Präparat zu erhalten.

Beim tagelangen Aufbewahren auch der möglichst reinen Substanz im Exsiccator färbt sie sich erst oberflächlich graubraun und wird schliesslich, obgleich sehr langsam, in eine zähe Masse verwandelt.

Schon beim Erwärmen auf 25—30° entwickelt sie in alkoholischer oder benzolischer Lösung Stickstoff, welche Zersetzung, wenn man nicht kühlt, durch die hierbei frei werdende Wärme sehr lebhaft wird. Die so gebildeten Zersetzungsproducte werden genauer untersucht. Benzolsyndiazoanilid *verpufft beim Eintragen in concentrirte* Schwefelsäure und beim Erwärmen in trocknem Zustande bei 75° unter lebhafter Feuererscheinung. Dass es im Sonnenlicht bisweilen explosionsartig zerfällt, wurde bereits oben erwähnt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}N_3$.

Procente: C 73.1, H 5.6, N 21.3.

Gef. » 72.7, » 6.0, » 20.8.

p-Toluolsyndiazotoluid, $\begin{matrix} C_7H_7 . N \\ C_7H_7HN . \ddot{N} \end{matrix}$,

wird am besten aus *p*-Diazotoluolchlorid und Natriummethylat oder concentrirter Sodalösung erhalten; durch Spaltung des gewöhnlichen Diazoamidotoluols mit trockner Salzsäure und Rückbildung desselben durch Sodalösung wurde hier — im Gegensatz zur Benzolverbindung — bisher stets ein Gemisch der beiden Stereoisomeren erhalten. Syndiazoamidotoluol ist äusserlich dem Benzolderivat überaus ähnlich, nur, wie die meisten Diazotoluolverbindungen, beständiger als die analogen Diazobenzolverbindungen. Es explodirt zwar auch bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, aber beim Erhitzen für sich erst bei 78° und ist bisher noch nie im Sonnenlichte spontan zerfallen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$.

Procente: N 18.7.

Gef. » » 19.5.

p-Brombenzolsyndiazo-Bromanilid, $\begin{matrix} BrC_6H_4 . N \\ BrC_6H_4NH . N \end{matrix}$

wurde bisher nur in kleiner Menge erhalten und erst flüchtig untersucht. Es bildet sich bereits, wenn man eine auf gewöhnliche Weise diazotirte Lösung von *p*-Bromanilin in der Kälte in überschüssige concentrirte Sodalösung, allfällig unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, einträgt. Alsbald fällt ein lichtgelbes Pulver nieder, welches die allgemeinen Eigenschaften der oben erwähnten Verbindungen besitzt. Freilich explodirt es in trocknem Zustande fast regelmässig beim leichten Druck, so dass von seiner Analyse vorläufig abgesehen wurde.

Als echte Diazoamidoverbindungen erweisen sich die neuen Isomeren dadurch, dass sie in absolut ätherischer Lösung genau wie die gewöhnlichen Diazoamidoverbindungen in Salze der Diazokörper und Salze der aromatischen Amine gespalten werden; das Diazobenzolchlorid wurde durch seine charakteristischen Reactionen, das Anilin nach Zerstörung der Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser übergetrieben und identificirt.

Die Farbstoffbildungsfähigkeit der neuen Isomeren, das Charakteristicum ihrer Zugehörigkeit zur Synreihe, tritt am deutlichsten zu Tage, wenn man dieselben mit Alkohol oder Aceton übergiesst und mit einer möglichst wenig freies Natron enthaltenden alkalischen Lösung von *β*-Naphtol übergiesst. Alsdann tritt die Färbung rasch ein, wird in einigen Secunden sehr intensiv und bleibt alsdann auch beim Zusatz von Wasser oder etwas Alkali bestehen. Die gewöhnlichen Antidiazoamidoverbindungen geben unter gleichen Bedingungen keine Spur von Farbstoff; die Lösung schlägt durch Wasser nur das unveränderte gelbliche Diazoamidoderivat nieder.

Umwandlung der Syndiazoamidoverbindungen in Antidiazoamidoverbindungen.

Die neuen Isomeren sind bereits an sich im freien Zustande labil gegenüber den bekannten stabilen Formen. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass überhaupt die Anticonfiguration in alkalischer Lösung begünstigter ist als die Synconfiguration. Dem entsprechen zunächst die Bedingungen, unter welchen die neuen labilen Isomeren überhaupt nur erhalten werden können. In saurer Lösung können sie natürlich deshalb nicht entstehen, weil in ihr Diazoamidokörper überhaupt nicht gebildet, sondern umgekehrt gespalten werden; sie entstehen aber eben wenigstens dann, wenn man die Flüssigkeit möglichst

neutral und wenigstens frei von überschüssigem Alkali hält, d. i. wenn man Alkalicarbonate anwendet.

Sodann entspricht den obigen Ueberlegungen die Thatsache, dass Syndiazoamidoverbindungen durch Berührung mit alkalischen Substanzen in Antidiazoverbindungen übergehen.

Löst man Benzolsyndiazoanilid in alkoholischem Ammoniak in der Kälte unter Umschütteln, so erhält man beim Verdunsten nach einiger Zeit neben sehr geringen Mengen von Harz eine gelbe Krystallmasse; dieselbe erweist sich nach Umkrystallisiren aus Ligroïn durch das Aussehen, den Schmelzpunkt 96° und Unfähigkeit, Farbstoffe zu liefern als Benzolantidiazoanilid, d. i. gewöhnliches Diazoamidobenzol.

Mit wässrig-alkoholischem Natron, bezw. Natriumäthylat vollzieht sich diese Umlagerung zwar rascher, aber anscheinend unter erheblich stärkerer Verharzung. Durch die Umdrehung der Synform in die Antiform erklärt es sich auch, dass die Kupplungsfähigkeit des labilen Diazoamidobenzols mit β-Naphtol dann aufgehoben wird, wenn viel freies Alkali im Ueberschuss zugegen ist, bezw. vor der Phenollösung hinzugefügt wird.

Die Toluolverbindung der Synreihe ist noch geneigter, unter denselben Bedingungen wie die Benzolverbindung, sich umzulagern; es ist also

$$\begin{matrix} C_7H_7 . N \\ C_7H_7NH . \ddot{N} \end{matrix} \text{ noch labiler als } \begin{matrix} C_6H_5 . N \\ C_6H_5NH . \ddot{N} \end{matrix},$$

was wohl, in Uebereinstimmung mit anderen ähnlichen Beobachtungen, auf den Eintritt des Methyls in die beiden Benzolreste zurückzuführen ist. Diese Thatsache zeigt sich auch darin, dass unter den oben erwähnten Bedingungen in der Toluolreihe viel leichter ein Gemisch der beiden Stereoisomeren erhalten wird, als in der Benzolreihe.

Der Antireihe gehören nicht nur die bisher einzig bekannten aromatischen Diazoamidoverbindungen zu, sondern auch die gemischten Diazoamidoverbindungen, wie das Benzoldiazodimethylamid $C_6H_5 . N : N . N(CH_3)_2$ und die von Wallach[1]) genauer untersuchten Benzoldiazopiperidide, z. B. $C_6H_5 . N : N . N . C_5H_{11}$. Denn diese Verbindungen kuppeln, wie ich mich bei den Piperidinderivaten überzeugt habe, unter den oben präcisirten Umständen mit alkalischen Phenolen ebenso wenig, wie die gewöhnlichen aromatischen Vertreter dieser Körperklasse. Wenn die Farbstoffbildung, was bereits Wallach für das Piperidid der Diazobenzolsulfonsäure nachwies, und was ich an ähnlichen Verbindungen bestätigen konnte, in saurer Lösung, und bisweilen schon durch Eisessig oder Essigsäure eintritt, so bedeutet dies stereochemisch ein Zurückdrehen der alkalistabileren Anticonfiguration in die säurestabilere Synconfiguration,

[1]) Ann. d. Chem. 235, 233.

wobei es natürlich nicht ausgeschlossen ist, dass entweder gleichzeitig mit dieser Umdrehung oder wohl eher nach derselben die Diazoamidoverbindung in das Salz der Diazoverbindung und des Amins gespalten werden könnte. Ebenso ist es zu deuten, dass der von mir nach Pechmann bereitete Nitrobenzolantidiazomethyläther an sich nicht kuppelt, wohl aber in Eisessiglösung mit alkalischem β-Naphtol einen intensiven feurigen Farbstoff erzeugt.

Genauere Betrachtungen über die Farbstoffbildung vom stereochemischen Gesichtspunkte aus sollen erst nach eingehenderem Studium dieses Vorganges aufgestellt werden.

Auch noch eine andere, ebenso bekannte als bisher structurchemisch nicht befriedigend erklärte Erscheinung dürfte ihrer Erklärung näher gerückt sein: die Tautomerie der Diazoamidoverbindungen, also beispielsweise speciell der Umstand, dass das aus Diazobenzol und Toluidin hergestellte Benzoldiazotoluid, $C_6H_5 . N_2 . NH C_7H_7$, sich chemisch völlig gleich verhält wie das aus Diazotoluol und Anilin hergestellte Toluoldiazoanilid, $C_7H_7 . N_2 . NH C_6H_5$. Diese gewöhnlichen Diazoamidoverbindungen gehören der Antireihe an; sie sind somit vergleichbar den früher als »Isodiazobenzole« bezeichneten und für Nitrosamine gehaltenen Antidiazobenzolhydraten. Letztere reagiren nun scheinbar bisweilen in der tautomeren Nebenform der Nitrosamine:

$$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{N} \qquad \rightarrow \qquad C_6H_5 . \underset{\cdot}{N}H$$
$$\underset{\cdot\cdot}{N} . OH \qquad\qquad \underset{\cdot}{N} : O$$

Genau so würde vom gewöhnlichen Antidiazoamidobenzol eine nach dem Nitrosamintypus gebaute Nebenform denkbar sein:

$$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{N} \qquad \rightarrow \qquad C_6H_5 . \underset{\cdot}{N}H$$
$$\underset{\cdot\cdot}{N} . NHC_6H_5 \qquad\qquad \underset{\cdot}{N} : NC_6H_5$$

Diese ist zwar in diesem Falle mit der ersteren structurell identisch, nicht aber für das Benzolantidiazotoluidid. Die tautomere Nebenform des Benzolantidiazotoluidids ist ein Toluoldiazoanilid:

$$C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{N} \qquad \rightarrow \qquad C_6H_5 . \underset{\cdot}{N}H$$
$$\underset{\cdot\cdot}{N} . NHC_7H_7 \qquad\qquad \underset{\cdot}{N} : NC_7H_7$$

Ebenso wird, wie nicht ausgeführt zu werden braucht, die tautomere Nebenform des Toluoldiazoanilids zum Benzoldiazotoluidid. Auch hier scheint die Stereochemie zur Klärung dieser anscheinend ziemlich verwickelten Verhältnisse berufen zu sein.

Hrn. Dr. Hans Wislicenus habe ich für seine Unterstützung bei den Vorversuchen zu dieser Arbeit auch hiermit aufs Wärmste zu danken. Das eingehendere Studium der in derselben mitgetheilten Erscheinungen ist das Verdienst des Hrn. Fred. H. Perkin, mit welchem ich die Untersuchung auch fortsetzen werde.

Berichtigung. In meiner Arbeit über Stereoisomerie der Diazoverbindungen hat sich ein unliebsames Versehen eingeschlichen; es heisst auf S. 1722 »dass die Antidiazoreihe die säurestabilen, die Syndiazoreihe die alkalistabilen Formen umfasst«. Dies ist, wie übrigens sonst überall ausgesprochen und nur hier leider verwechselt worden ist, dahin zu verbessern »dass die Antidiazoreihe die alkalistabilen, die Syndiazoreihe die säurestabilen Formen umfasst«.

Würzburg, im Juli 1894.

350. C. Paal und O. Commerell: Ueber das Thiocumazon und seine Umwandlung in Thiochinazoline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

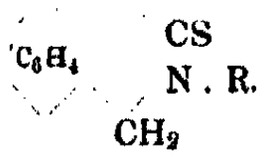
(Eingegangen am 9. Juli.)

Wird *o*-Amidobenzylalkohol mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung erhitzt, so bildet sich, wie vor einiger Zeit der eine von uns und E. Laudenheimer gezeigt haben[1]), eine gut krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung C_8H_7NSO, welcher wir auf Grund ihrer Entstehungsweise, die analog derjenigen des Thiocarbamidophenols[2]), $C_6H_4\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}CS$, aus *o*-Amidophenol und Schwefelkohlenstoff verläuft, folgende Constitutionsformel $C_6H_4\begin{matrix}NH\\\diagup\\CS\\O\\\diagdown\\CH_2\end{matrix}$ bezw. die tautomere $C_6H_4\begin{matrix}N\\\diagup\\C.SH\\O\\\diagdown\\CH_2\end{matrix}$ zugeschrieben haben. Wir bezeichneten diese Substanz wegen ihren nahen Beziehungen zu den Widman'schen Cumazonsäuren[3]) als Thiocumazon. Das nachfolgend zu beschreibende Verhalten derselben gegen primäre Amine lieferte eine willkommene Bestätigung für die Richtigkeit der von uns aufgestellten Constitutionsformel.

Lässt man auf das Thiocumazon primäre aromatische Basen einwirken, so entstehen gut krystallisirende, schwefelhaltige Substanzen, welche an Stelle des im Thiocumazon vorhandenen Sauerstoffs Stickstoff

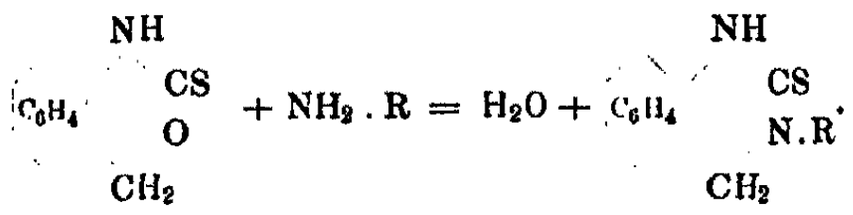
[1]) Diese Berichte 25, 2978. [2]) Dünner, diese Berichte 9, 465.
[3]) Diese Berichte 16, 2576.

enthalten. Diese Körper erwiesen sich identisch mit den vor einiger Zeit von M. Busch[1]) aus *o*-amidobenzylirten aromatischen Aminen dargestellten Tetrahydrothiochinazolinen von der allgemeinen

Formel 

Dass in letzteren wirkliche Chinazolinderivate vorliegen, hat M. Busch dadurch sicher nachgewiesen, dass es ihm gelang, sie durch Reduction in schwefelfreie Tetrahydrochinazoline überzuführen, die mit den von Busch und dem einen von uns auf synthetischem Wege dargestellten[2]) identificirt werden konnten.

Die Einwirkung primärer Basen auf das Thiocumazon kann demnach durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Wir haben Anilin und *o*- und *p*-Toluidin auf Thiocumazon einwirken lassen und so das Phenyl- bezw. das *o*- und *p*-Tolyltetrahydrothiochinazolin erhalten. Davon wurden das Phenyl- und *p*-Tolylderivat schon von Busch beschrieben (loc. cit.) Die *o*-Tolylverbindung ist inzwischen im hiesigen Laboratorium von Dr. F. Francis auf Veranlassung Busch's dargestellt worden (Privatmittheilung), so dass wir in der Lage waren, unsere Verbindungen mit den nach der Busch'schen Methode dargestellten direct zu vergleichen und die Identität festzustellen.

Thiocumazon.

Darstellung und Eigenschaften desselben sind schon beschrieben worden (loc. cit.). Die Verbindung wurde nach dem Abdestilliren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs und Alkohols im Wasserdampfstrom durch wiederholtes Umkrystallisiren isolirt. Dieses Verfahren war aber ziemlich verlustreich. Vortheilhafter erweist es sich, wie wir nachträglich gefunden haben, den nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs erhaltenen Rückstand in Alkohol zu lösen und alkoholisches Kali im Ueberschuss zuzugeben. Das schwer lösliche Kaliumsalz des Thiocumazons (loc. cit.) scheidet sich sogleich rein in glänzenden Blättern aus, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei

[1]) Diese Berichte 25, 2853 und »Synthesen von Stickstoffkohlenstoffringen«, Habilit.-Schrift, Erlangen 1893.

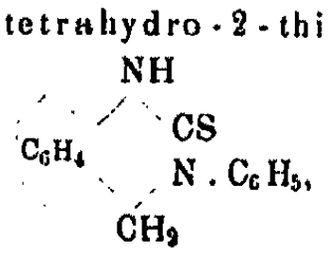
[2]) Diese Berichte 22, 2683.

gesteht. Das Kaliumsalz wird nach dem Waschen mit Alkohol-Aether in Wasser gelöst und das Thiocumazon durch verdünnte Essigsäure in krystallinischen Flocken gefällt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt ungefähr 25 pCt. der theoretischen Mengen. Etwas mehr Substanz und in kürzerer Zeit erhält man, wenn die alkoholische Lösung des *o*-Amidobenzylalkohols mit Schwefelkohlenstoff, anstatt sie rückfliessend zu kochen, zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 120° erhitzt wird. Aus der Lösung fällt man nach dem Verflüchtigen des Schwefelkohlenstoffs das Thiocumazon als Kaliumsalz. In der ersten Mittheilung wurde angegeben, dass sich das Thiocumazon auch in Mineralsäuren löst. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum, denn die Substanz wird aus ihren alkalischen Lösungen durch überschüssige verdünnte Mineralsäuren gefällt.

Reducirt man Thiocumazon in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium, so wird es vollständig in *o*-Toluidin übergeführt, welches durch Siedepunkt, Salze, Benzoylverbindung und Farbenreaction identificirt wurde.

Der Cumazonring zeigt sich somit im Vergleich zu anderen ringförmigen Verbindungen gegen energische Reductionsmittel wenig widerstandsfähig.

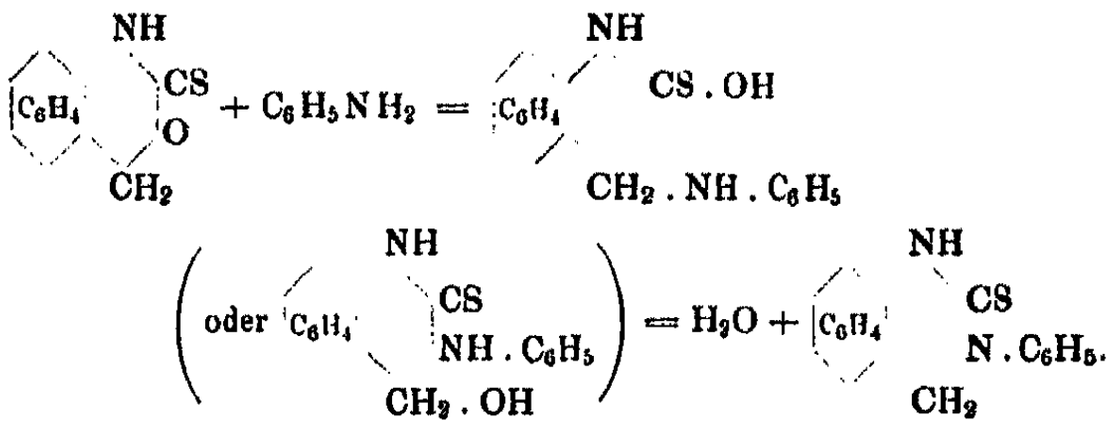
3(*n*)-Phenyltetrahydro-2-thiochinazolin,



wurde durch vierstündiges Kochen von 1 Theil Thiocumazon mit 4 Theilen Anilin erhalten. Das unangegriffene Anilin kann entweder durch Zusatz von verdünnter Essigsäure oder durch Destillation im Wasserdampfstrom vom Reactionsproduct getrennt werden. Dieses wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigsäure und Alkohol, in welch' letzterem es auch in der Wärme schwerlöslich ist, in Gestalt prächtiger, glänzender, schwach gelblicher Blätter gewonnen. Der Schmelzpunkt der Substanz, welcher nach der ersten Krystallisation bei 245—246° liegt, erhöht sich nach öfterem Umkrystallisiren aus Essigsäure auf 260°. Durch Oxydation der in heissem Wasser suspendirten Substanz mit Kaliumpermanganat wurde sie in das durch seine Alkalilöslichkeit, seinen hohen Schmelzpunkt und die intensiv blaue Fluorescenz seiner alkalischen Lösungen gekennzeichnete, von M. Busch[1]) zuerst dargestellte 3(*n*)-Phenyltetrahydro-2.4-diketochinazolin übergeführt.

[1]) Habilitat.-Schrift: »Synthesen von Stickstoffkohlenstoffringen«, S. 83; s. a. Paal und Weil, diese Berichte 27, 44; Stewart, Journ. für prakt. Chem. 48, 318 und Paal, diese Berichte 27, 977.

Die Bildung des Thiochinazolins verläuft nicht quantitativ. Man erhält ungefähr 40 pCt. der theoretischen Menge. Daneben entstehen amorphe Producte, auch das Auftreten von Schwefelwasserstoff macht sich bemerkbar. Die Einwirkung des Anilins auf das Thiocumazon verläuft wahrscheinlich in zwei Phasen. Zuerst tritt Addition von Anilin unter Sprengung des Ringes am Sauerstoffatom ein, worauf sich die Wasserabspaltung unter Schliessung des Chinazolinringes vollzieht:



Das Auftreten eines derartigen labilen Zwischenproducts giebt voraussichtlich Veranlassung zu Nebenreactionen, denen die amorphen Producte, welche sich in nicht unerheblicher Menge finden, ihre Entstehung verdanken.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$.

Procente: C 70.00, H 5.00, N 11.66, S 13.33.

Gef. » » 70.15, » 5.35, » 11.60, » 13.20.

o-Tolyltetrahydrothiochinazolin, $C_{15}H_{14}N_2S$,

wurde wie die vorhergehende Verbindung aus Thiocumazon und *o*-Toluidin dargestellt. Durch Krystallisation aus Essigsäure und Alkohol erhält man es in schönen, bei 206° schmelzenden, glänzenden Blättern. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2S$.

Procente: C 70.87, H 5.51.

Gef. » » 70.73, » 5.64.

p-Tolyltetrahydrothiochinazolin, $C_{15}H_{14}N_2S$,

wird durch vierstündiges Kochen des Thiocumazons mit 4 Theilen *p*-Toluidin dargestellt. Den Ueberschuss des letzteren entfernt man durch Destillation im Wasserdampfstrom und isolirt aus dem krystallinischen Rückstand die Thioverbindung durch Krystallisation aus Essigsäure und Alkohol. Schöne, schwach gelb gefärbte Blätter, deren Schmelzpunkt sich nach wiederholtem Umkrystallisiren von 235 auf 242° erhöht.

Ausbeute ungefähr 40 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2S$.

Procente:	C 70.87,		H 5.51,		N 12.60.
Gef.	»	70.64, 70.73,	»	5.66, 5.64,	»	12.35.

351. Paul Ehrlich und Alfred Einhorn: Ueber die physiologische Wirkung der Verbindungen der Cocaïnreihe.

(Eingeg. am 28. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Die Untersuchungen von Filehne, Ehrlich und Poulsson ergaben, dass die anästhetische Wirkung, die dem Cocaïn eigen ist, sich nicht auf seine Spaltungsproducte erstreckt. Weder das Benzoylecgonin, noch der Ecgoninmethylester oder das Ecgonin vermögen Anästhesie zu erzeugen, auch sind diese Substanzen viel — etwa 20 Mal — weniger toxisch als das Cocaïn.

Als sich beim Studium des Cocaïns die Thatsachen ergaben, dass sich nicht nur die esterbildende Methylgruppe durch andere Alkoholradicale ersetzen lässt, sondern auch die Benzoylgruppe durch andere Säureradicale, welche sowohl der aliphatischen als der aromatischen Reihe angehören können, vertreten werden kann, und dass endlich auch die am Stickstoff befindliche Methylgruppe sich nicht nur durch Wasserstoff sondern auch durch andere Alkylgruppen ersetzen lässt, so wurden durch alle diese Beobachtungen die Wege gebahnt, zahlreiche neue Alkaloïde der Cocaïnreihe darzustellen, deren Menge sich durch Auffindung der rechtsdrehenden Isomeren noch verdoppelte und deren physiologische Erforschung Interesse bieten musste.

Schon Maclagan[1]) erwähnt 1857, dass das Alkaloïd aus Erythioxylon coca, auf die Zunge gebracht, leichte Betäubung bewirkt. Diese Beobachtung fand aber ebenso wenig Beachtung als die Mittheilung, welche B. v. Anrep[2]) 22 Jahre später, nämlich 1879 machte, dass das Cocaïn, unter die Haut gespritzt, diese an der Applicationsstelle unempfindlich gegen Nadelstiche macht. Erst als Koller[3]) sich 1884 mit der physiologischen Erforschung des Cocaïns beschäftigte, fand dasselbe als örtliches Anästheticum Aufnahme in der ärztlichen Praxis.

Bald wurde auch von Knapp[4]) und Zieminski[5]) erkannt, dass das Cocaïn die Accomodationsbreite beschränkt und die Pupille er-

[1]) Journ. de Chim. et de Pharm. 29, 102.
[2]) Arch. f. d. Physiol. 1879, Bd. 21, 38.
[3]) Wiener med. Wochenschrift 1884, S. 1276.
[4]) The New-York med. Rec. 1884.
[5]) Inaugural-Dissertation, Dorpat 1884.

weitert. Es liegt so nahe, diese Erscheinung auf die inzwischen aufgefundenen nahen chemischen Beziehungen, die zwischen dem Atropin und Cocaïn bestehen, zurückzuführen, jedoch wird man nicht vergessen dürfen, dass die Cocaïn-Mydriasis in wesentlichen Punkten sich von der durch Atropin bedingten unterscheidet.

Ehrlich[1]) fand später, dass das Cocaïn (nicht aber seine Spaltungsproducte Ecgonin, Ecgoninester oder Benzoylecgonin) sehr charakteristische, pathologisch-anatomische Veränderungen der Leber bewirkt, die durch eine ausserordentliche Volumenzunahme derselben charakterisirt wird und durch eine specifische vacuoläre Degeneration der Leberzellen bedingt ist.

Schon Falck[2]) hat die Benzoylecgonin-Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und -Isobutylester untersucht und gezeigt, dass diese Homologen sich im Organismus genau so wie das Cocaïn verhalten. Ganz dasselbe gilt auch von den von uns untersuchten isomeren Rechtsbenzoylecgoninestern. Wir wollen bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass die anästhesirende Wirkung des R-Cocaïns nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Poulsson[3]) und Ehrlich schneller eintritt als die des gewöhnlichen Cocaïns.

L-Cocaïne, welche an Stelle der Benzoylgruppe andere Säureradicale enthalten, sind bisher die folgenden physiologisch untersucht worden. Isatropyl- und Cinnamylecgoninester von Liebreich; Phenacetyl-Valerylecgoninester und Phtalyldiecgoninester von Poulsson und Ehrlich. Diesen schliessen sich das Cinnamyl-, Valeryl- und Phatylrechtscocaïn etc. an.

Von allen diesen Verbindungen, die sich untereinander durch verschiedene Toxicität und Wirkungsart unterscheiden — das Isatropylcocaïn ist z. B. nach Liebreich ein Herzgift — wirkt nur das Phenylessigsäurederivat anästhetisch, aber dieses auch in erheblich geringerem Maasse als das Cocaïn.

Desto interessanter musste es daher erscheinen, dass alle diese Körper in gleicher Weise jene charakteristischen Leberveränderungen hervorrufen, die wir bis jetzt nur beim eigentlichen Cocaïn kennen gelernt haben. Wir glauben auf Grund dieser Erfahrung den Schluss ziehen zu müssen, dass diese pathologisch-anatomischen Veränderungen ein weit umfassenderes Kriterium der Körper der Cocaïnreihe — der acylirten Ecgoninester — darstellen als die anesthetische Function derselben. Man muss annehmen, dass diese Reaction dadurch zu stande kommt, dass die Leberzelle eine besondere Verwandtschaft für die Cocaïne hat, indem sie dieselben vor anderen Körperparenchymen in

[1]) Deutsche med. Wochenschrift 1890, No. 32.
[2]) Inaugural-Dissertation von W. Merck, Kiel 1886.
[3]) Arch. f. exp. Path. und Pharm. **27**, 300.

sich speichert und von ihnen in charakteristischer Weise verändert wird. Auf die Art der Substitution scheint es hierbei nicht anzukommen.

Im Gegensatz hierzu ist die anästhetische Wirkung nur an gewisse Körper der Cocaïnreihe gebunden und zwar an diejenigen, in denen der Ecgoninäther bestimmte Säureradicale aufgenommen hat, die man vielleicht zweckmässig als »anästhesiophore« bezeichnen könnte.

Nach diesen Befunden erschien es uns interessant genug, R- und L-Cocaïn mit Substituenten in der anästhesiophoren Benzoylgruppe darzustellen und ihre physiologische Wirkung zu prüfen.

Dabei ergab sich, dass das *o*-Chlor- und *m*-Nitro-L- und R-Cocaïn nur geringe anästhetische Wirkung zeigen, wohl aber die typische Leberveränderung erzeugen, dass die *m*-Amido-L- und R-Cocaïne in physiologischer Hinsicht überhaupt keine Cocaïne mehr darstellen, da sie sowohl der anästhetischen Eigenschaft als des typischen Einflusses auf die Leber ermangeln.

Die *m*-Oxy-L- und R-Cocaïne stehen in ihren Wirkungen zwischen den Nitro- und Amidococaïnen, sie wirken nämlich kaum noch anästhesirend, ihre toxischen Wirkungen sind sehr schwach und sie vermögen erst in grossen Gaben die charakteristische Leberveränderung hervorzubringen.

Interessant dürfte es erscheinen, dass durch Einführung der Acetyl- oder Benzoylgruppe in das R-*m*-Amidococaïn Alkaloïde entstehen, die zwar noch nicht anästhesirend wirken, in welchen aber die Wirkungsfähigkeit auf die Leber restituirt ist.

Besonderes Interesse verdienen in dieser Beziehung die Einwirkungsproducte von Chlorkohlensäureester auf das R- und L-Amidococaïn, die R- und L-Cocaïnurethane deshalb, weil sie auffallender Weise viel stärker anästhetisch wirken als die Cocaïne, die charakteristische Leberveränderung auch wieder erzeugen und stark giftig sind.

Die naheliegende Vermuthung, dass das unwirksame Amidococaïn gewissermaassen durch Neutralisirung oder Festlegung der basischen Amidogruppe wieder zu einem wirksamen Alkaloïd wird, ist deshalb nicht zutreffend, weil das *m*-Benzolsulfamido-R-Cocaïn ebensowenig wie der R-Cocaïnharnstoff eine Spur von anästhetischer Wirkung erzeugen.

Aus Versuchen Ehrlich's hatte sich ergeben, dass man mit gewissen basischen Farbstoffen, insbesondere Methylenblau, die Nervensubstanz im lebenden Zustand zu färben vermag. Es lag nun nahe, aus dem Cocaïn basische Farbstoffe darzustellen, welche in ein und derselben Substanz die Eigenschaften eines Farbstoffes mit denen eines Anästheticums vereinigen. Von solchen Verbindungen durfte man er-

warten, dass sie dazu dienen könnten, die anästhesirende Wirkung genauer zu verfolgen und zu localisiren.

Leider gelang es nicht, aus dem Amidococaïn durch Nitrosodimethyl-*m*-amidophenol und dem Mercaptan des Dimethyl-*p*-phenylendiamins Oxazin- und Thiazinfarbstoffe darzustellen. Aus diesem Grunde haben wir die Chlorhydrate des R-Cocaïnazodimethylanilins und R-Cocaïnazo-α-naphtylamins dargestellt und untersucht, von welchen jedoch der zuerst erwähnte Farbstoff höchstens eine Andeutung des charakteristischen Betäubungsgefühls hervorbringt, während der andere zwar deutliche, nicht all zu starke Anästhesie erzeugt, aber keine Leberveränderung verursacht.

Auch die Norcocaïne der R- und L-Reihe, also jene Cocaïne, die an Stelle des NCH_3-Gruppe eine Imidogruppe enthalten, haben wir und Poulsson in den Kreis der Untersuchungen gezogen und wurde gefunden, dass die Norcocaïne weit stärker anästhesirend wirken als wie die gewöhnlichen, leider aber auch alle bisher untersuchten Glieder der Cocaïnreihe an Toxicität übertreffen, was möglicherweise auf das Vorhandensein einer freien Imidogruppe zurückzuführen ist. Die charakteristische Leberwirkung zeigen die Norcocaïne ebenfalls.

Andere am Stickstoff veränderte Cocaïne lassen sich durch Einwirkung der Halogenalkyle auf das Cocaïn erhalten. Von derartigen Verbindungen haben Poulsson und wir das Cocaïnjodmethylat untersucht und gefunden, dass dasselbe, was schon nach Analogie mit den Jodmethylaten anderer Alkaloïde zu erwarten war, keine Spur der charakteristischen Cocaïnwirkung mehr zeigt, also weder Anästhesie erzeugt noch auf die Leber einwirkt.

Schliesslich möchten wir noch darauf hinweisen, dass die Eigenschaft, Anästhesie zu bewirken, keineswegs nur gewissen Alkaloïden der Cocaïnreihe zukommt. Ausser den von Filehne[1]) untersuchten benzoylirten Alkaloïden, dem Benzoylmorphin, Benzoylhydrocotarnin, Benzoylchinin, Benzoylcinchonin u. s. w. vermögen z. B. auch das Aethoxycaffeïn, das Eugenolacetamid, der *o*-Nitrophenylacetyl-β-oxypropionsäureester, der Benzoylchinolyl-β-milchsäureester und andere einfacher zusammengesetzte Substanzen, über welche im Zusammenhang später berichtet werden soll, mehr oder minder deutliche Anästhesie zu erzeugen.

Jedenfalls geht aus den wenigen hier angeführten Beispielen schon hervor, dass die Fähigkeit, Anästhesie zu bewirken, eine häufig anzutreffende Eigenschaft der verschiedenartigsten organischen Verbindungen ist.

[1]) Berl. Klin. Wochenschrift 1887, 107.

352. Alfred Einhorn und Hans His: Ueber einige in der Benzoylgruppe substituirte Cocaïne.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Zur Darstellung von in der Benzoylgruppe substituirten Cocaïnen aus dem Ecgonin verfügen wir bisher über zwei Methoden.

Entweder esterificirt man zunächst das Ecgonin und lässt auf den Ester das Anhydrid oder Chlorid der betreffenden substituirten Benzoësäure einwirken, oder man verfährt umgekehrt und acylirt das Ecgonin zuerst und esterificirt hernach. Wir haben die erst erwähnte Methode zur Darstellung der *o*-Chlorcocaïne der Links- und Rechtsreihe benutzt.

Des Weiteren wurde beobachtet, dass sich gewisse in meta-Stellung substituirte Cocaïne mit grösster Leichtigkeit direct aus dem Alkaloïd darstellen lassen. Es geht nämlich das Cocaïn beim Nitriren in *m*-Nitrococaïn über, aus welchem sich das *m*-Amidococaïn gewinnen lässt, das wiederum als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Cocaïnurethans und des *m*-Oxycocaïns dienen kann[1]).

o-Chlorcocaïn, $C_{10}H_{16}NO_3 . CO C_6H_4Cl$.

Erwärmt man salzsauren Ecgoninmethylester etwa 3 Stunden lang mit der doppelten Menge *o*-Chlorbenzoylchlorid auf dem Wasserbad, bis die Salzsäureentwicklung beendigt ist, so scheidet sich beim Erkalten der flüssigen Masse salzsaures *o*-Chlorcocaïn ab.

Aus der wässrigen Lösung des Reactionsproductes lässt sich durch Soda das freie Alkaloïd ausfällen, welches man in Aether aufnimmt.

Beim Verdunsten der zuvor mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt dasselbe als gelbe, syrupöse Flüssigkeit, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Versetzt man die alkoholische Lösung des Alkaloïds bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, so scheiden sich kleine, weisse Kryställchen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 63—64° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}NO_4Cl$.

Procente: C 60.44, H 5.49.

Gef. » » 60.52, » 6.42.

Das aus angesäuerter, wässriger Lösung ausgefällte Platindoppelsalz krystallisirt aus sehr verdünntem Sprit in orangefarbenen Blättchen.

[1]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation von Hans His: »Ueber einige Abkömmlinge des Links-Cocaïns«. Leipzig, Metzger & Wittig, 1894.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{20}NO_4Cl.HCl)_2.PtCl_4$.

Procente: C 37.62, H 3.87, Pt 17.62.

Gef. » » 37.58, » 4.04, » 18.06.

Das Golddoppelsalz krystallisirt aus demselben Lösungsmittel in gelben, dünnen Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}NO_4.HCl.AuCl_3$.

Procente: Au 28.97.

Gef. » » 29.0.

Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht auf Zugabe der Säure zum Alkaloïd.

Meist ist dasselbe durch das dunkelgefärbte Perjodid verunreinigt, welches man durch Kochen der wässrigen Lösung, zweckmässig unter Zugabe von etwas Thierkohle, leicht entfernen kann.

Das Salz scheidet sich dann beim Erkalten ab und lässt sich aus Alkohol in durchsichtigen Lamellen vom Schmelzpunkt 196—197° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}NO_4Cl.HJ$.

Procente: J 27.28.

Gef. » » 27.25.

o-Chlorrechtscocaïn.

Giebt man zur Lösung von *R*-Ecgoninmethylester in Chloroform etwas mehr als die berechnete Menge *o*-Chlorbenzoylchlorid, so erwärmt sich die Flüssigkeit bald freiwillig. Zur Beendigung der Reaction erhitzt man die Masse unter Rückfluss circa 10 Minuten lang auf 165°, dunstet das Chloroform alsbald ab und löst den Rückstand in heissem Wasser auf. Um unverändertes Chlorbenzoylchlorid und Chlorbenzoësäure zu entfernen, extrahirt man zunächst die saure Flüssigkeit mit Aether und fällt nun mit Soda das *o*-Chlor-*R*-Cocaïn als Oel aus, welches leicht von Aether aufgenommen wird. Das so erhaltene syrupöse Rohproduct zeigt keine Neigung zum Krystallisiren; jedoch gelingt es leicht, das aus dem gereinigten, salzsauren Salz abgeschiedene Alkaloïd zur Krystallisation zu bringen, es bildet compacte, weisse Krystalle.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}NO_4Cl$.

Procente: C 60.44, H 5.94.

Gef. » » 60.59, » 6.53.

Salzsaures Salz.

Löst man das *o*-Chlor-*R*-Cocaïn in verdünnter Salzsäure auf, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zum Krystallbrei des Chlorhydrats, welches beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in prismatischen, dünnen Blättchen erhalten wird, die bei 208° unter Zersetzung schmelzen.

Die Halogenbestimmung nach Carius ergab:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}NO_4Cl.HCl$.

Procente: Cl 18.99.

Gef. » » 18.97.

Bei der Salzsäurebestimmung, durch Ausfällen mit Silbernitrat, wurde erhalten:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}NO_4Cl.HCl$.

Procente: Cl 9.47.

Gef. » » 9.57.

Platindoppelsalz.

Aus heissem Wasser krystallisirt dasselbe in dendritenartigen Gebilden, die aus feinen Nädelchen bestehen, aus alkoholischer Salzsäure hingegen in orangegelben, verfilzten Nadeln. Es schmilzt unter Zersetzung bei 210—211°.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{20}NO_4Cl.HCl)_2.PtCl_4$.

Procente: Pt 17.92.

Gef. » » 18.05.

Golddoppelsalz.

Dasselbe ist in Wasser kaum löslich und krystallisirt aus verdünnter, alkoholischer Lösung in gelben Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 152°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}NO_4Cl.HCl.AuCl_3$.

Procente: Au 28.97.

Gef. » » 28.90.

m-Nitrococaïn, $C_{10}H_{16}NO_3.COC_6H_4NO_2$.

Man trägt allmählich bei einer zwischen 5 und 15° liegenden Temperatur 5 g fein gepulvertes Cocaïn in ein Gemisch von 30 ccm reiner Salpetersäure und der gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure ein und lässt, um eine vollständige Nitrirung zu erreichen, das Gemisch noch etwa 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, giesst die Flüssigkeit dann auf Eis und fällt bei möglichst niedriger Temperatur das Nitrococaïn mit Ammoniak aus. Das Alkaloïd wird in Aether aufgenommen und die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Nitrococaïn als zähflüssiger Syrup, der beim Behandeln mit absolutem Alkohol erstarrt. Das Alkaloïd krystallisirt aus Alkohol in grossen farblosen Prismen, die bei 76—77° schmelzen.

Da das Nitrococaïn beim Kochen mit concentrirter Salzsäure *m*-Nitrobenzoësäure abspaltet, so enthält es die Nitrogruppe in Meta-Stellung.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_6$.

Procente: C 58.62, H 5.75.

Gef. » » 59.30, » 6.07.

Salzsaures Salz.

Dasselbe wurde aus dem Alkaloïd mit alkoholischer Salzsäure dargestellt und aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther umkrystallisirt.

Es bildet prismatische Nädelchen, die häufig zu Warzen vereint sind.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_6 . HCl$.

Procente: Cl 9.23.

Gef. » » 9.46.

Salpetersaures Salz.

Wenn man Nitrococaïn mit einer zur Lösung unzureichenden Menge verdünnter Salpetersäure behandelt und die Flüssigkeit im Exsiccator eindunstet, entsteht das Nitrat, welches sich aus Alkohol und Essigäther in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 164° abscheidet.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_6 . HNO_3$.

Procente: N 10.22.

Gef. » » 10.49.

Platindoppelsalz.

Es entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zur sauren Lösung des Nitrococaïns, man krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um, wobei glänzende, hellgelbe, viereckige Blättchen erhalten werden, die gegen 237° schmelzen, jedoch schon vorher erweichen.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{20}N_2O_6 . HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 17.59.

Gef. » » 17.49.

Golddoppelsalz.

Aus Alkohol scheidet sich dasselbe in gelben Blättchen ab, die zwischen 207.5—208° schmelzen.

m-Amidococaïn, $C_{10}H_{16}NO_3 . COC_6H_4 . NH_2$.

Das *m*-Nitrococaïn lässt sich mit concentrirter Salzsäure und Zinngranalien unter starker Erwärmung leicht reduciren. Die Flüssigkeit trübt sich dabei anfangs, nimmt allmählich eine breiartige Consistenz an und wird schliesslich wieder vollständig klar. Man verdünnt nun mit ziemlich viel Wasser, leitet Schwefelwasserstoff in die Lösung, entfernt das ausgefällte Schwefelzinn und trägt in die abgekühlte Flüssigkeit Kaliumcarbonat, und zwar in beträchtlichem Ueberschuss ein, was deshalb nothwendig ist, um das Amidococaïn, welches sonst vom Wasser zurückgehalten wird, möglichst vollständig auszusalzen. Man extrahirt nun wiederholt mit Aether und dunstet nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kali das Lösungsmittel ab,

wobei das Amidococaïn dann sofort in Krystallen hinterbleibt, denen nur eine geringe Menge syrupöser Flüssigkeit anhaftet. Aus Alkohol lässt es sich gut umkrystallisiren, es bildet farblose, compacte Krystalle und schmilzt bei 125°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{22}NO_4$.

Procente: C 64.17, H 6.92, N 8.8.
Gef. » » 64.25, » 7.23, » 9.38.

Dichlorhydrat.

Dasselbe entsteht als dicker Krystallbrei bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf das Amidococaïn und scheidet sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in durchsichtigen, prismatischen Täfelchen ab. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 227—228°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{22}N_2O_4.2HCl$.

Procente: Cl 18.15.
Gef. » » 18.09.

Dijodhydrat.

Beim Eindunsten der jodwasserstoffsauren Lösung des Alkaloïds hinterbleibt das Salz als krystallinische Masse. Aus Sprit lässt es sich durch Zusatz von Essigäther als schwach gelb gefärbtes Pulver ausfällen, das bei 219° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{22}N_2O_4.2HJ$.

Proc.: J 44.25.
Gef. » » 44.43.

m-Cocaïnurethan, $C_{10}H_{16}NO_3 . CO C_6H_4 . NH > CO$ (C_2H_5O).

Wenn man Amidococaïn mit einem sehr geringen Ueberschuss von Chlorkohlensäureäthylester in Essigätherlösung durchschüttelt, so trübt sich die Flüssigkeit alsbald und es fällt ein weisser Niederschlag von salzsaurem Cocaïnurethan aus. Nach halbstündigem Schütteln ist die Reaction beendet. Giebt man Soda zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes, so scheidet sich das Urethan ab, welches sich mit Aether extrahiren lässt und nach dessen Verdunsten zunächst als farbloses Oel hinterbleibt, jedoch im Exsiccator alsbald zu einer weissen, leicht pulverisirbaren Masse erstarrt. Die Verbindung lässt sich aus verdünntem Alkohol in compacten Kryställchen vom Schmelzpunkt 143° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}N_2O_6$.

Procente: C 61.53, H 6.66.
Gef. » » 61.22, » 6.63.

Das salzsaure Salz fällt auf Zusatz von ätherischer Salzsäure zur Aetherlösung des Urethans in weissen, ausserordentlich hygroskopischen Flocken aus.

Bromwasserstoffsaures Salz. Dunstet man das Cocaïnurethan mit Bromwasserstoffsäure ein, so erhält man das Salz als Oel,

welches sich in Methylalkohol leicht auflöst und auf Zusatz von Aether zunächst auch wieder ölig ausfällt, jedoch nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{28}N_2O_6 . HBr$.

Procente: Br 16.98.

Gef. » » 17.23.

m-Oxycocaïn, $C_{10}H_{16}NO_3 . COC_6H_4OH$.

Das Amidococaïn lässt sich in der Kälte mit der molecularen Menge Natriumnitrit in salzsaurer Lösung leicht diazotiren und giebt die Diazolösung sowohl mit alkalischen Phenollösungen als mit alkoholischen Lösungen der aromatischen Basen Farbstoffreactionen; so entsteht z. B. mit Dimethylanilin ein rother Farbstoff u. s. w.

Kocht man die verdünnte wässrige Lösung des Diazococaïns, bis die Stickstoffentwicklung aufhört, so erhält man das *m*-Oxycocaïn. Dasselbe fällt auf Zusatz von Soda in roth gefärbten, zusammengeballten Massen aus. Durch häufiges Extrahiren mit Aether geht das Oxycocaïn vollständig in Lösung und kann man dem Aetherextract färbende Beimengungen durch Schütteln mit Thierkohle leicht entziehen. Die zuvor mit Chlorcalcium entwässerte Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Oxycocaïn als farbloses, alsbald erstarrendes Oel. Das Alkaloïd wird beim Umkrystallisiren aus Benzol in hübschen Blättchen vom Schmelzpunkt 123° erhalten. Es ist in Natronlauge löslich und scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure aus der alkalischen Lösung wieder ab.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_5$.

Procente: C 63.95, H 6.58.

Gef. » » 63.32, » 6.72.

Das salzsaure Salz fällt bei vorsichtigem Zusatz von ätherischer Salzsäure zur Aetherlösung des Oxycocaïns in weissen, undeutlichen, matten Kryställchen aus.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_5 . HCl$.

Procente: Cl 9.98.

Gef. » » 10.37.

Platindoppelsalz. Es wird beim Umkrystallisiren aus Wasser in orangefarbenen, gut ausgebildeten, prismatischen Blättchen erhalten.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{21}NO_5 . HCl)_2 . PtCl_4$.

Procente: Pt 18.56.

Gef. » » 18.66.

Golddoppelsalz. Dasselbe scheidet sich aus heissem Wasser in gelben, undeutlichen Krystallen ab und schmilzt bei 181—182°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl . AuCl_3$.

Procente: Au 29.86.

Gef. » » 29.91.

353. Alfred Einhorn und Edwin Stanton Faust: Ueber Rechtscocaïne, welche in der Benzoylgruppe substituirt sind.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung zahlreicher im Benzoyl substituirter *R*-Cocaïne ist das *m*-Nitro-*R*-Cocaïn, welches durch Nitriren von *R*-Cocaïn leicht in grossen Mengen beschafft werden kann. Das Nitro-*R*-Cocaïn lässt sich nämlich leicht zum Amido-*R*-Cocaïn reduciren und bietet die Darstellung der Acylverbindungen der amidirten Alkaloïde nicht die geringste Schwierigkeit dar; so haben wir z. B. das Acetyl-, Benzoyl- und Benzolsulfamido-*R*-Cocaïn dargestellt. Ferner erhielten wir aus dem Amido-*R*-Cocaïn bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester das *R*-Cocaïnurethan; vermittelst Cyansäure den *R*-Cocaïnharnstoff; mit Phenylsenföl den *R*-Cocaïnphenylthioharnstoff und bei der Reaction mit Schwefelkohlenstoff den Dicocaïnsulfoharnstoff. Ferner gelangten wir vermittelst der Diazoverbindung des Amido-*R*-Cocaïns zum *m*-Oxy-*R*-Cocaïn und zu einigen Cocaïnazofarbstoffen, von welchen besonders diejenigen mit Dimethylanilin, Diphenylamin und α-Naphtylamin untersucht wurden[1]).

m-Nitro-*R*-Cocaïn, $C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4 . NO_2$.

Das *R*-Cocaïn lässt sich in derselben Weise nitriren wie das gewöhnliche Cocaïn, und verweisen wir auf die diesbezüglichen Angaben in der vorstehenden Abhandlung von Einhorn und His. Während das *m*-Nitro-*L*-Cocaïn krystallisirt, wurde dasjenige der *R*-Reihe nur als farbloser Syrup erhalten, selbst dann, als es unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln aus dem durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigten bromwasserstoffsauren Salz abgeschieden worden war. Dass das ölige Alkaloïd in der That eine einheitliche Verbindung ist, zeigen die gut krystallisirenden Salze und ferner der Umstand, dass beim Kochen des Alkaloïds mit concentrirter Salzsäure nur eine Nitrobenzoësäure und zwar *m*-Nitrobenzoësäure abgespalten wird.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_6$.

Procente: C 58.62, H 5.74.

Gef. » » 58.86, » 6.20.

Fügt man alkoholische Salzsäure zum syrupösen Alkaloïd, so scheidet sich das Chlorhydrat als ein Brei blättriger Krystalle ab, die sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren lassen, in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 196—197° schmelzen.

[1]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation von Edwin Stanton Faust, München 1894, bei Val. Höfling.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_6 . HCl$.

Procente: Cl 9.23.

Gef. » » 9.20.

Das **bromwasserstoffsaure Salz** krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 198—199°, welche Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_6 . HBr$.

Procente: Br 18.64.

Gef. » » 18.70.

Das **jodwasserstoffsaure Salz** scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung in schwach gelbgefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 205—206° ab.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_6 . HJ$.

Procente: J 26.68.

Gef. » » 26.80.

Das **Nitrat** entsteht beim Eindunsten der neutralen salpetersauren Lösung des Alkaloïds im Exsiccator. Es bildet, aus Wasser umkrystallisirt, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 169°.

Das **Golddoppelsalz** fällt aus wässriger Lösung sofort aus und erscheint beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Kryställchen vom Schmelzpunkt 163°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_6 . HCl . AuCl_3$.

Procente: Au 28.63.

Gef. » » 28.50.

Das **Platindoppelsalz** wird in wässriger Lösung in Form eines braungelben Niederschlags erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in feinen, federartig gruppirten Nädelchen, die bei 232° schmelzen und sich dabei schwärzen.

m-Amido-*R*-Cocaïn, $C_{10}H_{18}NO_3 . CO . C_6H_4 . NH_2$.

Durch Reduction des *m*-Nitro-*R*-Cocaïns mit Zinn und Salzsäure lässt sich dasselbe nicht nur genau in derselben Weise in die Amidoverbindung überführen, wie es von **Einhorn** und **His** in der vorhergehenden Abhandlung beim *m*-Nitro-Cocaïn beschrieben wurde, sondern das Reductionsproduct lässt sich auch genau so, wie es dort beschrieben wurde, isoliren. Die Ausbeuten an Amido-*R*-Cocaïn, welches sich aus der ätherischen Lösung sofort krystallinisch abscheidet, betragen 50 bis 70 pCt. des angewandten Nitro-*R*-Cocaïns. Man krystallisirt das Alkaloïd am besten aus verdünntem Alkohol um, wobei es in grossen, farblosen Krystallen, anscheinend Tetraëdern, zum Theil jedoch auch in feinen Nadeln, die zu warzigen Aggregaten vereinigt sind, erhalten wird. Es schmilzt bei 116—117°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{22}N_2O_4$.

Procente: C 64.15, H 6.92, N 8.80.

Gef. » » 64.00, » 6.94, » 9.01.

Das Dichlorhydrat, welches in den meisten Solventien ausserordentlich leicht löslich ist, wird zweckmässig aus der ätherischen Lösung des Alkaloïds mit trocknem Salzsäuregas in weissen Flocken ausgefällt, die man möglichst schnell abfiltrirt und so lange im Exsiccator verweilen lässt, bis jede Spur von Aether und Salzsäure entfernt ist; andernfalls zerfliesst das Salz durch Anziehen von Wasser sehr schnell.

Das nicht weiter umkrystallisirte Salz schmilzt bei 208—209° und ist sofort rein.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_4 . HCl$.

Procente: Cl 18.15.

Gef. » » 17.99.

Das aus wässriger Lösung des Dichlorhydrats ausgefällte Golddoppelsalz krystallisirt aus Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt sind, in kleinen, gelben, glänzenden Kryställchen, die sich schon bei 98° unter Schwarzfärbung zersetzen. Das Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, welches beim Trocknen über Schwefelsäure leicht abgegeben wird.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{22}N_2O_4 . 2HCl . 2AuCl_3 + H_2O$.

Procente: Au 38.70.

Gef. » » 38.54.

m-Amido-*R*-Cocaïnjodmethylat.

Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur überschüssiges Jodmethyl auf Amido-*R*-Cocaïn in alkoholischer Lösung einwirken, so krystallisirt in 24 Stunden das Jodmethylat als weisse Verbindung in winzigen Kryställchen vom Schmelzpunkt 197—198° aus.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{23}N_2O_4 . CH_3J$.

Procente: C 46.95, H 5.43, J 27.60.

Gef. » » 46.42, » 5.99, » 27.96.

Acetyl-*m*-Amido-*R*-Cocaïn, $C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4 . NH . CO . CH_3$.

Wird zu einer Lösung von 2 g Amido-*R*-Cocaïn in Essigäther tropfenweise unter beständigem Schütteln eine Auflösung von 0.49 g Acetylchlorid in Essigäther gegeben, so scheidet sich das salzsaure Salz des Acetyl-*m*-Amido-*R*-Cocaïns in Flocken ab. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Essigäther wird es getrocknet und ist dann sofort rein. In Wasser und Alkohol ist dasselbe leicht löslich und fällt auf Zusatz von Ligroïn zur alkoholischen Lösung in kleinen Blättchen aus, die bei 196—197° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{24}N_2O_5 . HCl$.

Procente: Cl 8.95.

Gef. » » 8.91.

Auf Zusatz von Soda zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich das Acetyl-*m*-Amido-*R*-Cocaïn ab, welches mit Aether

extrahirt wird und beim Verdunsten desselben als schwach gelbgefärbtes Oel hinterbleibt, jedoch bei längerem Stehen fest erhalten werden kann. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol setzt sich das feste Alkaloïd bei Sommertemperatur stets wieder ölförmig ab, jedoch erstarrt es nach einiger Zeit auch wieder krystallinisch und schmilzt dann bei 44—45°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{24}N_2O_5$.

Procente: C 63.33, H 6.66, N 7.77.

Gef. » » 63.49, » 6.81, » 7.64.

Benzoyl-*m*-Amido-*R*-Cocaïn,

$C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4 . NH . CO . C_6H_5$.

Dasselbe wurde in Form des salzsauren Salzes unter Anwendung von *Benzoylchlorid genau so wie die Acetylverbindung dargestellt.* Das salzsaure Benzoyl-*m*-Amido-*R*-Cocaïn lässt sich aus Wasser und aus Sprit umkrystallisiren. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 216—217° ab.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{26}N_2O_5 . HCl$.

Procente: C 62.81, H 5.88, N 6.10, Cl 7.74.

Gef. » » 62.84, » 5.94, » 6.11, » 7.75.

Das aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Benzoyl-*m*-Amido-*R*-Cocaïn wurde in Form eines farblosen Syrups erhalten, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist das schwer lösliche Nitrat, welches sich aus heissem Wasser in prachtvollen, seideglänzenden Blättchen abscheidet.

m-Benzolsulfamido-*R*-Cocaïn,

$C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4 . NH . O_2S . C_6H_5$.

Auch das salzsaure Salz dieses Alkaloïds kann wie die vorhergehenden acylirten Amido-*R*-Cocaïne durch Zusammenbringen der Componenten in Essigätherlösung erhalten werden; da dasselbe jedoch in Essigäther leicht löslich ist, so scheidet es sich nicht direct ab. Es ist vortheilhaft, möglichst concentrirte Essigätherlösungen von Amidococaïn und Benzolsulfochlorid zu verwenden und das entstandene Salz hernach mit Aether auszufällen. Es kann durch Umkrystallisiren *aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroïn* gereinigt werden und bildet kleine, gelbliche Kryställchen, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Anayse: Ber. für $C_{33}H_{36}N_2O_6S . HCl$.

Procente: Cl 7.17.

Gef. » » 6.96.

Die freie Base lässt sich aus dem salzsauren Salz mit Soda abscheiden. Zur Darstellung grösserer Mengen derselben haben wir es

zweckmässig gefunden, *m*-Amido-*R*-Cocaïn mit einem Ueberschuss von Benzolsulfochlorid 2—3 Stunden im Oelbad auf 115° zu erhitzen. Zur Isolirung des Alkaloïds wurde die erkaltete Reactionsmasse mit Soda übergossen und nach einigen Stunden mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Benzolsulfamido-*R*-Cocaïn zunächst als zähflüssige Masse, die jedoch bald, besonders durch Reiben, fest wird und sich dann beim Umkrystallisiren aus Aether oder verdünntem Alkohol in kleinen, gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 69° abscheidet.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{26}N_2O_5S$.

Procente: C 60.26, H 5.67, N 6.11, S 6.98.
Gef. » » 60.39, » 5.80, » 6.42, » 7.26.

R-Cocaïn-Urethan, $C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4 . NH . CO_2C_2H_5$.

Wenn man moleculare Mengen *m*-Amido-*R*-Cocaïn und Chlorkohlensäureester in Essigäther zusammenbringt, so scheidet sich sofort das salzsaure Salz des *R*-Cocaïnurethans als weisser Niederschlag ab. Bei der Reaction ist ein Ueberschuss von Chlorkohlensäureester zu vermeiden, weil sonst das Salz leicht verschmiert. Aus absoluter alkoholischer Lösung kann dasselbe durch Zusatz von Aceton oder Aether ausgefällt werden. Man erhält es dann als weisses, krystallinisches Pulver, welches bei 214° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}N_2O_6 . HCl$.

Procente: Cl 8.32.
Gef. » » 8.11.

Auf Zusatz von Soda zur wässrigen Lösung des Salzes scheidet sich das *R*-Cocaïnurethan ab, welches dann in Aether aufgenommen wird und nach dem Verdunsten des letzteren als farbloses Oel zurückbleibt; dasselbe kann jedoch zur Krystallisation gebracht werden. Zur Reinigung wird das *R*-Cocaïnurethan aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet prismatische Nadeln und schmilzt bei 100 bis 101°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}N_2O_6$.

Procente: C 61.53, H 6.66, N 7.17.
Gef. » » 61.06, » 6.79, » 7.16.

R-Cocaïn-Harnstoff, $C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4 . NH . CO . NH_2$.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Amido-*R*-Cocaïn die moleculare Menge Kaliumcyanat, so lagert sich in 2—3 Tagen das cyansaure Amido-*R*-Cocaïn vollständig in den *R*-Cocaïn Harnstoff um. Zur Isolirung desselben wird mit Soda alkalisch gemacht und hernach mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben winzige, schuppige Kryställchen, die man zur Reinigung nochmals aus Aether umkrystallisirt; sie schmelzen bei 72°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}N_3O_5$.

Procente: C 59.83, H 6.37, N 11.63.

Gef. » » 59.67, » 6.50, » 11.84.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des R-Cocaïnharnstoffs fällt das salzsaure Salz in Flocken aus; das so erhaltene Salz war sofort rein. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 135°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}N_3O_5 . HCl$.

Procente: Cl 8.93.

Gef. » » 9.04.

R-Cocaïnphenylthioharnstoff, $C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4 . NH > CS$ (mit $C_6H_5 . NH$).

Dieses schwefelhaltige *R*-Cocaïnderivat wird erhalten, wenn man *R*-Amidococaïn und Phenylsenföl in molecularen Mengen etwa 3 Stunden im Wasserbad erwärmt. Das meist röthlich gefärbte, beim Abkühlen erstarrende Reactionsproduct wird zur Entfernung unveränderten Phenylsenföls zunächst mit Aether ausgewaschen und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der *R*-Cocaïnphenylthioharnstoff besteht aus *mikroskopischen Kryställchen*, welche *ein noch etwas* grau gefärbtes Pulver darstellen und nach vorhergehendem Sintern bei circa 190—193° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{27}N_3O_4S$.

Procente: C 63.57, H 5.96, N 9.27, Cl 7.06.

Gef. » » 63.35, » 6.04, » 9.44, » 7.18.

Auffallender Weise gelang es nicht, Salze des *R*-Cocaïnphenylthioharnstoffs darzustellen.

Di-*R*-Cocaïnharnstoff, $(C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4 . NH)_2 : CS$.

Diese Verbindung bildet sich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *R*-Amidococaïn.

Man löst Amido-*R*-Cocaïn in der eben ausreichenden Menge absoluten Alkohols, fügt Schwefelkohlenstoff im Ueberschuss hinzu und kocht nun 12—15 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad. Nach dieser Zeit dunstet man die Flüssigkeit ein; dabei hinterbleibt eine zähflüssige Masse, die zumal beim Reiben fest wird. Man löst dieselbe in absolutem Alkohol in der Wärme auf und fügt einige Tropfen Wasser hinzu. Beim Erkalten scheidet sich nun der Di-*R*-Cocaïnsulfoharnstoff als feines, gelblich gefärbtes Pulver ab, welches unter vorherigem Erweichen bei 63° schmilzt. Auch dieses Thioharnstoffderivat vermag weder mit Mineral- noch mit organischen Säuren Salze zu bilden.

Analyse: Ber. für $C_{35}H_{42}N_4O_8S$.

Procente: C 61.94, H 6.19, N 8.25, S 4.71.

Gef. » » 62.07, » 6.29, » 8.38, » 4.78.

m-Oxy-*R*-Cocaïn, $C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4 . OH$.

Löst man Amido-*R*-Cocaïn in der für 3 Moleküle berechneten Menge verdünnter Salzsäure auf und fügt unter Abkühlen vorsichtig die moleculare Menge Natriumnitrit hinzu, so bildet sich das salzsaure Diazo-*R*-Cocaïnchlorid.

Beim vorsichtigen Erhitzen der wässrigen Lösung entweicht der Stickstoff, die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth und enthält nun salzsaures *m*-Oxy-*R*-Cocaïn, welches man durch Zusatz von Kaliumcarbonat ausfällt und in Aether aufnimmt. Der durch Verunreinigungen dunkelroth gefärbte Extract wird wiederholt mit Thierkohle behandelt und schliesslich der Aether vom *R*-Oxycocaïn abdestillirt.

Das Alkaloïd hinterbleibt in Form eines gelblich gefärbten Oels, welches allmählich krystallinisch erstarrt und sich aus Benzol und noch besser aus verdünntem Alkohol in radial gruppirten Prismen vom Schmp. 82° abscheidet.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_5$.

Procente: C 63.94, H 6.58, N 4.38.

Gef. » » 64.10, » 6.68, » 4.53.

Entsprechend seiner Phenolnatur, löst sich das *R*-Oxycocaïn in Natronlauge auf und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des *R*-Oxycocaïns entsteht das Chlorhydrat, welches sich aus wenig absolutem Alkohol und Ligroïn umkrystallisiren lässt. Es bildet kleine, weisse Kryställchen, welche unter Zersetzung bei 201° schmelzen, jedoch schon vorher erweichen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_5 . HCl$.

Procente: Cl 9.98.

Gef. » » 9.99.

R-Cocaïnazodimethylanilin,

$C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4 . N : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$.

Giebt man zu einer stark abgekühlten Diazo-*R*-Cocaïnlösung die moleculare Menge Dimethylanilin, so färbt sich die Flüssigkeit violet. Fügt man nach einiger Zeit Eisessig und Natriumacetat hinzu, so scheidet sich in Flocken ein rother Farbstoff, das *R*-Cocaïnazodimethylanilin ab. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in ziegelrothen Blättchen vom Schmp. 220°.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{30}N_4O_4$.

Procente: C 66.66, H 6.66, N 12.44.

Gef. » » 66.42, » 6.82, » 12.54.

Das salzsaure Salz des Farbstoffs, welches sich zweckmässig unter Anwendung von alkoholischer Salzsäure darstellen lässt, löst sich in Wasser mit tief blau-violetter Farbe auf.

R-Cocaïnazodiphenylamin,

$C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4 . N:N . C_6H_4 . NH . C_6H_5$.

Dieser Farbstoff bildet sich, wenn man die moleculare Menge einer alkoholischen Diphenylaminlösung in die abgekühlte Diazo-*R*-Cocaïnchloridlösung einträgt. Nach einiger Zeit scheidet er sich fast vollständig ab und wird dann beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in dunkelrothen Blättchen vom Schmp. 172—173° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{30}N_4O_4$.

Procente: C 69.87, H 6.02, N 11.24.
Gef. » » 69.66, » 6.24, » 11.31.

Der Farbstoff löst sich in alkoholischer und concentrirter wässriger Salzsäure auf, jedoch gelingt es nicht, das salzsaure Salz zu isoliren, da dasselbe sehr leicht in die Componenten zerfällt.

R-Cocaïnazo-α-Naphtylamin,

$C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4 . N:N . C_{10}H_6 . NH_2$.

Auf Zusatz der molecularen Menge einer alkoholischen α-Naphtylaminlösung zur gut gekühlten Lösung des Diazo-*R*-Cocaïnchlorids bildet sich eine tief violet gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch viel essigsaures Natrium der Farbstoff in rothen Flocken ausfällen lässt. Da es weder gelang, den Farbstoff selbst noch seine Salze umzukrystallisiren, blieb uns nichts anderes übrig, als den rohen Farbstoff, nachdem er zwar mit Wasser gründlich ausgewaschen und getrocknet worden war, direct zu analysiren.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{28}N_4O_4$.

Procente: C 68.64, H 5.93, N 11.86.
Gef. » » 68.94, » 5.58, » 12.14.

Der Farbstoff wird von Säuren sehr leicht aufgenommen und sind die Salze, so weit wir sie untersucht haben, alle ausserordentlich leicht löslich. Das salzsaure Salz wurde mit alkoholischer Salzsäure dargestellt; seine wässrige Lösung ist violet gefärbt.

354. H. v. Pechmann: Ueber Diazomethan.

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

(Eingeg. am 28. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Schulz.)

Die Eigenschaft der Nitrosoanilide vom Typus des Nitrosoacetanilides, sich mit primären Anilinbasen zu Diazoamidoverbindungen zu vereinigen[1]), legt es nahe, den Versuch in die Fettreihe zu übertragen, um möglicherweise zu den einfachen fett-aromatischen Diazoamidokörpern und den Diazoamidoverbindungen der Fettreihe zu gelangen.

Von dieser Untersuchung wurde ich einstweilen durch eine merkwürdige Beobachtung über das Verhalten acylirter Nitrosamine von der Formel $NR.Ac.NO$, worin $R = CH_3$, C_2H_5, $C_6H_5CH_2$ u. s. w. und $Ac = CH_3CO$, C_6H_5CO, $CONH_2$, $COOC_2H_5$, gegen Alkalien abgelenkt. Während die genannten Verbindungen durch Säuren unter Freiwerden von salpetriger Säure, durch Ammoniak, primäre und secundäre Aminbasen der Fettreihe unter Stickstoffentwicklung (Franchimont) zerlegt werden, erhält man bei der Einwirkung von Alkalien unter bestimmten Bedingungen gelbe Körper, welche wahrscheinlich alle als Diazoverbindungen der Methankohlenwasserstoffe zu betrachten sind. Dies ist bisher zwar nur für einen einzigen Fall, aber in diesem, wie ich glaube, mit aller Bestimmtheit nachgewiesen.

Lässt man auf Nitrosomethylbenzamid, Nitrosomethylurethan und ähnliche Nitrosoderivate des Methylamins Alkalien einwirken, so entsteht neben anderen Producten ein gelbes Gas[2]), welches das lang gesuchte

Diazomethan

ist. Die Ausbeute betrug bisher 50 pCt. der Theorie. Ueber die Einzelheiten des Verfahrens möchte ich erst Mittheilung machen, wenn es weiter vervollkommnet ist.

Die neue Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Gas, durch Kälte wahrscheinlich condensirbar zu einer gelben Flüssigkeit. Scheinbar geruchlos, besitzt es höchst giftige Eigenschaften, welche zunächst Athemnoth, Brustschmerzen und Abgeschlagenheit hervorrufen und das Arbeiten damit äusserst unangenehm machen. Ich habe daher vorerst von der Verdichtung des Körpers abgesehen und ihn bisher nur in ätherischer Lösung dargestellt. Trotzdem bereitete es auf Grund der bahnbrechenden Arbeiten von Curtius auf

---

[1]) Diese Berichte 27, 651.

[2]) Diese Beobachtung wurde, wie ich beim Niederschreiben dieser Zeilen sehe, an Nitrosomethylurethan auch von Franchimont, Rec. 9, 146 (1890), gemacht, jedoch wie es scheint nicht weiter verfolgt.

dem Gebiete der fetten Diazoverbindungen keine besonderen Schwierigkeiten, auch ohne Elementaranalyse die Zusammensetzung der neuen Verbindung, wie ich glaube, mit aller Schärfe festzustellen. Danach entspricht dieselbe nicht den aromatischen Diazokörpern, sondern dem Diazoessigäther, dessen Muttersubstanz sie ist. Alle bisherigen Beobachtungen stehen mit der Formel $CH_2 < \overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$ in Einklang. Die Entstehung der Verbindung aus den acylirten Nitrosaminen kann vielleicht durch die Gleichung:

$$CH_3\,N < \overset{NO}{Ac} + Na\,OH = CH_2\,N_2 + H_2\,O + Ac\,O\,Na$$

veranschaulicht werden.

Ins Auge fallend war vor Allem die grosse Aehnlichkeit, welche der Körper in seinem chemischen Verhalten mit dem Diazoessigäther zeigt, vor welchem er sich, wie schon die kurze Bekanntschaft damit gelehrt hat, durch noch grössere Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. Von seinen Eigenschaften hebe ich zunächst diejenigen hervor, durch welche seine Natur und die angenommene Formel bewiesen wird.

Verhalten gegen Säuren und Wasser.

Charakteristisch ist die Empfindlichkeit der Verbindung gegen verdünnte Säuren. Die gelbe ätherische Lösung wird dadurch bei gewöhnlicher Temperatur momentan unter Stickstoffentwicklung entfärbt. Eine solche Lösung, deren Gehalt durch Titration mit Jod (siehe unten) festgestellt war, lieferte mit verdünnter Salzsäure in Berührung gebracht so viel Stickstoff als der Gleichung:

$$CH_2\,N_2 + H\,Cl = CH_3\,Cl + N_2$$

entspricht. Verlangt 16.2 ccm N, gefunden 16.0 ccm N. Auf Methylchlorid ist nicht geprüft worden.

Fast ebenso leicht wie durch Säuren wird die Verbindung durch Wasser zerstört, was wohl die Ursache ist, weshalb sie so lange der Entdeckung entgangen ist. Etwas beständiger ist sie gegen Alkohol.

Verhalten gegen Jod.

Diazoessigäther geht nach den Untersuchungen von Curtius durch Jod unter Abspaltung von Stickstoff in Dijodessigäther über. Diazomethan liefert unter denselben Umständen Stickstoff und Methylenjodid:

$$CH_2\,N_2 + J_2 = CH_2\,J_2 + N_2.$$

Wird die ätherische Diazolösung mit ätherischem Jod versetzt, so verschwindet die Farbe des letzteren augenblicklich, und es tritt schliesslich ein Punkt ein, wo die vorher deutlich grüngelbe Lösung plötzlich farblos und durch einen weiteren Tropfen Jodlösung dauernd braungelb gefärbt wird. Führt man den Versuch mit einer in einem

gewöhnlichen Azotometer über Quecksilber befindlichen Diazolösung und einer Jodlösung von bekanntem Gehalt aus, so kann das entwickelte Stickgas gemessen und mit der verbrauchten Jodmenge verglichen werden. Es zeigte sich, dass bei einer frisch bereiteten Diazolösung verbrauchtes Jod und entwickelter Stickstoff nahezu äquivalent waren. Nach einer halben Stunde schon beginnt die zur Entfärbung nöthige Jodmenge bedeutend zurückzugehen, woraus folgt, dass sich die ätherische Lösung freiwillig zersetzt.

Durch Titration mit Jodlösung kann der Gehalt einer Diazolösung leicht festgestellt werden.

Methylenjodid. Aus der mit Jod entfärbten Diazolösung wurde dieses Jodid als schwach gefärbte Flüssigkeit von charakteristischem Geruch isolirt, welche im Kältegemisch erstarrt und bei 4° schmilzt.

Analyse: Ber. für CH_2J_2.

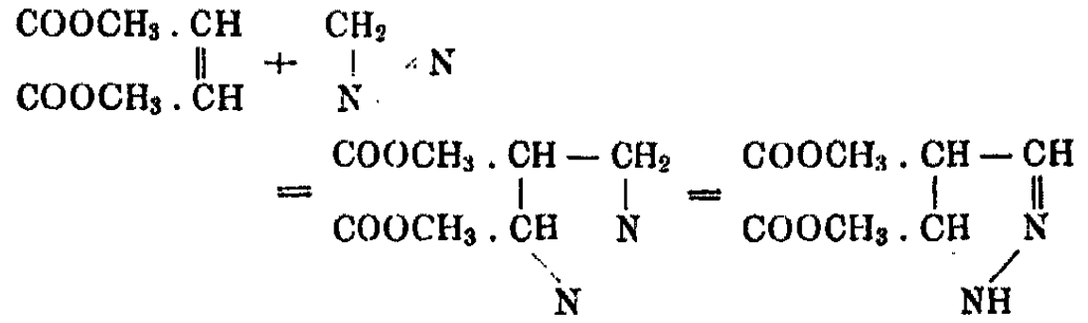
Procente: J 94.8.

Gef. » » 94.6.

Verhalten gegen Fumarsäuremethyläther.

Diazoessigäther bildet mit den Aethern ungesättigter Säuren Additionsproducte, welche nach E. Buchner[1]) als Pyrazolincarbonsäureester aufzufassen sind. Diese sind u. A. dadurch charakterisirt, dass sie beim Kochen mit Mineralsäuren Hydrazin geben, bei der Destillation in Stickstoff und Trimethylencarbonsäureester zerfallen.

Die neue Verbindung zeigt ein ganz ähnliches Verhalten. Durch Fumarsäuremethyläther, welcher mir gerade zur Verfügung stand, wird die gelbe Diazolösung augenblicklich entfärbt und es entsteht der Buchner'schen Auffassung gemäss im Sinne der Gleichung:



Pyrazolin-4.5-dicarbonsäuremethylester. In eine ätherische Lösung wurde so lange Fumarester eingetragen, bis die Flüssigkeit fast entfärbt war. Der Aether hinterlässt eine farblose Krystalldruse, welche nach dem Auswaschen mit Aether rein ist. 11 g Fumarester lieferten 14 g des Condensationsproducts, d. i. 100 pCt. der Theorie. Zur Analyse aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 273, 214.

Ber. für $C_7H_{10}N_2O_4$.

Procente: C 45.2, H 5.4, N 15.05.

Gef. » » 45.2, » 5.7, » 15.1, 15.1.

Dem von Buchner beschriebenen 3.5-Dicarbonester sehr ähnlich. Glänzende, rhombische Täfelchen, Schmp. 97°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heissem Wasser, schwer in Aether und Ligroïn. In Alkalien mit braunrother Farbe löslich, die beim Erwärmen verschwindet.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Kohlensäure abgespalten. Aus der braunen Lösung schieden sich die glasglänzenden Octaëder des salzsauren Hydrazins ab, identificirt durch Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und Benzaldehyd (Benzalazin, Schmp. 93°).

In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Beim Kochen wird der Gesammtstickstoff, davon gegen 80 pCt. als Stickgas, der Rest wahrscheinlich als Ammoniak und Methylamin abgespalten. Dabei destillirt bei 200—202° ein farbloses Oel, welches mit Kali verseift, ein Säuregemenge liefert, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Aether die cis, trans-Trimethylen-1.2-dicarbonsäure von Buchner[1]) isolirt werden konnte. Nach Buchner durch Behandlung mit Permanganat in Sodalösung gereinigt, krystallisirt sie aus Aether in Nädelchen vom Schmp. 175°, welche unzersetzt sublimiren und destilliren. Giebt mit Resorcin die Fluoresceïnreaction.

Das beständige Silbersalz, ein farbloser Niederschlag, hatte — es stand nur eine geringe Menge zur Verfügung — annähernd den verlangten Silbergehalt.

Durch vorstehende Versuche scheint mir die Auffassung der neuen Verbindung als Diazomethan einstweilen genügend gerechtfertigt zu sein. Von ihren übrigen Eigenschaften theile ich vorläufig noch Folgendes mit. Gegen Silbernitrat und Fehling'sche Lösung verhält sie sich wie Diazoessigäther. Quecksilberoxyd wird schon in der Kälte reducirt; bei Anwendung von Diazoäthan trat der Geruch nach Quecksilberäthyl auf, welcher auch bei der Einwirkung von feuchtem Quecksilber wahrgenommen wurde. Kork wird in kurzer Zeit wie durch Chlor gebleicht und zerstört, weshalb die ätherische Diazolösung in mit Kork verschlossenen Flaschen wenig haltbar ist.

Diazoäthan ist auf demselben Wege erhalten worden.

Auf Grund dieser vorläufigen Mittheilung bitte ich die Fachgenossen, mir die Untersuchung der fetten Diazokohlenwasserstoffe, bei welcher ich von Hrn. Dr. A. Loose aufs Eifrigste und Geschickteste unterstützt wurde, auf kurze Zeit zu überlassen.

[1]) Diese Berichte 23, 704.

355. M. Schulz und B. Tollens: Ueber Verbindungen des Formaldehydes mit mehrwerthigen Alkoholen (Mannit etc.)

(Eingegangen am 5. Juli, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Die Abhandlung von E. Fischer[1]) in dem letzten Hefte dieser Berichte über die Acetale der mehrwerthigen Alkohole mit Benzaldehyd veranlasst uns, die Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung von Formaldehyd auf mehrwerthige Alkohole mitzutheilen, über welche wir schon vor einiger Zeit der chemischen Gesellschaft in Göttingen berichtet haben.

Der Formaldehyd, CH_2O, ist bekanntlich ein sehr reactionsfähiger Körper, und er wird, seitdem er durch die Arbeiten von Loew und Anderen sowie dem Einen von uns leicht in grösseren Mengen zu gewinnen ist, und besonders, seitdem er ein Handelsproduct ist, vielfach zu Synthesen verwandt.

Die Reactionen des Formaldehydes mit Wasserstoff haltenden Körpern sind besonders von zweierlei Art: in verdünnter Lösung und bei Gegenwart von Kalk oder Baryt verhält er sich wie Methylenglycol, $CH_2(OH)_2$, dessen eine Hydroxylgruppe mit Wasserstoff der betreffenden beigemengten Stoffe unter Wasserbildung reagirt, so dass CH_2OH resultirt, welches seinerseits die Stelle des genannten Wasserstoffs einnimmt (s. Apel und Tollens[2]); in zahlreichen anderen Fällen, reagirt dagegen der Formaldehyd wie andere Aldehyde, indem der Sauerstoff desselben mit 2 H der beigemengten Körper H_2O bildet und Methylen, CH_2, statt des Wasserstoffs eintritt (s. z. B. Wellington und Tollens[3]). Zu den letztgenannten Reactionen gehören die jetzt von uns bearbeiteten.

Erwärmt man Mannit, Sorbit, Glycerin u. s. w. mit concentrirter Formaldehydlösung und concentrirter Salzsäure, so verbindet sich der Sauerstoff des Formaldehydes mit je 2 Hydroxylwasserstoffatomen jener Alkohole, und Methylen tritt an deren Stelle, so dass sich Acetale des Formaldehydes bilden. Die Reaction ist somit ganz analog der bei Bildung der Benzacetale nach Meunier[4]) und nach Fischer[5]) eintretenden.

Mit den 6werthigen Alkoholen Mannit und Sorbit entstehen auf diese Weise Tri-Formacetale, mit dem 5werthigen Alkohol Adonit[6]) entsteht ein Di-Formacetal, indem eine Hydroxylgruppe intact und reactionsfähig bleibt, mit dem 4werthigen Pentaerythrit entsteht ein Di-Formacetal, und mit dem 3werthigen Glycerin

[1]) Diese Berichte 27, 1524. [2]) Diese Berichte 27, 1087.
[3]) Diese Berichte 17, 657, 18, 3309.
[4]) Meunier, Ann. chim. phys. [6] 22, 412. [5]) l. c.
[6]) E. Fischer, diese Berichte 26, 633.

bildet sich ein Mono-Formacetal, in welchem das dritte Hydroxyl des Glycerins noch vorhanden ist. Das 2werthige Glycol wird ein Mono-Formacetal liefern, und von einigen einwerthigen Alkoholen sind die gewöhnlichen Formacetale (Methylal etc.) bekannt.

Wir haben Mannit u. s. w. mit gleichen Gewichten oder etwas mehr an 40procentiger Formaldehydlösung (von Mercklin und Lösekann) und gleichen Gewichten an concentrirter Salzsäure 1 bis $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheiden sich bei Mannit, Sorbit, Adonit schneller oder langsamer die gebildeten Acetale ab, welche nach einem Tage oder auch nach einer Woche durch Absaugen und Umkrystallisiren rein gewonnen werden.

Beim Penta-Erythrit scheidet sich nichts ab, das Form-Acetal lässt sich jedoch durch Ausschütteln mit Aether, in welchem dies Acetal leicht löslich ist, gewinnen.

Das Formacetal des Glycerins lässt sich nach dem Abscheiden mit kohlensaurem Kali und Aether durch fractionirte Destillation oder aber, wenngleich weniger gut, durch directe fractionirte Destillation der ursprünglichen Mischung gewinnen.

Mannit-Tri-Formacetal,

$$\begin{matrix} CH_2\,O \\ CH\,O \end{matrix}\!>\!CH_2$$
$$\begin{matrix} CH\,O \\ CH\,O \end{matrix}\!>\!CH_2 \quad \text{oder } C_6\,H_8\,O_6\,(CH_2)_3,$$
$$\begin{matrix} CH\,O \\ CH_2\,O \end{matrix}\!>\!CH_2$$

bildet bei 227° schmelzende Nädelchen, welche in Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Chloroform aber leicht löslich sind, und welche aus 50procentigem Alkohol sich umkrystallisiren lassen. Es ist optisch activ und dreht stark links.

Sorbit-Tri-Formacetal, $C_6\,H_8\,O_6\,(CH_2)_3$,

ist analog der Mannitverbindung. Es scheidet sich langsamer als das Mannitderivat ab, hat aber ähnliche Eigenschaften. Schmp. 206°. Es dreht stark links.

Adonit-Di-Formacetal, $C_5\,H_7\,O_4\,(CH_2)_2\,O\,H$,

scheidet sich erst im Laufe mehrerer Tage aus der Mischung von Adonit, Formaldehyd und Salzsäure ab und ist leichter löslich als die Mannit- und Sorbit-Formacetale.

Es schmilzt bei 145° und lässt sich leicht im Vacuum sublimiren.

Nach den Analysen sind 2 Methylengruppen und 1 OH darin, und dies ist durch die Analysen eines nach Baumann's Verfahren

mit Benzoylchlorid und Natronlauge hergestellten Benzoates, $C_5 H_7 O_4 (CH_2)_2 O . C_7 H_5 O$, bestätigt worden.

Das Benzoat bildet Nädelchen von 104° Schmp.

Penta-Erythrit-Di-Formacetal, $C_5 H_8 O_4 (CH_2)_2$.

Schüttelt man die erwärmt gewesene Mischung von Penta-Erythrit, Formaldehyd und Salzsäure mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten des letzteren grosse Krystalle des Formacetales, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und die obige Zusammensetzung besitzen. Schmp. 50° (bei 45° beginnt geringes Erweichen).

Auch der Erythrit scheint eine ähnliche Verbindung zu liefern, denn wir erhielten auf analoge Weise lange Nadeln, doch haben wir diese noch nicht näher untersucht.

Glycerin-Formacetal, $C_3 H_5 O_2 (CH_2) OH$.

Auf die oben beschriebene Weise, besonders mittels kohlensaurem Kalium und Aether, erhält man eine constant bei 191—193° siedende Flüssigkeit, welche nach den Analysen noch ein OH enthält, und welche mit Benzoylchlorid und Natronlauge das

Benzoat, $C_3 H_5 O_2 (CH_2) O . C_7 H_5 O$,

in bei ca. 70° schmelzenden Krystallen, welche in Wasser schwer, in Aether leicht löslich sind, liefert.

Wie es scheint, existirt auch ein isomeres Glycerin-Formacetal, welches ein flüssiges Benzoat giebt.

Wir sind beschäftigt, diese und noch andere Formacetale weiter zu untersuchen, und werden das Genauere in den Annalen der Chemie mittheilen.

---

356. Georg W. A. Kahlbaum und C. G. von Wirkner: Zur Prüfung von Hrn. Dühring's Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen.

(Eingegangen am 7. Juli.)

Auf Seite 1386 dieses Jahrgangs dieser Berichte hat Georg W. A. Kahlbaum eine von ihm construirte, selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberpumpe für chemische Zwecke beschrieben und zum Schlusse eine Tabelle der mit Hülfe dieser Pumpe von uns bestimmten Siedepunkte des Benzols und einer Reihe von Benzolderivaten gegeben und Folgendes hinzugefügt: »Ich enthalte mich auch hier jeder theoretischen Folgerung, wie nahe eine solche auch be-

sonders bezüglich des unterscheidenden Ganges der Siedecurven der Benzolsubstitutionsproducte einerseits und der Siedecurven der fetten Säuren andererseits liegen möchte.«

»Das alles wird in den weiteren Abtheilungen meiner Studien über Dampfspannkraftsmessungen unter Zuziehung des weiteren von mir gesammelten Materials geschehen.«

Seitdem ist das am 1. Juni geschlossene dritte Heft des 52. Bandes von Wiedemann's Annalen erschienen und in demselben eine Vertheidigung seines Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen von Hrn. Ulrich Dühring. Das veranlasst uns, einen Theil der von uns über dieses Gesetz gemachten Studien, entgegen der früher ausgesprochenen Absicht, schon jetzt bekannt zu geben. Wir bemerken jedoch von vornherein, dass, soweit es sich nicht auf die genannte Arbeit direct bezieht, dieser ganze Theil unserer Studien vor dem Erscheinen der letzten Dühring'schen Veröffentlichung bereits niedergeschrieben war.

Hr. Ulrich Dühring hat folgendes Gesetz aufgestellt: »Von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkt gegeben sein mögen, sind bis zu den Siedepunkten für irgend einen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleichbleibende, vielfache von einander.«[1])

Bezeichnen wir mit T und ϑ die Siedetemperaturen eines beliebigen Stoffes unter zwei verschiedenen Drucken und mit T' und ϑ' die Siedepunkte eines zweiten Stoffes bei den gleichen Drucken, so wird der algebraische Ausdruck des Dühring'schen Gesetzes lauten

$$\frac{T - \vartheta}{T' - \vartheta'} = q,$$

worin q ein constanter Proportionalitätsfactor ist, den Hr. Dühring als »specifischen Factor« bezeichnet hat. Die Constanz seines specifischen Factors hat Hr. Dühring, wie er meldet, an »circa 40 Stoffen aus den Regnault'schen und anderen Beobachtungen« berechnet und dieselben ausreichend genau gefunden. Er scheint sich jedoch im Wesentlichen auf die Berechnung desselben aus höheren Drucken, etwa das Quecksilber und einige andere Stoffe ausgenommen, beschränkt zu haben. Gemäss unseren Beobachtungen am Benzol und seinen Derivaten wird uns die Aufgabe obliegen, die Constanz des specifischen Factors für Drucke unter einer Atmosphäre zu prüfen. Das geschehe in der folgenden Tabelle 1.

---

[1]) Wiedemann's Annalen **11**, 1880, pag. 163. — Das Gesetz ist dort abgedruckt aus E. Dühring »Neue Grundgesetze der rationellen Physik und Chemie«, Leipzig 1878, S. 73.

Tabelle 1.

Specifische Factoren.

$T - \vartheta$ / $T' - \vartheta'$	Brombenzol zu Benzol	Benzoësäure zu Benzol	Benzonitril zu Phenol	Benzol zu Aethylalkohol	Benzylalkohol zu Aethylalkohol
760—700	1.250	1.458	1.208	1.263	1.737
760—650	1.277	1.298	1.074	1.306	1.694
760—600	1.315	1.260	1.071	1.304	1.679
760—550	1.255	1.176	1.106	1.308	1.590
760—500	1.248	1.178	1.125	1.290	1.600
760—450	1.264	1.195	1.159	1.272	1.544
760—400	1.238	1.202	1.159	1.270	1.513
760—350	1.219	1.180	1.152	1.287	1.508
760—300	1.209	1.155	1.161	1.283	1.500
760—250	1.210	1.157	1.170	1.266	1.480
760—200	1.204	1.154	1.160	1.265	1.463
760—150	1.234	1.169	1.147	1.251	1.474
760—100	1.215	1.171	1.132	1.236	1.461
760—50	1.210	1.199	1.130	1.224	1.447
760—33	1.215	1.204	1.126	1.214	1.434
760—25	—	—	1.125	—	1.424

Die Tabelle weist zunächst aus, dass von einer wirklichen Constanz des specifischen Factors nicht gesprochen werden kann und dass der Werth der Abweichungen für die verschiedenen auf einander bezogenen Stoffe ein wesentlich verschiedener ist.

Für Quecksilber auf Wasser bezogen giebt Hr. Dühring Quotienten an, die innerhalb der Druckgrenzen 5 bis 7600 mm um 0.12 abweichen, und noch günstiger fallen seine Berechnungen für dieselben Stoffe innerhalb der von uns innegehaltenen Druckgrenzen aus, da dort die Differenz der specifischen Factoren nur 0.07 beträgt.

Von unseren Berechnungen halten sich die von Brombenzol auf Benzol bezogenen Quotienten innerhalb derselben Grenzen, hier beträgt die grösste Abweichung ebenfalls nur 0.105. Dagegen verhalten sich die Dühring'schen Factoren, berechnet aus Benzylalkohol, bezogen auf Aethylalkohol, wesentlich ungünstiger. Hier wächst die grösste Differenz bis auf 0.313 und nimmt somit den fünffachen Werth der von Dühring angegebenen Abweichungen an.

Zur Klarstellung der Bedeutung der Differenz der Quotienten lassen wir in der folgenden Tabelle 2 die nach Dühring berechneten neben den von uns beobachteten Siedepunkten folgen und geben dazu jedesmal in einer dritten Spalte noch die Differenzen. Daraus wird erst recht deutlich werden, wie wenig allgemeine Giltigkeit dem Gesetze der correspondirenden Siedetemperaturen thatsächlich zukommt.

Tabelle 2[1]).

Beobachtete und nach Dübring berechnete Siedepunkte.

Druck	Brombenzol aus Benzol			Benzoësäure aus Benzol			Benzonitril aus Phenol			Benzol aus Aethylalkohol			Benzylalkohol aus Aethylalkohol		
	Spec. Factor: 1.238			Spec. Factor: 1.298			Spec. Factor: 1.170			Spec. Factor: 1.308			Spec. Factor: 1.544		
	Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.
mm	°C	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.
700	152.5	152.5	0.0	245.5	245.9	— 0.4	187.7	187.8	— 0.1	77.9	77.8	+ 0.1	201.7	202.1	— 0.4
650	149.5	149.7	— 0.2	242.9	242.9	0.0	184.8	184.3	+ 0.5	75.6	75.6	0.0	198.9	199.4	— 0.5
600	145.9	146.5	— 0.6	239.8	239.5	+ 0.3	181.6	180.8	+ 0.8	73.0	73.0	0.0	195.6	196.4	— 0.8
550	142.7	142.9	— 0.2	237.0	235.8	+ 1.2	178.1	177.4	+ 0.7	70.2	70.2	0.0	192.6	193.0	— 0.4
500	139.4	139.5	— 0.1	233.8	232.3	+ 1.5	174.4	173.8	+ 0.6	67.4	67.2	+ 0.2	189.0	189.6	— 0.6
450	135.4	135.8	— 0.4	230.0	228.4	+ 1.6	170.2	170.0	+ 0.2	64.4	64.0	+ 0.4	185.7	185.7	0.0
400	131.6	131.6	0.0	225.8	224.0	+ 1.8	165.8	165.6	+ 0.2	61.0	60.4	+ 0.6	182.0	181.5	+ 0.5
350	127.1	126.6	+ 0.5	221.5	218.8	+ 2.7	161.1	160.6	+ 0.5	57.0	56.6	+ 0.4	177.7	177.1	+ 0.6
300	122.0	121.2	+ 0.8	217.0	213.0	+ 4.0	155.3	155.0	+ 0.3	52.6	52.1	+ 0.5	172.6	171.6	+ 1.0
250	116.3	115.4	+ 0.9	211.0	206.9	+ 4.6	148.6	148.6	0.0	47.9	46.8	+ 1.1	167.1	165.5	+ 1.6
200	109.5	108.2	+ 1.3	204.9	199.4	+ 5.5	141.4	141.0	+ 0.4	42.1	40.8	+ 1.3	160.8	158.4	+ 2.4
150	101.0	99.9	+ 1.1	196.5	190.7	+ 5.8	132.8	131.6	+ 0.8	35.4	33.4	+ 2.0	152.1	149.6	+ 2.5
100	90.0	88.8	+ 1.2	185.9	179.0	+ 6.9	121.3	119.0	+ 2.3	26.4	23.3	+ 3.1	141.3	137.7	+ 3.6
50	73.0	71.0	+ 2.0	167.2	160.5	+ 6.7	103.9	100.9	+ 3.0	12.1	7.5	+ 4.6	124.4	119.0	+ 5.4
33	63.3	61.5	+ 1.8	157.6	150.5	+ 7.1	94.2	90.5	+ 3.7	4.4	1.4	+ 5.8	115.4	108.5	+ 6.9
25	—	—	—	—	—	—	88.0	83.9	+ 4.1	—	—	—	109.7	101.7	+ 8.0
Mittlere Differenz:	0.7° C.			3.6° C.			1.2° C.			1.4° C.			2.3° C.		

[1]) Der Druck 33 mm wurde gewählt, weil die hohe Tension des Benzols bei niederen Temperaturen ein weiteres Ausdehnen der Beobachtungen nicht gestattete.

Zur Wahl gerade dieser Stoffe aus der grösseren Zahl der von uns studirten Benzolderivate, an welchen wir das Dühring'sche Gesetz prüften, veranlasste uns folgende Ueberlegung: Im Brombenzol wie im Benzol lagen zwei Stoffe vor, die auch von anderer Seite bereits geprüft worden waren und mit unseren Zahlen gut übereinstimmten; ausserdem hatten wir an zwei verschiedenen Präparaten Benzol zwei vollständige Siedecurven bestimmt, die im höchsten Falle eine Abweichung von 0.2° C. ergeben hatten. Benzoësäure und Benzol wurden gewählt, weil sie unter den von uns untersuchten Stoffen diejenigen waren, deren Siedepunkte bei 760 mm die grösste Differenz zeigten; Benzonitril und Phenol, weil sich die Siedecurven dieser Stoffe am stärksten durchschnitten; Benzol und Aethylalkohol, weil es schon vorher bekannt war, dass sich ihre Siedecurven kreuzten. Benzylalkohol und Aethylalkohol wurden gewählt, einmal wegen ihrer Eigenschaft als zweier Alkohole und dann, weil auch für den Benzylalkohol von uns zwei vollständige Siedecurven construirt wurden, die ebenfalls eine ausserordentlich gute Uebereinstimmung zeigten.

Für die Berechnung der Siedepunkte des Brombenzols und des Benzylalkohols wurde der mittlere specifische Factor gewählt, der höchste für Benzol aus Aethylalkohol; für Benzoësäure aus Benzol und für Benzonitril aus Phenol je der zweithöchste, da für diese beiden Stoffe die Wahl des grössten Quotienten zu grosse Abweichungen hätte ergeben müssen.

Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Siedepunkten sind so grosse, dass sie auch nicht im Entferntesten sich aus Beobachtungsfehlern erklären lassen. Nach Maassgabe des von uns gewählten Coordinatennetzes zur Construction der Siedecurven würde für Benzylalkohol z. B. der Siedepunkt bei 25 mm Druck, wie er sich nach Dühring aus dem Aethylalkohol berechnet, um volle 8 cm unterhalb der von uns construirten Curve liegen. Schon an und für sich ein Unding, und gar, wenn man bedenkt, dass zu dieser Berechnung noch der günstigste Factor gewählt wurde, und die beiden verschiedenen, von uns unabhängig beobachteten und construirten Curven des Benzylalkohols gerade für diesen Druck von 25 mm mit 109.7° C. auch nicht um 0.1° C. abweichen, sondern absolut genau übereinstimmen, und ebenso für den Aethylalkohol gut mit den unsrigen übereinstimmende Vergleichscurven vorlagen.

Innerhalb der Beobachtungsgrenzen liegen etwa die Abweichungen für Brombenzol. Wenn aber in Betracht gezogen wird, dass auch für diese Berechnungen der mittlere specifische Factor zu Grunde gelegt wurde, und wenn wir weiter bedenken, dass die von Hrn. Young[1]) am Brombenzol beobachteten Zahlen in allen

[1]) Chem. Soc. Journ., Vol. 55, 1889, S. 503.

Fällen noch grössere Differenzen mit den berechneten aufweisen, als unsere Werthe, so darf nicht einmal *geschlossen* werden, dass Dühring's Gesetz für Brombenzol und Benzol strenge Giltigkeit habe.

Es könnte noch der Einwurf erhoben werden, dass die von uns gewählten Flüssigkeitspaare willkürliche seien. Dagegen schützt uns aber Hrn. Dühring's eigener Ausspruch: »Mein Gesetz soll eine allgemeine und überall gleichartige Beziehung zwischen den Siedetemperaturen aller Stoffe vorstellen«[1]). Diese ausdrückliche Erklärung Hrn. Dühring's deckt sich auch vollständig mit dem Wortlaute seines S. 1895 angeführten Gesetzes. Wir werden übrigens noch Gelegenheit haben, sämmtliche von uns untersuchten Stoffe auf das von Hrn. Dühring selbst als empfehlenswerth bezeichnete Wasser zu beziehen und daran das Gesetz einer erneuten Prüfung unterwerfen.

Wenn wir also das Dühring'sche Gesetz in seiner weitgreifendsten Fassung auch ablehnen müssen, so scheint uns doch die von Hrn. Ostwald[2]) gegebene Begründung, dass dieses Gesetz »an der Thatsache, dass die Dampfdruckcurven von Aethylalkohol und Benzol sich zwischen 50 und 70° kreuzen«, scheitere, keineswegs stichhaltig zu sein.

Dühring's Gesetz $\frac{T - \vartheta}{T' - \vartheta'} = q$ lässt sich offenbar auch ganz einfach folgendermaassen aussprechen: »Die gleichen Druckabnahmen entsprechenden Siedetemperaturabnahmen verhalten sich proportional«. Eine solche Proportionalität kann aber sehr wohl bestehen bleiben, auch wenn die beiden Curven sich kreuzen. So ist denn auch die gefundene Differenz zwischen berechneten und beobachteten Siedepunkten bei dem aus dem Phenol berechneten Benzonitril im Maximum wie im Mittel, obgleich aus ungünstigstem Factor berechnet, wesentlich geringer, als die Differenz der Siedepunkte für Benzoësäure aus Benzol und Benzylalkohol aus Aethylalkohol, und doch kreuzen sich die Curven der beiden ersteren Stoffe, während das bei den anderen nicht der Fall ist.

Würden wir zur Berechnung des Phenols den mittleren Factor gewählt haben, so würde die Maximaldifferenz von 4.1 auf 2.8° C. die mittlere Abweichung von 1.2 auf 0.8° C. gesunken sein, und sich damit der besten Bestimmungsreihe, der des Brombenzols aus dem Benzol, angeschlossen haben, trotzdem sich die Curven des Phenols und Benzonitrils, wie gesagt, durchschneiden.

In seiner gegen Hrn. A. Winkelmann gerichteten Arbeit: »Zum Schutze des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen« sagt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., 13, 1894, S. 495.

[2]) Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chem., 1, Stöchiometrie, S. 319, 2. Aufl., Leipzig 1891.

Hr. Dühring: »Diese Factoren sind auf irgend eine beliebige Flüssigkeit als Einheit zu beziehen; wählt man, wie es ja auch bei der Dichtigkeit und anderen derartigen Grössen üblich ist, das Wasser zur Einheit und bezeichnet den Siedepunkt jeder Flüssigkeit bei dem Drucke, wo das Wasser bei 0° siedet, mit r, so ist: $t' = r + qt$, wo t der Siedepunkt des Wassers und t' der Siedepunkt der Flüssigkeit mit den Constanten r und q bei demselben Druck ist« [1]).

Der Dampfdruck des Wassers ist bei $0^0 = 4.6$ mm. Hr. Ostwald schlägt statt dieses Ausdruckes einen anderen vor, welcher von der Siedetemperatur unter gewöhnlichem Drucke, 76 cm, ausgeht, »weil r experimentell schwerlich scharf zu bestimmen ist« [2]). Dieser Auffassung schliesst sich auch Hr. Dühring in seiner jüngsten Veröffentlichung und aus denselben Gründen an [3]). Wir befinden uns dennoch in der glücklichen Lage, dieses r experimentell bestimmt zu haben, und wollen in Folge dessen die Bestimmung von t' für die verschiedenen Benzolderivate ganz nach dem Vorschlage Dühring's ausführen. Den Erfolg zeige die folgende Tabelle 3.

Tabelle 3 [4]).

Substanz	Specifischer Factor auf Wasser bezogen	Druck: 1 mm			Druck: 10 mm			Druck: 33 mm			Druck: 100 mm		
		Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.
Brombenzol .	1.271	10.9	4.3	- 6.6	40.6	42.9	+2.3	63.3	67.3	+4.0	90.0	94.1	+4.1
Benzaldehyd .	1.296	29.3	24.1	- 5.2	62.0	63.5	+1.5	85.6	88.4	+2.8	112.5	115.7	+3.2
Benzonitril . .	1.349	38.4	30.1	- 8.3	69.1	71.1	+2.0	94.2	97.0	+2.8	121.3	125.4	+4.1
Anilin	1.271	43.1	32.7	-10.4	69.2	71.3	+2.1	92.8	95.7	+2.9	119.4	122.5	+3.1
Phenol	1.201	44.8	38.5	- 6.3	73.5	75.0	+1.5	95.8	98.1	+2.3	120.2	123.4	+3.2
Nitrobenzol .	1.368	53.1	45.5	- 7.6	85.4	87.1	+1.7	110.4	113.4	+3.0	139.9	142.2	+2.3
Benzylalkohol	1.255	60.9	55.7	- 5.2	92.6	93.8	+1.2	115.4	117.9	+2.5	141.3	144.4	+3.1

Aus der Tabelle geht abermals hervor, dass das Dühring'sche Gesetz keine allgemeine Gültigkeit hat. Die Abweichungen übersteigen bei Weitem die Fehlergrenzen, und unter keinen Umständen dürften die Beobachtungen nach Maassgabe des Gesetzes geändert werden, wie das Hr. Dühring [5]) beansprucht mit folgenden Worten: »Sind diese Abweichungen stark oder unregelmässig, so müssen sie als sicheres Symptom der Ungenauigkeit der betreffenden Beobachtungs-

[1]) Wiedemann's Annalen, 11, 1880, S. 164.
[2]) Ostwald, Stöchiometrie, S. 318.
[3]) Wiedemann's Annalen, 52, 1894, S. 558.
[4]) Vergleiche Anmerkung zu Tabelle 2.
[5]) Zeitschr. f. physikal. Chem., 13, 1894, S. 497.

reihe angesehen werden, und das überall sonst bewährte Gesetz ist ein Hülfsmittel, derartige Beobachtungen zu prüfen und zu sichten.«

Zum Beweise dieser unserer Ansicht wollen wir den Genauigkeitsgrad unserer Beobachtungen prüfen. Es genügt, das an einem Stoffe, dem Brombenzol, durchzuführen. Zunächst geben wir die Reihe unserer Original-Beobachtungen am Brombenzol bis 10 mm Druck.

Tabelle 4.

Druck mm	Temp. °C.	Druck mm	Temp. °C.	Druck mm	Temp. °C.	Druck mm	Temp. °C.
0.1	0.0	1.2	13.0	3.0	22.7	6.6	33.9
0.1	1.5	1.3	13.3	3.4	24.1	7.0	34.6
0.3	3.5	1.6	15.5	3.6	25.0	7.1	35.1
0.3	4.5	1.7	15.9	4.2	27.2	7.8	36.2
0.4	5.3	1.7	16.1	4.3	27.4	8.0	36.5
0.4	5.9	1.8	16.2	4.6	28.5	8.1	36.7
0.4	6.5	2.1	17.9	5.0	29.9	8.7	38.0
0.6	6.9	2.1	18.0	5.2	30.7	9.0	38.4
0.7	8.3	2.4	19.3	5.5	31.3	9.6	39.9
0.8	10.2	2.5	19.5	5.5	31.5	9.8	40.0
0.9	10.1	2.7	21.1	5.9	32.7	10.5	41.3
0.9	10.6	2.8	21.3	6.1	32.9	10.6	41.5

Zu bemerken ist dabei, dass die Bestimmungen nicht in einer, sondern in drei verschiedenen Reihen ausgeführt wurden, die oben in Tabelle 3 nur nach der Grösse des Druckes geordnet und zusammengestellt wurden. Aus diesen Beobachtungen sind zwei verschiedene Curven im Maassstab 1° C. und 1 mm Druck gleich 1 cm der Zeichnung behufs graphischer Interpolation und zugleich zur Prüfung der Genauigkeit der graphischen Methode construirt worden, die folgende Ablesung gestatteten:

Tabelle 5.

Druck mm	Curve I °C.	Curve II °C.	Differenz °C.
0.5	6.6	6.5	0.1
1	10.9	10.9	0.0
1.5	14.6	14.6	0.0
2	17.6	17.5	0.1
2.5	20.2	20.0	0.2
3	22.6	22.3	0.3
3.5	24.7	24.4	0.3
4	26.5	26.3	0.2
4.5	28.5	28.1	0.4
5	29.8	29.8	0.0
6	32.4	32.5	0.1
7	34.8	34.8	0.0
8	36.9	36.9	0.0
9	38.8	38.8	0.0
10	40.6	40.6	0.0

Wir lassen uns daran genügen, unsere Beobachtungen bis 10 mm Druck mitzutheilen, da sie den Zweck, Einblick in die Genauigkeit unserer Beobachtungen und Methode zu geben, vollauf erfüllen.

Die grösste Abweichung zweier beim gleichen Drucke ausgeführten Beobachtungen (Tabelle 4) beträgt 1.2° C. und das bei dem sehr niederen Druck von 0.4 mm und der niederen Temperatur von nur 6° C., wo selbstverständlich Messungen von Dampftemperaturen, wegen der Höhe der umgebenden Lufttemperatur, besonders schwer genau ausführbar sind. In allen anderen Fällen beträgt die Differenz für gleiche Drucke nur 0.2° C. Die beiden Curven (Tabelle 5) weichen im Maximum 0.4° C., im Mittel 0.1° C. für den gleichen Druck ab. Die Maximalabweichung ist leicht erklärlich, weil, wie ein Vergleich der Differenzen zeigt, Curve I zwischen 3.5 und 4.5 mm mit einem constructiven Fehler behaftet ist.

Das sind also die Abweichungen der Beobachtungen! Zwischen den berechneten und beobachteten Zahlen zeigen sich für das Brombenzol aus Wasser berechnet folgende Differenzen: 6.6° C. bei 1 mm, 2.3° C. bei 10 mm, 4.0° C. bei 33 mm, 4.1° C. bei 100 mm. Und da beansprucht Hr. Dühring, dass man die Beobachtungen nach seinem Gesetze prüfe und sichte!

Wollte man das wirklich thun, so würde man finden:

Berechnete Siedepunkte des Brombenzols nach Dühring

aus Wasser:	33 mm	Druck	= 67.3° C.;	100 mm	Druck	= 94.1° C.
» Benzol:	33 »	»	= 61.5° »	100 »	»	= 88.8° »
		Differenz:	5.8° C.		Differenz:	5.3° C.

An welchen Berechnungen sollen nun die Beobachtungen geprüft, nach welchen gesichtet werden?

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, lässt sich die Siedecurve des Brombenzols aus der des Benzols mit im Ganzen guter Annäherung berechnen, wie Tabelle 3 lehrt, gar nicht dagegen aus der Siedecurve des Wassers. Hrn. W. Nernst's Urtheil über das Dühring'sche Gesetz ist also durchaus berechtigt: »Zur Interpolation dürfte diese Formel wegen ihrer Einfachheit in einzelnen Fällen sich empfehlen; Anspruch, ein strenges Naturgesetz zum Ausdruck zu bringen, darf sie jedoch nicht erheben«[1]).

Basel, den 5. Juli 1894.

[1]) W. Nernst und A. Hesse, »Siede- und Schmelzpunkt«, Braunschweig, Vieweg, 1893, S. 13.

357. C. Willgerodt: Ueber Jodoso- und Jodopseudocumol.

(Eingegangen am 2. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Pseudocumyljodidchlorid, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_3\overset{4}{C}H_3\overset{5}{(}JCl_2)$.

Leitet man in eine sehr concentrirte, durch eine Kältemischung gekühlte Chloroformlösung des Jodpseudocumols der Formel $C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_3\overset{4}{C}H_3\overset{5}{J}$ Chlor ein, so scheidet sich aus derselben eine gelbe, scheinbar amorphe Masse aus, während das von derselben erhaltene Filtrat ziemlich lange, gelbe Säulen liefert. Das aus Chloroformlösungen dargestellte Pseudocumyljodidchlorid ist leicht zersetzlich und hält sich aus diesem Grunde nicht lange; es verhält sich ganz ähnlich wie das β-Naphtyljodidchlorid; beim Liegen an der Luft fängt es in manchen Fällen an zu rauchen und zersetzt sich bald darauf unter Aufschäumen. Das aus Chloroform gewonnene, zwischen Fliesspapier getrocknete Pseudocumyljodidchlorid zersetzte sich schon bei ungefähr 40°. Weit beständiger als dieses Product sind diejenigen Prismen, die auskrystallisiren, wenn man in eine Eisessiglösung des Jodpseudocumols Chlor einleitet. Die auf diesem Wege dargestellten Krystalle schmelzen und zersetzen sich gleichzeitig bei ca. 67—68°; steigert man die Temperatur auf 70°, so tritt lebhaftes Aufschäumen ein. Breitet man solche Prismen auf einem Uhrglase aus und lässt sie an der Luft stehen, so zersetzen sie sich langsam, selbst nach einem Monate ist alsdann ihre gelbe Farbe noch nicht gänzlich verschwunden. — Beim Titriren des aus Jodkaliumlösungen durch dieses Jodidchlorid ausgeschiedenen Jodes mittels unterschwefligsaurem Natron wurden statt 22.39 pCt. nur 12.7 und 8.66 pCt. Chlor gefunden, ein Beweis dafür, dass sich das Pseudocumyljodidchlorid während des Titrirens in sich selbst derartig umsetzen muss, dass es nach der stattgefundenen Reaction kein Chlor mehr abzugeben vermag. Höchst wahrscheinlich geht das Pseudocumyljodidchlorid bei seiner Umwandlung in ein Chlorjodpseudocumol über. Für diese Ansicht spricht die Thatsache, dass dasjenige Pseudocumyljodidchlorid, welches aus Chloroformlösungen erhalten worden war, beim Trocknen an der Luft teigig wurde und dabei stark rauchte; wurden solche weiche Massen, die meist einen rothen Teint angenommen hatten, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, so wurden sehr schöne, lange, weisse Nadeln erhalten, die zwischen 155—160° schmolzen. Ich behalte mir vor, die Art der scheinbar von selbst eintretenden Umsetzung des Pseudocumyljodidchlorids und die dabei entstehenden Körper genauer zu studiren.

2. Jodosopseudocumol, $C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_3\overset{4}{C}H_3\overset{5}{(}JO)$.

Wird das aus Eisessig- oder auch Chloroformlösungen erhaltene Jodidchlorid mit Laugen oder mit Lösungen von Kalium- oder Na-

triumcarbonat geschüttelt oder verrieben, so geht es binnen kurzer Zeit in eine fast weisse Masse über; wird dieselbe an der Luft getrocknet und darauf mit Chloroform ausgeschüttelt, um das Jodpseudocumol zu entfernen, so wird sie gallertartig. Von dieser Gallerte filtrire man die Chloroformlösung ab und trockne erstere. Durch vorstehende Operationen gewinnt man schliesslich das Jodosopseudocumol in Form eines hellgelben amorphen Pulvers. — Das gereinigte und getrocknete Jodosopseudocumol ist fast unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Wasser; auch in Alkohol löst es sich schwer; beim Erkalten der alkoholischen Lösung erstarrt dieselbe vollständig zu einer Gallerte, aus der sich beim Verschwinden des Alkohols die amorphe Jodosoverbindung ausscheidet. In Eisessig löst sich das Jodosopseudocumol leichter auf; aber auch hier wurde beim Erkalten der Lösung eine Gallerte enthalten; sehr wahrscheinlich ist in derselben das Acetat enthalten.

Beim Titriren des Jodosopseudocumols wurden 5.86 statt 6.11 pCt. Sauerstoff gefunden; bei der Ausführung der Analyse darf nicht zu wenig Eisessig zu der wässrigen Jodkaliumlösung gesetzt werden, weil sich sonst das entstehende Jodpseudocumol ausscheidet, Jod auflöst und dadurch die Umsetzung desselben mit der Lösung des unterschwefligsauren Natrons sehr erschwert. — Erhitzt man Jodosopseudocumol im Schmelzpunktröhrchen, so ändert sich seine Farbe bei ungefähr 120—125°; diese Farbwandlung dürfte wohl mit seiner Umsetzung zusammenhängen; steigert man die Temperatur dann weiter auf 150—155°, so schrumpfen die Massen zusammen, sie schmelzen aber erst bei 171° und nehmen dabei eine gelbe Farbe an; bei 173 bis 175° tritt starkes Aufschäumen und Rothfärbung der Flüssigkeit ein. — Schliesslich sei noch erwähnt, dass dem Jodosopseudocumol der Geruch der Jodosoverbindungen eigen ist.

3. Jodopseudocumol, $C_6H_2\overset{1}{CH_3}\overset{2}{CH_3}\overset{4}{CH_3}\overset{5}{(JO_2)}$.

Um das Jodopseudocumol rasch und ohne Umstände darzustellen, verfahre man folgendermaassen: Man setze das entsprechende Jodidchlorid mit verdünnter Natronlauge um, filtrire das entstandene Jodosopseudocumol ab, wasche es mit Wasser aus und koche es alsdann sofort mit Wasser; vereinigt man nach vollzogener Umsetzung drei bis vier der hintereinander erfolgten wässrigen Abkochungen, so scheiden sich beim Eindampfen derselben weisse, weiche Nadeln aus, die sich bei 210° unter Verpuffung zersetzten. Löst man die aus Wasser erhaltenen weissen Krystallmassen in Eisessig auf, so erstarrt eine solche Lösung beim Erkalten zu einer Gallerte, und wenn man letztere vollständig zur Trockne eindampft, so restiren auch hier wieder kleine weisse, weiche Nädelchen, deren Explosionspunkt in-

dessen auf 212° gestiegen ist. Das Jodopseudocumol ist in Aether und Benzol unlöslich, in Chloroform ist es sehr schwer löslich und scheidet sich aus solcher Lösung in Form feiner, geschlängelter Nädelchen oder Fädchen aus. Heisse alkoholische Lösungen dieser Verbindung erstarren beim Erkalten zu durchsichtigen Gallerten von solcher Consistenz, dass man die Gefässe, worin sie sich befinden, umdrehen kann, ohne dass Flüssigkeiten ablaufen. Nach dem vollständigen Verjagen des Alkohols hinterbleiben weissliche Massen zurück.

Beim Titriren des bei 212° ohne Knall verpuffenden Jodopseudocumols wurden 11.69 pCt. statt 11.51 pCt. Sauerstoff gefunden.

Um die im Vorstehenden besprochenen Körper mit ihren hauptsächlichsten Eigenschaften rasch überblicken zu können, gebe ich folgende Tabelle:

Verbindung	Farbe	Form	Zersetzungspunkt
$C_6H_2(CH_3)_3JCl_2$ . .	gelb	Pulver oder Prismen	67—68°
$C_6H_2(CH_3)_3JO$ . . .	hellgelb	amorph	Schmp. d. bereits umgesetzten Subst. geg 171°
$C_6H_2(CH_3)_3JO_2$ . .	weiss	weiche Nädelchen oder Fädchen	Explosionspunkt 212°.

358. F. W. Küster: Zur jodometrischen Bestimmung von β-Naphtol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg a. L.]

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

In diesen Berichten (23, 2754) beschrieben vor einigen Jahren J. Messinger und G. Vortmann ein Verfahren, das gestatten sollte, ausser anderen Phenolen auch das β-Naphtol in alkalischer Lösung jodometrisch scharf zu bestimmen. Bei einem Versuch, die fragliche Methode zu benutzen[1]), stiess ich aber auf unerwartete Schwierigkeiten, und ich erhielt Resultate, welche mit den aus guten Gründen zu erwartenden nicht recht in Einklang zu bringen waren. Ich ging deshalb zur Prüfung der Methode über.

0.2910 g sorgfältigst gereinigtes und frisch im Vacuum destillirtes β-Naphtol wurden in 3 ccm 3.6fach normaler Natronlauge (also etwa 5 NaOH auf 1 $C_{10}H_7OH$) gelöst und mit Wasser auf 300 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden wechselnde Mengen nach der l. c.

[1]) Für andere Phenole, als β-Naphtol, habe ich die Methode nicht anzuwenden versucht.

gegebenen Vorschrift bei 60° mit $^1/_{10}$ *n*-Jodlösung versetzt und nach dem Abkühlen und Ansäuern mit etwa $^1/_{20}$ *n*-Thiosulfatlösung zurücktitrirt. Die Resultate ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Versuchsreihe 1.

No.	β-Naphtol ccm	$^1/_{10}$ *n*-Jod ccm	Thiosulfat ccm	β-Naphtol gef.	β-Naphtol aug.	gef.: aug. mal 100
0	—	10	20.26	—	—	—
1	10	10	15.75	0.0107	0.0097	110.4
2	20	10	11.17	0.0216	0.0194	111.1
3	25	10	8.40	0.0281	0.0242	116.1
4	50	20	16.55	0.0569	0.0485	117.1
5	75	30	23.00	0.0896	0.0727	123.2
6	100	40	32.67	0.1148	0.0970	118.2

Es wurde also stets bedeutend mehr β-Naphtol gefunden als wirklich angewendet worden war, und zwar schwankt das Verhältniss der gefundenen zu der angewendeten Menge innerhalb ziemlich weiter Grenzen, wie die letzte Spalte (gef.: aug.) mal 100 zeigt. Es folgt hieraus, dass der Wirkungswerth von Jod gegen β-Naphtol ein veränderlicher, von Concentrationsverhältnissen abhängiger ist. Dies wurde auch vollständig bestätigt durch die

Versuchsreihe 2[1]).

No.	β-Naphtol g	$^1/_{10}$ *n*-Jod ccm	Thiosulfatlösung Verbrauch	Δ gegen 0	Δ für 0.01 g β-Naphtol	β-Naphtol gefunden
0	—	25	50.15	—	—	—
1	0.0102	»	44.15	6.00	**5.88**	0.0102
2	0.0300	»	34.87	15.28	**5.09**	0.0305
3	0.0414	»	30.36	19.79	**4.78**	0.0413
4	0 0430	»	29.64	20.51	**4.77**	0.0431
5	0.0719	»	18.79	31.36	**4.36**	0.0716
6	0.0812	»	15.47	34.68	**4.27**	0.0811

Die in Spalte 2 angegebenen Mengen β-Naphtol wurden in je 0.6 ccm Natronlauge (3.6fach normal) und 100 ccm Wasser gelöst, bei 60° mit 25 ccm $^1/_{10}$ *n*-Jodlösung versetzt und nach dem Abkühlen und Ansäuern mit etwa $^1/_{20}$ *n*-Thiosulfatlösung zurücktitrirt. Wie die vorletzte Spalte zeigt, ist der Minderverbrauch Δ an Thiosulfatlösung für je 0.01 g angewandten β-Naphtols durchaus nicht constant, sondern in hohem Grade von der Concentration der β-Naphtollösung abhängig. Dass Messinger und Vortmann gerade immer 3 Atome Jod auf 1 Mol. β-Naphtol verbrauchten, war also lediglich Zufall;

[1]) Ueber die letzte Spalte vergleiche weiter unten.

wohl aber muss hervorgehoben werden, dass man immer sehr gut mit einander stimmende Resultate erhält, so lange man mit nahe gleichbleibenden Concentrationen arbeitet, wie jene Forscher es ja auch wirklich thaten.

Mir lag nun aber daran, das β-Naphtol in äusserst verdünnten, sehr verschieden concentrirten, wässrigen Lösungen zu bestimmen, die im Liter nur 0.01 bis 0.5 g Substanz enthielten, und es gelang mir auf dem von Messinger und Vortmann eingeschlagenen Wege trotz des wechselnden Wirkungswerthes von Jod gegen β-Naphtol letzteres in je 100 ccm seiner verdünntesten Lösungen bis auf wenige Zehntel-Milligramme sicher zu ermitteln.

Um mein Ziel zu erreichen, arbeitete ich noch mehrere Versuchsreihen ähnlich wie die vorige durch, stellte die Resultate graphisch dar und gelangte von der ausgeglichenen Curve zu der folgenden Interpolationstabelle, welche direct den Minderverbrauch an Thiosulfatlösung in Beziehung setzt zu dem gefundenen β-Naphtol, bei jedesmaliger Anwendung von 100 ccm Lösung des letzteren, 0.6 ccm Natronlauge (3.6fach normal) und 25 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung. Der Verlauf der Differenzen Δ zeigt, wie regelmässig sich der Wirkungswerth des Jods mit der Concentration ändert.

Tabelle zur Berechnung des gefundenen β-Naphtols aus dem Minderverbrauch an Thiosulfatlösung.

Thiosulfat ccm	β-Naphtol g	Δ $^1/_{10}$ mg	Thiosulfat ccm	β-Naphtol g	Δ $^1/_{10}$ mg	Thiosulfat ccm	β-Naphtol g	Δ $^1/_{10}$ mg
0	0.0000	13	12	0.0231	22	24	0.0519	26
1	13	15	13	253	23	25	544	26
2	28	17	14	276	23	26	570	26
3	45	18	15	299	23	27	596	27
4	63	19	16	322	24	28	623	27
5	82	20	17	346	24	29	649	27
6	102	21	18	370	24	30	675	28
7	123	21	19	394	24	31	701	28
8	144	21	20	418	25	32	729	28
9	165	22	21	443	25	33	756	29
10	187	22	22	468	25	34	783	29
11	209	22	23	494	25	35	812	—

Mit Hülfe dieser Tabelle habe ich nun die in Versuchsreihe 2 angewendeten Mengen β-Naphtol rückwärts berechnet und in der letzten Spalte jener Reihe aufgeführt. Die Uebereinstimmung der gefundenen mit den wirklich angewendeten Mengen ist eine ganz vorzügliche, übrigens ohne Schwierigkeit zu erreichende.

Die Tabelle ist nun noch einer anderen Prüfung unterzogen worden. Von einer bei Zimmertemperatur (19°) gesättigten Lösung von β-Naphtol

in Wasser nahm ich ansteigende Volumina, 10, 20, 30 bis 100 ccm, füllte mit Wasser immer bis auf 100 ccm auf und bestimmte das β-Naphtol wie *oben*. Das Ergebniss ist zusammengestellt in der folgenden

Versuchsreihe 3.

No.	β-Naphtol ccm	Wasser ccm	Thiosulfat Verbrauch	Δ gegen 0	β-Naphtol gef. g	Verhältnisszahlen
0	—	100	50.15	—	—	—
1	10	90	46.74	3.41	0.0052	0.98
2	20	80	44.01	6.14	105	1.98
3	30	70	41.41	8.74	160	3.02
4	40	60	39.03	11.12	212	4.00
5	50	50	36.73	13.42	263	4.96
6	60	40	34.43	15.72	316	5.96
7	70	30	32.06	18.09	372	7.01
8	80	20	30.02	20.13	421	7.94
9	90	10	27.64	22.51	481	9.07
10	100	—	25.47	24.68	538	10.14

Wie die letzte Spalte zeigt, stehen die gefundenen Mengen β-Naphtol zu einander sehr nahe in dem verlangten Verhältniss von 1 : 2 : 3 : 4 u. s. w., so dass also die oben gegebene Tabelle sehr wohl den an sie gestellten Anforderungen genügt. Zwei weitere Versuchsreihen gaben übrigens gleich gute Resultate, die Verhältnisszahlen der einen waren 1.02, 2.01, 3.02, 3.97, 4.97, 6.01, 7.02, 7.99, 9.16 und 10.02.

Die von Messinger und Vortmann nach dem Ansäuern und vor der Rückmessung des Jodes vorgeschriebene Filtration wird übrigens, wenigstens beim β-Naphtol, zweckmässig unterlassen; denn die Resultate fallen viel gleichmässiger aus, wenn man nicht filtrirt. Das als flockiger Niederschlag ausfallende jodirte Product schliesst nämlich hartnäckig Jod ein, das sich nur sehr schwer auswaschen lässt. Ich fand es zweckmässiger, nach dem Ansäuern direct mit einem kleinen Ueberschuss von $^1/_{20}$ n-Thiosulfatlösung zu versetzen und nach kurzem Stehen mit $^1/_{50}$ n-Jod zurückzumessen. Wenn auch der grünliche, in der Flüssigkeit suspendirte Niederschlag die Bildung der blauen Jodstärke etwas weniger scharf hervortreten lässt, so wird man doch, namentlich im durchfallenden Lichte, selten über den Mehr- oder Minderzusatz auch nur eines Tropfens der $^1/_{50}$ Jodlösung im Zweifel sein.

Der Wirkungswerth von Jod gegen β-Naphtol ist nun nicht nur von der relativen Concentration des letzteren abhängig, sondern auch die Menge des angewendeten Jods, ganz besonders aber die der Natronlauge beeinflusst ihn in hohem Grade, wie aus besonderen, hier nicht aufgeführten Versuchsreihen hervorgeht. Die schliesslichen Resultate der Titrationen hängen also in nicht vorherzusehender Weise von drei Factoren ab, so dass bei Nichtbeachtung dieser verwickelten

Beziehungen ein unentwirrbares Durcheinander entsteht, das dazu führen könnte, an der Verwerthbarkeit der Einwirkung von Jod auf β-Naphtol für titrimetrische Zwecke überhaupt zu verzweifeln. Aus dem Vorstehenden ist aber ersichtlich, dass sich auch auf Reactionen, die unter verschiedenen Bedingungen quantitativ ganz verschieden verlaufen, sehr wohl unbedingt zuverlässige Titrirmethoden gründen lassen, wenn man nur die Mühe nicht scheut, durch systematisches Vorgehen die Abhängigkeit der Resultate von allen Aenderungen der Verhältnisse, die eintreten können, festzulegen.

359. Johannes Thiele und Arthur Lachman: Ueber das Nitramid.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 9. Juli.)

Vor Kurzem theilten wir mit[1]), dass sich aus dem Urethan durch Salpeterschwefelsäure leicht Nitrourethan, $NO_2.NHCOOC_2H_5$, gewinnen lässt. Seitdem ist es uns gelungen, dasselbe in Nitramid, $NO_2.NH_2$, überzuführen.

Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von Nitrourethan oder einem seiner Salze mit stark überschüssiger, concentrirter, methylalkoholischer Kalilösung, so krystallisirt nach kurzem Stehen in Eis nitrocarbaminsaures Kalium, $NO_2.NK.COOK$, in schönen Blättern aus. Wird dieses Salz in Wasser gelöst, so zerfällt es augenblicklich unter starker Erhitzung in Kaliumcarbonat und Stickoxydul.

Trägt man das Kalisalz dagegen in ein Gemisch von Eis und überschüssiger Schwefelsäure ein, so zerfällt die frei werdende Nitrocarbaminsäure in Nitramid und Kohlensäure. Der mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung wird das Nitramid durch sehr anhaltendes Ausäthern entzogen. Die Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Aethers im Luftstrome das Nitramid in schönen, wasserhellen Prismen. Durch Auflösen in Aether und Fällen mit Ligroïn werden glänzende, weiche Blätter erhalten, die bei 72° unter Zersetzung schmelzen. Die geringsten Spuren Feuchtigkeit drücken den Schmelzpunkt sehr stark herab. Nitramid ist schon bei Zimmertemperatur etwas flüchtig, es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Wasser, Aceton, schwerer in Benzol, nicht in Ligroïn. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Nitramid ist äusserst zersetzlich, schon durch Mischen mit CuO, $PbCrO_4$, selbst mit Glaspulver, zerfällt es unter starker

[1]) Diese Berichte 27, 1519.

Erhitzung in Stickoxydul und Wasser. Da der Körper bei raschem Erhitzen über den Schmelzpunkt leicht verpufft, boten die Analysen einige Schwierigkeiten.

Analyse: Ber. für $NH_2.NO_2$.

Procente: N 45.16, H 3.23, C —

Gef. » » 44.97, » 3.47, » 0.43.

Durch vorsichtiges Erhitzen über den Schmelzpunkt und Auffangen des gebildeten Wassers wurden gefunden H 3.47, ber. 3.23 pCt.

Die Eigenschaften der meisten Alkylnitramine machten von vornherein wahrscheinlich, dass das Nitramid in alkalischer Lösung recht beständig sein würde. Hinsberg hat dieser Vermuthung gelegentlich seiner Untersuchung des Benzolsulfonnitramids Ausdruck gegeben[1]). Um so überraschender war es uns, dass Nitramid nicht bloss von ätzenden Alkalien, sondern auch von Carbonaten, Ammoniak, Borax, ja selbst von Natriumacetat, in der Kälte augenblicklich in Stickoxydul und Wasser gespalten wird.

Es scheint danach, als ob Salze des Nitramids, wenigstens in Lösung, nicht existenzfähig seien.

Man kann diese Zersetzung als Reaction auf Nitramid benutzen. Festes Nitramid verpufft mit Aetzlauge unter Feuererscheinung. Durch Zersetzung mit Aetzkali im Nitrometer wurden 68.1 pCt. N_2O erhalten, ber. 71.0 pCt. Die geringe Differenz dürfte durch die Löslichkeit des Stickoxyduls in der Sperrflüssigkeit bedingt sein.

Die ätherische Lösung des Nitramids lässt mit alkoholischem Ammoniak ein Salz fallen, das sich aber sofort unter Gasentwicklung zersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure oder heisses Wasser zersetzen den Körper ebenfalls. Bei der Reduction entsteht ein stark reducirender Körper, wahrscheinlich Hydrazin.

Bereits 1890 hat Mathieu-Plessy angegeben[2]), durch Erhitzen von Ammoniumnitrat mit Oxalsäure das Nitrat einer Base, $NH_2.NO_2$, erhalten zu haben. In der ganz kurzen Notiz ist weder ein Wort über die Eigenschaften des Körpers, noch irgend eine analytische Zahl, noch etwas Näheres über die Darstellung angegeben. Die oben angegebenen Eigenschaften des Nitramids lassen die Angaben von Hrn. Mathieu-Plessy äusserst zweifelhaft erscheinen, doch wollen wir seinen Versuch wiederholen.

Wir behalten uns das fernere Studium des Nitramids vor, auch hoffen wir, gestützt auf die Kenntniss seiner Eigenschaften, es auf anorganischem Wege darzustellen.

[1]) Diese Berichte 25, 1195. [2]) Compt. rend. 1890, **111**, 354.

360. B. Kosmann: Ueber die Bindung des Wassers in anorganischen Salzen.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Im 9. Heft dieses Jahrganges der »Berichte« veröffentlicht Hr. Surawicz eine Arbeit über die krystallographischen Symmetrieverhältnisse der wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen gleich zusammengesetzter Salze. Ich darf darauf verweisen, dass ich dieselbe Materie schon im Jahre 1889 bearbeitet habe (vergl. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1889, S. 85: »Die Gruppirung der Atome als die Ursache der physikalischen Eigenschaften der Minerale«) und zwar nicht, wie der Hr. Verf. symptomatisch an einzelnen Mineralen, sondern aus dem Princip meiner Hydratisationstheorie und der dieselbe begründenden thermochemischen Grundlagen heraus. Während sich jene Arbeit lediglich mit den Einzelerscheinungen beschäftigt, giebt meine Theorie allgemein eine erschöpfende Erklärung und stellt sich inmitten des Mechanismus der durch die Wasseraufnahme veranlassten und bedingten molecularen Umlagerung.

Ich habe allerdings die Erfahrung für mich oder, wenn man will, gegen mich, dass, wiewohl ich seit 1887 über das Thema der Hydratisation auf der Grundlage thermochemischer Principien viel geschrieben und gesprochen habe, die herrschende Schule der Mineralogen und Mineralchemiker meiner Theorie noch immer den Rücken kehrt, wohl aus dem Grunde, weil die meisten unserer Docenten noch immer es nicht für nöthig halten, in die Thermochemie einzudringen —, aber das kann mich nicht abhalten, die geradezu umwälzende Bedeutung einer richtigen Hydratisationstheorie für die richtige Deutung der Constitution der Mineralien wie für die Ableitung geologischer Vorgänge als die allein maassgebende, immer wieder ins Gefecht zu führen.

Ich darf ohne Prätension behaupten, der Erste gewesen zu sein, der dem sogen. »Krystallwasser« als einem asylum ignorantiae seine richtige Stellung angewiesen, d. h. es einfach aus der Wissenschaft hinausgewiesen hat. Ich muss in dieser Beziehung immer wieder die Frage stellen: Was denkt sich der Lehrer oder der Lernende bezüglich des Unterschiedes der Constitution der Salze wie z. B. Na_2SO_4, $Na_2SO_4 . 7\,H_2O$ oder $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$?

In meiner oben angeführten Abhandlung heisst es (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1889, S. 95): pp. Es ergiebt sich, dass mit der unter dem Einfluss der wachsenden Wärmetönung sich verschiebenden Gruppirung der Atome eine Aenderung in den Symmetrieverhältnissen der Krystalle eintreten muss und dass die weitgehendste Verschiebung in der Atomgruppirung ihren Ausdruck in der Bildung eines asym-

metrischen Ellipsoïds finden wird. Mit zunehmender Wärmetönung entsteht daher eine polare Anordnung der Atome innerhalb des krystallisirenden Moleküls in der Art, dass dadurch ein Uebergang aus dem Krystallsystem vollkommenerer Symmetrie zu einer weniger symmetrischen Krystallform hervorgerufen wird.«

Diese Aenderung der Symmetrieverhältnisse beschränkt sich daher nicht auf das Verhältniss zwischen wasserfreien und wasserhaltigen Salzen derselben Verbindung, sondern sie erstreckt sich auch auf die wasserfreien dimorphen Gestalten derselben Verbindung und liegen auch, wie ich dies a. a. O. ausgeführt habe, die morphotropischen Erscheinungen in deren Bereich, eine Sache, welche Rinne (dessen Untersuchungen am Apophyllit in dem Aufsatz von Surawicz erwähnt werden) nur ahnungsweise gestreift hat.

361. Adolf Baeyer und O. Manasse: Ueber die Einwirkung von Nitrosochlorid auf Menthon.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 10. Juli.)

Nachdem Claisen und Manasse den Campher in ein Isonitrosoketon verwandelt und aus letzterem das Campherchinon dargestellt hatten, lag es nahe, auch das Menthon einer analogen Behandlung zu unterwerfen. Die Aussicht, auf diesem Wege zu dem dem Campherchinon entsprechenden Orthodiketon des Menthons zu gelangen, welches für die Ortsbestimmungen in der Terpenreihe von grösstem Werthe sein musste, veranlasste uns, diese Untersuchung mit Einwilligung des Hrn. Professor Claisen gemeinschaftlich zu unternehmen.

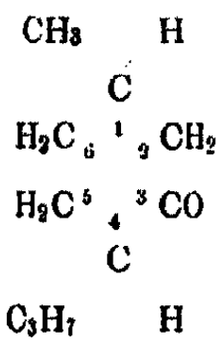
Claisen und Manasse haben in einer Reihe von Abhandlungen[1]) gezeigt, dass sich Ketone durch Amylnitrit bei Gegenwart von Salzsäure oder Natriumalkoholat in Orthoisonitrosoketone verwandeln lassen. Sie geben an, dass es von der Natur des Ketons abhängig ist, welches Verfahren den Vorzug verdient; für das Acetophenon, das Mesityloxyd und den Campher hat sich die Anwendung von Natriumalkoholat vortheilhafter erwiesen, die Isonitrosoderivate des Acetons, des Diäthylketons und des Benzalacetons konnten dagegen

[1]) Ann. d. Chem. 274, 71 und 95. (Letzte Mittheilung.)

nur mit Hülfe von Salzsäure in befriedigender Ausbeute gewonnen werden.

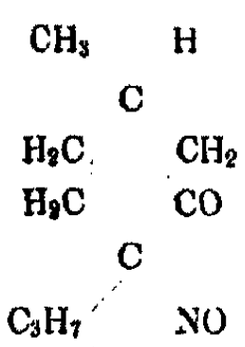
Unsere Versuche, ein Orthonitrosoketon des Menthons nach einem der beiden Verfahren darzustellen, schlugen gänzlich fehl, führten indessen zu einer Sprengung des Menthonringes, welche wegen der wunderbaren Leichtigkeit, mit der sie sich vollzieht, höchste Beachtung verdient. Mit Natrium oder Natriumalkoholat bei Gegenwart von Amylnitrit konnten wir keine fassbaren Producte erhalten. Als wir dagegen Salzsäure und Amylnitrit auf das Menthon einwirken liessen, wurde ein tertiäres Wasserstoffatom durch die Nitrosogruppe ersetzt, während gleichzeitig, und zwar der Hauptmenge nach, eine Sprengung des Ringes unter Wasseraufnahme stattfand.

Der Mechanismus dieses Vorganges ist leicht zu verstehen. Betrachtet man die Formel des Menthons,

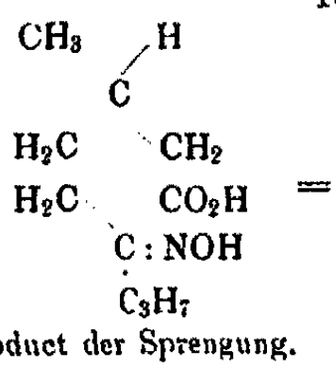


so erscheinen zwei Gruppen von Wasserstoffatomen durch die Nachbarschaft der Ketongruppe gelockert, nämlich erstens die beiden secundären Wasserstoffatome des Kohlenstoffatoms 2) und zweitens das tertiäre Wasserstoffatom des Kohlenstoffatoms 4).

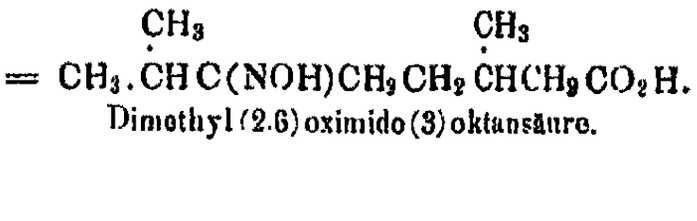
Die Möglichkeit, zu einem Isonitrosoketon zu gelangen, würde darauf beruhen, dass die secundären Wasserstoffatome leichter ersetzbar sind als das tertiäre. In Wirklichkeit ist aber das Umgekehrte der Fall, was offenbar der Wirkung der Isopropylgruppe zuzuschreiben ist, und es bildet sich das tertiäre Nitrosomenthon, in welchem das Wasserstoff 4) substituirt ist. Das Nitrosomenthon bleibt indessen nur zum kleinsten Theil intact, die Hauptmenge erleidet sofort unter Wasseraufnahme eine Sprengung, indem sich das Kohlenstoffatom 3) von dem quartär gebundenen Kohlenstoffatom 4) loslöst, eine Erscheinung, welche mit den bei der Sprengung des Pinens und ähnlicher Substanzen beobachteten Thatsachen im besten Einklang steht, da die Sprengung des Ringes auch in diesen Fällen an einem Kohlenstoffatom stattfindet, das wir nach dem Stande unserer Kenntnisse für quartär gebunden halten müssen. Es entsteht so aus dem Nitrosomenthon eine Oximidocarbonsäure. Folgende Formeln werden diese Verhältnisse verdeutlichen:



Tertiäres Nitrosomenthon



Product der Sprengung.



Dimethyl(2.6)oximido(3)oktansäure.

Experimentelles.

In Anwendung kamen 100 g Menthon, 76 g Amylnitrit und 50 g concentrirte Salzsäure. Das Menthon wurde mit der Hälfte der Salzsäure in einem Kältegemisch abgekühlt und das Amylnitrit unter fortwährendem Umrühren tropfenweise zugesetzt, so dass die Operation etwa 4 Stunden in Anspruch nahm. Die zweite Hälfte der Salzsäure setzte man nach 2 Stunden hinzu. Die dickliche, mit Krystallnadeln durchsetzte Masse wurde darauf mit Eis durchgeschüttelt und mit verdünnter Natronlauge im Ueberschuss behandelt. In letzterer löst sich eine Säure auf, die zugleich basischen Charakter besitzt und leicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Gereinigt wurde sie durch Auflösen in wenig Alkohol und Ausspritzen mit Wasser.

Dimethyl-(2,6)-oximido-(3)-oktansäure.

Diese Säure ist in Alkohol und Aether leicht löslich, ebenfalls ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, aus welchem sie umkrystallisirt werden kann. Alkalien und Säuren lösen sie leicht, Aether nimmt sie indessen nur aus der sauren Lösung auf.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}(NOH)O_2$.

Procente: C 59.7, H 9.45.

Gef. » » 59.7, » 9.53.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie sofort in Hydroxylamin und eine ölige Säure verwandelt, welche das Verhalten einer Ketonsäure zeigt. Letztere ist unzweifelhaft die Oxymenthylsäure von Arth [1]), welche Heinrich Mehrländer [2]) durch Oxydation des

[1]) Ann. chim. phys. 1886, VII, 433.

[2]) Heinrich Mehrländer, Leipziger Inaugural-Dissert.: »Beiträge zur Kenntniss des Menthols« Breslau 1887 (Dr. Ernst Beckmann).

Menthols mit Chromsäure erhalten und genauer studirt hat. Demnach ist die Oximidosäure identisch mit dem Product, welches letzterer aus der Oxymenthylsäure durch Behandlung mit Hydroxylamin erhalten und als Menthoximsäure beschrieben hat. Mehrländer giebt den Schmelzpunkt 96.5° an, wir fanden denselben bei 98.5°. Die Ausbeute betrug nach unserm Verfahren ca. 60 pCt. an Oximidosäure von dem angewandten Menthon.

Tertiäres Nitrosomenthon.

Das bei der Behandlung mit Natronlauge ungelöst bleibende Oel enthält Krystallnadeln, welche abfiltrirt und aus Aether umkrystallisirt wurden. Die so erhaltenen glänzenden Nadeln schmelzen bei 112.5° unter Zersetzung und besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}(NO)O$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_2$.

Procente;	C 65.57,	H 9.29,	N 7.65.
Gef. »	» 65.35,	» 9.37,	» 7.89.

Bei Temperaturen unter 50° lässt sich der Körper auch aus Alkohol, Benzol und Toluol umkrystallisiren. Erhitzt man höher, so färben sich die Lösungen durch Zersetzung der Substanz erst blau und dann grün. Hierbei tritt der Geruch nach Menthon auf, und es lassen sich Oxyde des Stickstoffs nachweisen. In Alkalien und Säuren ist der Körper unlöslich. Die Ausbeute betrug 8 pCt. des Menthons.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

362. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Siebente[1]) vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Ueber die Terpenone der Carvongruppe.

Die folgenden Versuche sind in der Absicht unternommen worden, die Ortsbestimmung in der Carvonreihe[2]) zu erleichtern, welche schliesslich dazu dienen sollte, die in der fünften Abhandlung aufgestellte Formel für das Limonen zu controlliren. Nun ist es mir wegen des grossen Umfanges dieses Gebietes zwar noch nicht möglich gewesen, die Ortsbestimmungen in der Terpenon-(Dihydrocarvon) und in der Terpadienon-(Carvon)-Gruppe zu einem Abschluss zu bringen,

[1]) Die sechs ersten Abhandlungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436, 810.

[2]) Carvon gleich Carvol nach Wallach's Vorschlag.

indessen bin ich im Laufe der Arbeit auf zwei Dinge von allgemeinem Interesse gestossen, welche mir als Entschuldigung für die Veröffentlichung der unfertigen Arbeit dienen mögen.

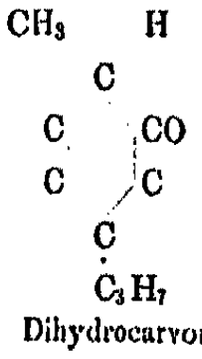
Dies ist erstens der Umstand, dass ich bei der Bromwasserstoffabspaltung aus einem Monobromterpanderivat einen Körper aufgefunden habe, der seiner Entstehung nach ungesättigt sein sollte, indessen vollständig beständig gegen Permanganat ist. Eine solche Reaction habe ich lange Jahre bei dem Studium der hydrirten Benzolcarbonsäuren vergeblich gesucht. Die Bromwasserstoffabspaltung führte sowohl bei den Hydroterephtal- wie bei den Hydrophtalsäuren stets zu Körpern, die gegen Permanganat empfindlich waren und sich ganz wie Substanzen verhielten, welche eine doppelte Bindung enthalten. Da ausserdem bei der Reduction der Benzolcarbonsäuren auch immer nur ungesättigte Säuren erhalten wurden, glaubte ich zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass sowohl bei der Reduction von Benzolderivaten, als auch bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus gebromten Hexahydrobenzolverbindungen immer nur ungesättigte, eine doppelte Bindung enthaltende Körper entstehen. Dieser Schluss, welcher bei der Discussion der Benzolformel bekanntlich eine grosse Rolle gespielt hat, scheint indessen unrichtig zu sein. Es giebt Bedingungen, unter denen die Bromwasserstoffabspaltung aus einem gesättigten Hexahydrobenzolderivat zu einer gesättigten Verbindung führt, deren Natur am einfachsten durch das Vorkommen einer Parabindung erklärt werden kann.

Das Dihydrocarvon, welches von Wallach und etwas später auch von mir durch Oxydation des Dihydrocarveols erhalten worden ist, addirt Bromwasserstoff, wie das Carvon.

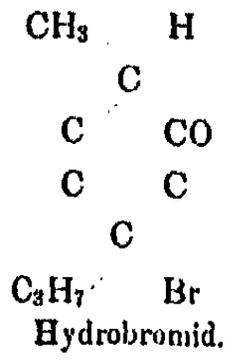
Spaltet man aus diesen Hydrobromiden mittels alkoholischen Kalis Bromwasserstoff ab, so erhält man aus dem Carvon das isomere Eucarvon (sechste Abhandlung), aus dem Dihydrocarvon das isomere Caron (nach Carum Carvi, Kümmel, benannt). Dieses Caron ist nun gegen Permanganat ganz beständig, addirt aber Bromwasserstoff und Brom und wird durch Erhitzen in ungesättigte Isomere verwandelt. Es verhält sich dieser Körper daher ganz ähnlich wie das Trimethylen und die 1.1-Dicarbonsäure desselben, er kann nach den unzähligen Erfahrungen, die über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Permanganat gemacht sind, keine doppelte Bindung enthalten, sondern nur eine einfache aber sprengbare, wie sie im Trimethylen vorkommt. Diese Bindung kann wohl kaum eine andere als eine Parabindung sein, ähnlich wie die, welche Semmler kürzlich in dem Tanaceton angenommen hat. Dieser mit dem Caron isomere Körper ist auch, wenn auch nicht in demselben Grade, gegen Permanganat beständig, und wird ebenso durch Erhitzen in ein isomeres ungesättigtes Ter-

penon, das Carvotanaceton, umgewandelt, welches unzweifelhaft eine doppelte Bindung enthält.

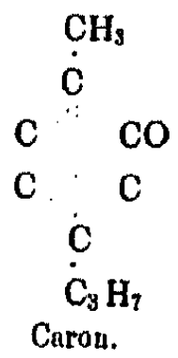
Folgende Formeln werden das Gesagte erläutern, wobei ich bemerke, dass die Formel des Hydrocarvons zwar noch nicht mit aller Sicherheit festgestellt, aber doch höchst wahrscheinlich gemacht ist.



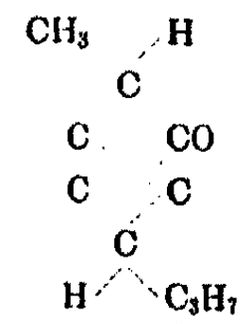
Dihydrocarvon.



Hydrobromid.



Caron.



Tanaceton nach Semmler.

Die in dem Caron angenommene Parabindung ist also einer doppelten Bindung ähnlich, indem sie durch Halogene sprengbar ist, sodass man, wenn diese Ansicht sich bestätigt, auch zwei in dieser Beziehung ähnliche Tetrahydrobenzole wird annehmen müssen, nämlich:

Was die ungesättigten isomeren Terpenone betrifft, so sind bis jetzt drei bekannt:

1. Dihydrocarvon durch Reduction des Carvons erhalten.

2. Carveol[1]) von Wallach, erhalten durch Erhitzen des Oxydationsproductes des festen Terpineols mit verdünnter Schwefelsäure.

3. Carvotanaceton von Semmler[2]) durch Erhitzen des Tanacetons erhalten.

[1]) Ann. d. Chem. **277**, 122. Wallach hat diesen Körper nicht benannt, ich bezeichne ihn daher einer Andeutung von ihm folgend mit dem Namen Carveol, ohne damit seinem Rechte in Bezug auf Benennung vorgreifen zu wollen.

[2]) Diese Berichte **27**, 895.

Hierzu kommt noch:

4. Dihydroeucarvon durch Reduction des Eucarvons dargestellt.

Der zweite Punkt von allgemeinem Interesse betrifft die Methoden zur Untersuchung derartiger Ketone. Die Möglichkeit der Reindarstellung und Identificirung beruht in den meisten Fällen auf der Herstellung krystallisirter Derivate. Als solcher hat man sich in dieser Gruppe hauptsächlich der Oxime bedient, da die Phenylhydrazone meistens nur schwierig krystallisiren und auch sehr leicht zersetzlich sind. In einigen Fällen lässt indessen auch das Hydroxylamin im Stich, da z. B. das Oxim des Carons flüssig ist, und das Oxim des Carveols nach Wallach nur theilweise zum Krystallisiren zu bringen ist. Auch aus dem Thujon konnte bisher kein festes Derivat erhalten werden.

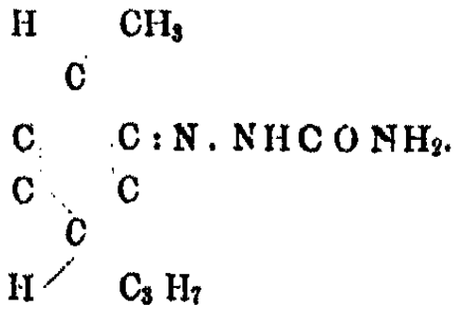
Das Hydrazin selbst ist nun, wie ich mich überzeugt habe, für diesen Zweck nicht sehr brauchbar, wohl aber gewisse Derivate desselben, namentlich das Semicarbazid und das Amidoguanidin. Diese beiden Körper, auf deren Anwendung ich durch den freundlichen Rath des Hrn. Professor Thiele gekommen bin, gestatten alle in Frage kommenden Ketone mit grösster Leichtigkeit in krystallisirende Verbindungen überzuführen. Namentlich leistet das Semicarbazid ausgezeichnete Dienste, da die Verbindungen desselben sehr schön krystallisiren, grosse Verschiedenheiten und einen hinlänglich scharfen Schmelzpunkt zeigen.

Sollte eine Semicarbazidverbindung nicht zum Krystallisiren zu bringen sein, so bleibt dann immer noch übrig, die pikrinsaure Amidoguanidinverbindung darzustellen, welche zwar nicht so ausgeprägte Eigenschaften besitzt, wie das Semicarbazidderivat, dafür aber eine eminente Krystallisationsfähigkeit. Da ich glaube, dass die Anwendung dieser beiden Reagentien bei dem Studium complicirter Ketone und Aldehyde noch sehr gute Dienste leisten wird, gebe ich im Folgenden mit Zustimmung des Hrn. Professor Thiele seine Vorschrift für die Anwendung derselben.

Vorschrift zur Darstellung der Semicarbazidverbindungen von Ketonen.

Das salzsaure Semicarbazid wird in wenig Wasser gelöst, mit einer entsprechenden Menge von alkoholischem Kaliacetat und dem betreffenden Keton versetzt, und dann Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinzugesetzt. Die Dauer der Reaction ist sehr verschieden und schwankt, wie beim Hydroxylamin, zwischen einigen Minuten und 4 bis 5 Tagen. Das Ende der Operation wird daran erkannt, dass Wasser eine völlig krystallisirende Substanz ausscheidet. Bisweilen vergehen indessen auch Stunden bis zum Festwerden des ausgeschiedenen Oeles.

Die Constitution der Semicarbazidverbindungen entspricht folgendem Schema:



Sie sind weder basisch noch sauer und werden durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in die Componenten zerlegt.

Vorschrift zur Darstellung der Pikrate von Amidoguanidinderivaten der Ketone.

Salzsaures Amidoguanidin wird mit wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung gebracht, das Keton und dann die zur Lösung nothwendige Menge von Alkohol zugefügt. Nach kurzem Kochen ist die Reaction beendet. Man setzt nun Wasser und Natronlauge *hinzu und extrahirt die flüssige Base mit Aether.* Das nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende Oel wird in heissem Wasser suspendirt und mit einer wässrigen Pikrinsäurelösung versetzt, welche das Pikrat als einen körnig-krystallinischen Niederschlag abscheidet. Dieser Niederschlag wird endlich je nach der Löslichkeit aus concentrirtem oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Pikrate der Ketone aus dieser Gruppe krystallisiren in Nadeln oder Blättchen, welche in Alkohol sehr verschiedene Löslichkeit zeigen.

Experimentelles.

Caron.

Reines, aus der Bisulfitverbindung dargestelltes Dihydrocarvon wurde mit einem Ueberschuss von Eisessig-Bromwasserstoff $^1/_4$ Stunde stehen gelassen, dann mit Eis versetzt und das ausgeschiedene Hydrobromid mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde darauf nach dem Waschen mit Bicarbonat und Trocknen mit Natriumsulfat mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali vorsichtig unter Eiskühlung versetzt. Nachdem alles Brom abgespalten war, wurde die Masse auf ein Gemisch von Eis und Schwefelsäure gegossen und die ätherische Flüssigkeit behufs Entfernung einer kleinen Menge eines ungesättigten Nebenproductes mit Permanganat bis zur bleibenden Violetfärbung behandelt.

Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Caron ist ein farbloses, nach Campher und Pfefferminze — ähnlich wie Eucarvon, nur schwächer — riechendes Oel. Der Siedepunkt ist unter

gewöhnlichem Druck wegen beginnender Umlagerung nicht genau bestimmbar und liegt etwa bei 210° corr., verhältnissmässig also niedrig.

In dem Caron ist die Ketongruppe unverändert enthalten, da es mit Leichtigkeit ein Oxim giebt, welches indessen nur flüssig erhalten werden konnte. Die Semicarbazidverbindung bildet sich verhältnissmässig rasch, etwa nach eintägigem Stehen. Sie krystallisirt in spitzen Nadeln oder langen Prismen, schmilzt bei 169° und ist in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich.

Ein aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirtes Präparat ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{19}N_3O$.

Procente: C 63.16, H 9.09, N 20.10.

Gef. » » 62.98, » 9.36, » 20.43.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt die Spaltung in Caron und Semicarbazid sofort ein. Die pikrinsaure Amidoguanidinverbindung krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Prismen und flachen Blättern. Mit Bisulfit verbindet sich das Caron nicht.

Verhalten gegen Permanganat.

In alkoholischer Lösung zeigt das Caron gegen Permanganat eine grosse Beständigkeit. In Wasser suspendirt, wird es in der Kälte fast gar nicht, und selbst bei 50° sehr langsam, viel schwieriger als Tanaceton angegriffen.

Verhalten bei der Siedetemperatur.

Bei längerem Sieden geht der Siedepunkt allmählich in die Höhe und steigt nach 4 Stunden von etwa 210° auf über 226°. Neben Condensationsproducten bildet sich hierbei das ungesättigte Carveol von Wallach, da die Semicarbazidverbindung dasselbe Aussehen und denselben Schmelzpunkt 203—204° besitzt.

Das Caron zeigt daher ein analoges Verhalten wie das Tanaceton, welches nach Semmler[1]) beim Erhitzen auf 280° in Carvotanaceton übergeht.

Verhalten gegen Bromwasserstoff.

In Berührung mit überschüssigem Eisessig-Bromwasserstoff wird das Caron schnell in ein Hydrobromid umgewandelt. Nach halbstündigem Stehen konnte ein schweres Oel abgeschieden werden, welches mit der berechneten Menge Hydroxylamin nach kurzer Zeit das bei 118—120° schmelzende Hydrobromid des Dihydrocarvoxims lieferte. Bromwasserstoff führt daher das Caron in das Ausgangsproduct zurück.

[1]) Diese Berichte 27, 895.

Verhalten gegen Brom.

Versetzt man die Chloroformlösung des Carons mit Brom, so dauert es ungefähr eine Minute, bis die durch einen Tropfen hervorgebrachte Färbung verschwindet. Nach Zusatz von zwei Atomen Brom hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chloroforms ein Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Ebensowenig gelang es, krystallisirte Derivate zu erhalten. Da das Auftreten von Bromwasserstoff nicht bemerkt wurde, kann das entstandene Product — die Richtigkeit der angenommenen Formel vorausgesetzt — kaum etwas anderes sein, als das Keton des Dipentendihydrobromids, dessen Bildung ein directer Beweis für das Vorhandensein einer Parabindung sein würde. Ich werde daher versuchen, ob es nicht doch noch gelingt, die Natur dieses Bromids aufzuklären.

Umlagerung des Dihydrocarvons in Carveol.

Tropft man Dihydrocarvon in mit Eis gekühlte concentrirte Schwefelsäure, so erhält man auf Zusatz von Eis zu der gelbrothen Flüssigkeit ein Oel, welches sich wie das Carveol von Wallach verhält, indem es eine bei 202—204° schmelzende und in charakteristischen spindelförmigen Blättern krystallisirende Semicarbazidverbindung liefert. Da das Caron beim Erhitzen ebenfalls Carveol liefert, so scheint letzteres das endliche Umlagerungsproduct verschiedener Isomerer dieser Gruppe zu sein.

Interessant ist übrigens, dass dieselbe Reihe von Operationen, welche vom Carvon zum Isocarvoxim führt, die Umwandlung des Dihydrocarvons in Carveol veranlasst. Lässt man eine Lösung von Dihydrocarvoxim in überschüssigem Eisessig-Bromwasserstoff ¼ Stunde stehen, so fällt Eis daraus ein weisses Krystallpulver, welches beim Umkrystallisiren aus Essigäther flache Prismen und Tafeln liefert, die bei 118—120° schmelzen und sich oberhalb dieser Temperatur zersetzen. Dieses Hydrobromid des Dihydrocarvoxims wurde in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali bis zur vollkommenen Abspaltung des Broms in der Kälte stehen gelassen. Nach dem Fällen mit Wasser wurde ein Oxim erhalten, das zum Theil ölig blieb, während auch die ausgeschiedenen Krystalle Neigung zum Zerfliessen zeigten. Diese Eigenschaften, welche mit den von Wallach beim Oxim des Carveols beobachteten übereinstimmten, machten es wahrscheinlich, dass das Oxim des Dihydrocarvons in dasjenige des Carveols übergegangen war. Die Darstellung der Semicarbazidverbindung aus dem durch Spaltung des Oxims erhaltenen Keton bestätigte diese Vermuthung, da dieselbe den Schmelzpunkt und die charakterischen Formen des Carveol-Abkömmlings zeigte.

Das aus dem flüssigen Theil des Oxims abgeschiedene Carveol siedete bei 235°, Wallach fand l. c. den Siedepunkt 235—237° [1]).

Dihydroeucarveol.

Reducirt man Eucarvon in der üblichen Weise mit Natrium und Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit erst tiefblau-violet, dann roth und wird schliesslich farblos.

Das Reductionsproduct des Eucarvons ist ein farbloses dickes Oel vom Siedepunkt 109—110° bei 21 mm Druck und riecht campherartig.

Die Reduction des Eucarvons führt nicht zu einem gesättigten Alkohol, da das Dihydroeucarveol von Permanganat angegriffen wird, ein ungesättigtes Keton liefert und die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O$,
Procente: C 77.92, H 11.60.
Gef. » » 77.76, » 11.87.

Dihydroeucarvon.

Die Beckmann'sche Chromsäuremischung liefert mit dem oben beschriebenen Alkohol ein Keton, das Dihydroeucarvon, welches bei 14 mm Druck bei 86—88° siedet und schwach wie Eucarvon nach Campher und Pfefferminze riecht. Die Zusammensetzung ist die eines Terpenons, $C_{10}H_{16}O$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O$.
Procente: C 78.94, H 10.69,
Gef. » » 78.66, » 10.85.

Gegen Permanganat ist das Dihydroeucarvon unbeständig. Mit Hydroxylamin liefert es ein öliges Oxim, das aber ein charakteristisches Jodhydrat giebt.

Dieses Jodhydrat bildet sich bei zwölfstündigem Stehen des flüssigen Oxims mit überschüssigem Eisessig-Jodwasserstoff. Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und krystallisirt in schönen farblosen Prismen, die bei 161° ohne Zersetzung schmelzen. Das Jod ist darin sehr fest gebunden und kann selbst mit Silbersalzen nur schwierig entfernt werden. Die Semicarbazidverbindung des Dihydroeucarvons krystallisirt in einzelnen Blättern, die bei 189—191° schmelzen und ziemlich leicht in Alkohol löslich sind. Besonders charakteristisch für das Dihydroeucarvon ist die Bildung eines sehr leicht krystallisirenden Nitrosoderivats.

[1]) Tanaceton erleidet bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure eine ähnliche Umwandlung, indem dabei das sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali kirschroth färbende Eutanaceton entsteht.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung eine concentrirte Natriumnitritlösung und fügt Salzsäure tropfenweis hinzu, so liefert die Flüssigkeit nach einigem Stehen auf Zusatz von Wasser ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. Die Substanz krystallisirt in schönen Prismen, die bei raschem Erhitzen bei 119—120° unter Aufschäumen schmelzen.

Sie enthält kein Chlor, ist weder in Säuren noch in Alkalien löslich und dürfte daher wie das in der vorigen Abhandlung beschriebene Nitrosomenthon ein tertiäres Nitrosoderivat sein.

Uebersicht über die Semicarbazidverbindungen der Carvongruppe:

	Schmelzpunkt	Krystallform
Tanaceton	171—172	Zugespitzte Prismen.
Carvon	167—169	Lange Nadeln und Prismen.
Dihydrocarvon . .	187—188	Feine Prismen mit stumpfer Endigung.
Dihydroeucarvon . .	189—191	Dünne Blätter.
Carveol	202—205	Spindelförmige oder sechsseitige Blätter.
Carvotanaceton . .	177—179	Rhombische Tafeln und schiefe Prismen.
Carvon	162—163	Sechsseitige Tafeln.
Eucarvon	183—185	Concentrisch gruppirte Prismen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sich die Anwendung des Semicarbazids nicht nur deshalb empfiehlt, weil seine Verbindungen leichter krystallisiren als die Oxime, sondern auch weil sie viel leichter durch Kochen mit Säuren spaltbar sind.

So war z. B. die Spaltung des Eucarvoxims durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beinahe unmöglich, während die Semicarbazidverbindung des Eucarvons durch ganz kurzes Aufkochen glatt gespalten wird.

Hrn. Dr. Villiger, der mich auch bei dieser Untersuchung auf das Trefflichste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

---

363. A. Philips: Ueber Anthrapyridinchinon.

(Eingegangen am 11. Juli.)

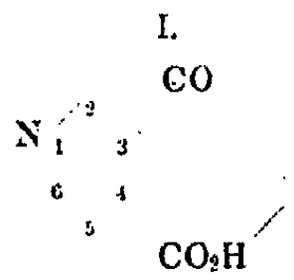
Vor einigen Jahren haben Bernthsen und Mettegang [1]) aus Chinolinsäureanhydrid durch Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid eine neue, stickstoffhaltige Säure gewonnen, in welcher nach ihren Untersuchungen eine der *o*-Benzoylbenzoësäure analog zusammen-

[1]) Diese Berichte 20, 1209.

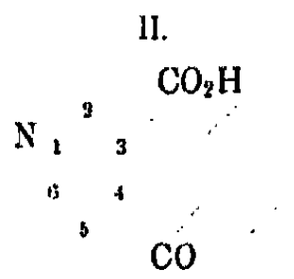
gesetzte Substanz, nämlich die 3-Benzoylpicolinsäure vorlag. Während die Benzoylbenzoësäure durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln leicht und fast quantitativ in Anthrachinon übergeht, geben jene Autoren an, dass es ihnen nicht gelungen sei, die Bildung eines stickstoffhaltigen Analogons des Anthrachinons aus Benzoylpicolinsäure mit Sicherheit zu beweisen.

So auffallend diese Thatsache im ersten Augenblick erscheinen mag, so kann man sich doch leicht erklären, dass die Anziehung zwischen dem Stickstoffatom und der ihm benachbarten Carboxylgruppe eine Condensation im angegebenen Sinne wesentlich erschweren muss. Diese Erwägung veranlasste mich, zu versuchen, ob man nicht von der der Chinolinsäure isomeren Cinchomeronsäure ausgehend leichter zu einem Product von der erwarteten Constitution gelangen könne. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Unterwirft man Cinchomeronsäureanhydrid der Reaction von Friedel und Crafts, so bildet sich eine neue Benzoylpyridincarbonsäure, welcher auf Grund ihrer Bildungsweise eine der folgenden Formeln zukommen muss:

I.



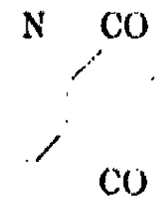
II.



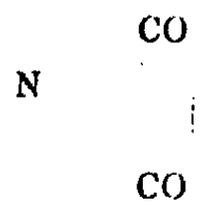
Die Zersetzung der Säure ergab, wie unten gezeigt wird, dass sie nach der Formel II zusammengesetzt ist, dass also in derselben eine 4-Benzoylnicotinsäure vorliegt. Mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, geht die Säure in ein Product über, das sich durch seine Reactionen und Analyse als das gesuchte stickstoffhaltige Analogon des Anthrachinons erwies.

Nachdem die Bildung einer Substanz von der erwähnten Constitution sich als möglich erwiesen und deren Eigenschaften charakterisirt waren, boten die Versuche zur Gewinnung ihres gesuchten Isomeren weniger Schwierigkeiten dar. Ich habe daher die Benzoylpicolinsäure von Bernthsen und Mettegang aufs Neue der gleichen Behandlung unterworfen und in der That auch hier, wenn auch in viel geringerer Menge, die Bildung eines dem Anthrachinon analogen, stickstoffhaltigen Körpers mit Sicherheit nachweisen können. Man kann eine Verbindung dieser Art als ein Anthrachinon betrachten, in welchem einer der beiden seitlichen Benzolringe durch einen Pyridinring ersetzt ist. Ich möchte daher im Sinne der von Graebe für das Anthrachinolin gewählten Nomenclatur für die beiden Chinone den Namen Anthrapyridinchinon vorschlagen, und da hier nur zwei

Möglichkeiten denkbar sind, die beiden Isomeren zur Unterscheidung mit »alpha« und »beta« bezeichnen.



α-Anthrapyridinchinon.



β-Anthrapyridinchinon.

4-Benzoylnicotinsäure. Behandelt man Cinchomeronsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid und zersetzt das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Eindampfen der sauren Lösung das Chlorhydrat der 4-Benzoylnicotinsäure in reichlicher Menge aus. Das Salz wird in Wasser gelöst und daraus die Säure durch die berechnete Menge Natriumacetat in Freiheit gesetzt. In Alkohol ist dieselbe leicht, in kaltem sowie heissem Wasser sehr schwer löslich. Durch Auflösen in verdünntem Alkohol und Wegkochen des letzteren lässt sie sich leicht umkrystallisiren und stellt dann eine gelbliche Krystallmasse dar, welche bei der Analyse folgende Werthe lieferte:

Analyse: Ber. auf $C_{13}H_9NO_3$.

Procente: C 68.72, H 3.96,
Gef. » » 68.95, » 3.97.

Die Säure schmilzt bei 216° ohne Gasentwicklung und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen zum geringen Theil unzersetzt. Erhitzt man sie auf 260°, so tritt Abspaltung von Kohlensäure ein und es hinterbleibt ein basisches Oel, welches bei etwa 300° siedet und in der Vorlage sofort zu einer hellgelb gefärbten Masse erstarrt. Diese Verbindung, welche ein gut krystallisirtes Chlorhydrat und Chloroplatinat liefert, erwies sich als isomer mit dem von Bernthsen und Mettegang aus Benzoylpicolinsäure erhaltenen Phenylpyridylketon $C_6H_5 . CO . C_6H_4N$. Da letzteres die Benzoylgruppe in der Stellung 3 enthält, so geht aus der Nichtidentität der beiden Verbindungen die oben für die 4-Benzoylnicotinsäure angenommene Constitution hervor.

β-Anthrapyridinchinon. Erhitzt man die 4-Benzoylnicotinsäure mit concentrirter Schwefelsäure einige Stunden auf 175°, giesst die braune Lösung in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so scheidet sich das β-Anthrapyridinchinon in Form eines grauen Niederschlages aus. Derselbe wird der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Benzol entzogen und die benzolische Lösung eingedampft, wobei das Chinon in Form gelber Nädelchen zurückbleibt. Zur vollständigen Reinigung wurde es aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_7NO_2$.

Procente: C 74.64, H 3.35.
Gef. » » 74.49, » 3.56.

Das β-Anthrapyridinchinon zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Anthrachinon. Aus Benzol oder Chlorkohlenstoff krystallisirt es in Nadeln, die bei 179° schmelzen. Beim vorsichtigen Sublimiren kann man es in langen gelben Nadeln, ähnlich denen des Anthrachinons, erhalten. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Product mit gelber Farbe. Die charakteristische Anthrachinonreaction zeigt es in ausgesprochener Weise, indem es beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge eine weinrothe Lösung bildet, aus welcher durch Schütteln mit Luft die ursprüngliche Verbindung unter Entfärbung wieder ausgefällt wird. Neben diesen Eigenschaften besitzt das β-Anthrapyridinchinon schwach basischen Charakter. Es löst sich in verdünnten Säuren auf und wird durch Alkalien wieder ausgefällt. Mit Platinchlorid bildet es eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

Durch Destillation des Chinons über erhitzten Zinkstaub erhielt ich eine Substanz, die bei etwa 130° schmilzt und sich in Benzol und Alkohol mit schön blauer Fluorescenz auflöst. Die Verbindung, welche die für das β-Anthrapyridinchinon charakteristische Reaction nicht mehr zeigt, hat ausgesprochen basischen Charakter und bildet mit stark verdünnten Säuren Lösungen von prachtvoll grüner Fluorescenz. Weitere Versuche sollen entscheiden, ob in der neuen Substanz das vermuthete β-Anthrapyridin vorliegt.

α-Anthrapyridinchinon wurde im Wesentlichen auf dieselbe Art dargestellt wie sein oben beschriebenes Isomere, doch wurde durch viele Versuche bei allmählich gesteigerter Temperatur gefunden, dass man die Benzoylpicolinsäure mit Schwefelsäure bis auf 270° erhitzen muss, um das Chinon in wahrnehmbarer Menge zu erhalten. Es ist sehr wahrscheinlich, dass in der Substanz vom Schmelzpunkt 269°, welche Bernthsen und Mettegang in Händen hatten, das gesuchte α-Anthrapyridinchinon vorlag. Wie diese Autoren schon angegeben, ist die Ausbeute sehr gering, und das Studium der Nebenproducte muss Aufschluss darüber geben, ob sich dieselbe durch Abänderung der Reactionsbedingungen vermehren lässt. Immerhin aber erhielt ich das Product bis jetzt in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_7NO_2$.

Procente: C 74.64, H 3.35.

Gef. » » 71.73, 3.61.

Das α-Anthrapyridinchinon krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 280°. Es besitzt ebenfalls schwach basischen Charakter und zeigt grosse Aehnlichkeit mit seinem oben beschriebenen Isomeren, doch ist es in den meisten Lösungsmitteln viel schwerer löslich als dieses. Beim Sublimiren erhält man es in platten Nadeln von rein gelber Farbe. Mit Zinkstaub und Natronlauge er-

hitzt, bildet es eine dunkelblaue Lösung, welche beim Schütteln mit Luft unter Rückbildung des ursprünglichen Productes entfärbt wird. Es zeigt sich hier der Einfluss des Stickstoffatoms auf die Farbe der Reductionsproducte, und es scheint, als ob die Gegenwart des Pyridinringes im Anthrachinoncomplex einen Farbenumschlag nach dem Blau hin mit sich bringe. Es wurde daher noch das Anthrachinolinchinon zum Vergleich herangezogen.

Es bildet sich beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge:

aus Anthrachinon	blutrothe Lösung	
» β-Anthrapyridinchinon . . .	weinrothe	»
» α-Anthrapyridinchinon . . .	blaue	»
» Anthrachinolinchinon . . .	violette	»

Es wird für die Theorie der Farbstoffe von Interesse sein, aus dem Anthrapyridinchinon ein Alizarinderivat darzustellen und zu beobachten, in welcher Richtung sich der Einfluss des Pyridinringes auf die Färbungen desselben geltend macht. Ich beabsichtige die begonnene Untersuchung fortzusetzen und hoffe, bald Weiteres darüber berichten zu können.

Genf. Universitätslaboratorium.

364. Ludwig Gattermann: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Die in meinen beiden früheren Mittheilungen (vergl. diese Berichte 26, 1844 und 2810) beschriebene Reduction aromatischer Nitrokörper zu Amidophenolderivaten habe ich inzwischen auf ihre Anwendbarkeit weiterhin geprüft und es ist bis zur Zeit in mehr als vierzig Fällen die Reaction gelungen. Ehe ich zur Einzelbeschreibung einiger weiterer Beispiele übergehe, möchte ich vorausschicken, in welcher Weise das Reactionsproduct aus der schwefelsauren Lösung isolirt werden kann.

In manchen Fällen, wie z. B. beim Nitrobenzol u. a., scheidet sich schon während der Elektrolyse das Sulfat des Reductionsproductes aus der Lösung in krystallisirtem Zustande ab. Man braucht dann nur den Inhalt der Thonzelle an der Saugpumpe über langfaserigem Asbest unter Anwendung einer Siebplatte abzufiltriren und den mit conc. Schwefelsäure durchtränkten Niederschlag auf einem Thontteller abzupressen. Die directe Abscheidung des Reactionsproductes erfolgt manchmal nicht sofort, sondern erst nach längerem

Stehen an einem kühlen Orte. In einem derartigen Falle, wie z. B. beim *ana*-Nitrochinolin, giesst man nach beendigter Elektrolyse den Inhalt der Thonzelle in ein Becherglas um und lässt dieses einige Zeit, zum mindesten über Nacht, im Keller oder zweckmässiger im Eisschranke stehen. Die filtrirte schwefelsaure Lösung kann bei einer weiteren Reduction zum Lösen des Nitrokörpers von neuem benutzt werden, wodurch die Ausbeute wesentlich verbessert wird. (Methode I.)

Bei andern Körpern scheidet sich das Reactionsproduct erst dann ab, wenn man die schwefelsaure Lösung mit etwas Eis verdünnt. Ist Methode I nicht anwendbar, so füge ich zunächst auf 150 g Schwefelsäure ca. 10—20 g Eis der Lösung zu und lasse einige Stunden im Eisschranke stehen. Erfolgt keine Abscheidung eines festen Körpers, so werden nochmals 20 g Eis hinzugefügt. Auf diese Weise erhält man z. B. bei der *o*- und *m*-Nitrobenzoësäure die betreffenden Amidophenolderivate (Methode II).

Wieder andere Körper scheiden auch unter diesen Verhältnissen sich nicht ab und verfährt man dann zunächst so, dass man die schwefelsaure Lösung mit ihrem zwei- bis vierfachen Volumen Wasser verdünnt, oder dass man sie auf die entsprechende Menge gröblich zerstossenen Eises giesst. Die Reductionsproducte des *p*-Nitrotoluols sowie des *o*-Nitrochinolins scheiden sich auf diese Weise direct in schön krystallisirtem Zustande ab. (Methode III).

Versagen die Methoden I bis III ihren Dienst, so muss man, um das Reductionsproduct abzuscheiden, zum Neutralisiren der Schwefelsäure seine Zuflucht nehmen. Diese führt am leichtesten zum Ziele, wenn man es mit Körpern von nur schwach saurer Natur zu thun hat. Man verdünnt dann die schwefelsaure Lösung mit ungefähr ihrem zehnfachen Volumen Wasser und fügt bis zur alkalischen Reaction feste Krystallsoda hinzu. Die Reductionsproducte scheiden sich bei dieser Operation in manchen Fällen in festem Zustande ab, z. B. beim Bromnitrobenzol, Bromnitrotoluol, bei den meisten Nitrocarbonsäureäthern u. a.; in anderen Fällen bleibt die Substanz in der Flüssigkeit gelöst und muss durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden (z. B. bei der *m*-Nitrozimmtsäure). An Stelle der Soda bedient man sich in manchen Fällen zweckmässiger des doppelt kohlensauren Natrons zur Neutralisation. Auch kann man zunächst die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Soda und den Rest mit Bicarbonat neutralisiren. (Methode IV.)

Hat man es mit Reductionsproducten zu thun, welche in Wasser leicht löslich sind und sich mit Aether nicht ausschütteln lassen, so neutralisirt man die Schwefelsäure mit Calcium-, Baryum- oder am zweckmässigsten mit Blei-Carbonat. Die mit viel Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung wird unter Umrühren an der Turbine so lange

mit Bleicarbonat, das mit wenig Wasser angerührt ist, versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Man filtrirt dann schnell an der Saugpumpe vom Bleisulfat ab, wobei man zuvor den Saugkolben mit verdünnter Salzsäure beschickt, um die leicht oxydirbaren freien Amidophenole möglichst bald in ein beständiges Salz zu verwandeln. Durch Eindampfen der Lösung, welche nur das Chlorhydrat des Amidophenols enthält, gewinnt man so das reine Reductionsproduct. Sowohl beim Neutralisiren wie beim Eindampfen empfiehlt es sich, das Amidophenol durch Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes vor Oxydation zu schützen. Wendet man Bleicarbonat zur Neutralisation an, so scheiden sich manchmal schon während des Eindampfens prächtige Krystalle aus der heissen Lösung ab. Diese bestehen oftmals nur aus Chlorblei und lässt man in einem solchen Falle die Lösung erkalten, filtrirt vom Chlorblei ab und dampft erst jetzt vollends ein. Beim *m*-Nitrodimethylanilin z. B. wurde diese Methode V zur Isolirung des Reductionsproductes in Anwendung gebracht.

In manchen Fällen wirkt die grosse Menge Glaubersalz, welche bei Methode IV entsteht, störend und kann man dann zweckmässig Methode IV und V combiniren, indem man zunächst nur den grössten Theil der Schwefelsäure mit Bleicarbonat neutralisirt, die noch sauer reagirende Flüssigkeit vom Bleisulfat abfiltrirt, und den geringen Rest der Schwefelsäure eventuell nach vorherigem Einengen nun vollends mit Soda oder Bicarbonat neutralisirt.

o-Nitrotoluol. (A.)

Bereits in meiner ersten Mittheilung (diese Berichte 26, 1847) habe ich erwähnt, dass sich bei der elektrolytischen Reduction des *o*-Nitrotoluols ein schön krystallisirendes Reactionsproduct direct während der Elektrolyse abscheidet. Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass dasselbe nicht das zu erwartende Amidokresol, sondern eine Monosulfosäure desselben ist. Die durch Krystallisation aus Natriumacetatlösung in Form farbloser Nadeln erhaltene Substanz ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_6H_2(CH_3)(OH)(NH_2)(SO_3H)$.

Procente: S 15.76.

Gef. » » 16.

Um nachzuweisen, dass eine Sulfosäure des Amidokresols und nicht etwa des Toluidins vorlag, wurde 1 g der Substanz mit einer Mischung von 25 ccm Wasser und 2 ccm conc. Salzsäure 6 Stunden in einer Bombe auf 160° erhitzt. Die durch Kochen mit Thierkohle entfärbte Lösung lieferte beim Eindampfen glänzende Krystalle eines salzsauren Salzes, aus dem durch Natriumbicarbonat eine feste Base

abgeschieden werden konnte, welche aus Xylol in Form farbloser Nadeln krystallisirte.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(CH_3)(OH)(NH_2)$.

Procente: N 11.38.

Gef. « » 11.42.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 173° und war letztere demnach, wie zu erwarten, identisch mit dem bereits von Noelting, Städel und Friedländer erhaltenen Amidokresol, ($CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 2 : 5$). Das nach Schotten-Baumann daraus dargestellte Dibenzoat schmolz in Uebereinstimmung mit den Angaben Friedländer's (diese Berichte **27**, 195) bei 160—161°.

m-Nitrotoluol. (Hd.)

Das Sulfat des Amidokresols scheidet sich bei längerem Stehen im Eisschranke in Form derber Krystalle ab. Einmal wurde eine andere Substanz erhalten, welche sich als Sulfosäure erwies, die beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure jedoch das gleiche Amidokresol lieferte. Der Schmelzpunkt des durch Bicarbonat abgeschiedenen freien Körpers lag bei 173°, der des Dibenzoates bei 192—193°. Es lag demnach das bereits bekannte Amidokresol ($CH_3 : NH_2 OH = 1 : 3 : 6$) vor.

Nitro-*p*-Xylol. (Hd.)

Auch hier scheidet sich das Amidoxylenolsulfat beim längeren Stehen der schwefelsauren Lösung ab; schneller erhält man die freie Substanz nach Methode IV durch Neutralisiren mit Soda. Das zu erwartende Amidoxylenol ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : OH = 1 : 2 : 4 : 5$) ist bereits von Goldschmidt und Schmidt (diese Berichte 18, 570) beschrieben und soll sich bei 180° zersetzen. Unsere Substanz krystallisirte aus Alkohol in schwach gefärbten Nadeln, welche bei 238° unter Zersetzung schmolzen, sich jedoch schon unterhalb des Schmelzpunktes dunkel färbten.

Analyse: Ber. Procente: N 11.15.

Gef. » » 10.83.

Dass der von Goldschmidt beschriebene Körper vorlag, ergab sich aus der Oxydation. Lässt man ihn mit einer wässrigen Eisenchloridlösung stehen oder erwärmt man ihn damit, so erhält man quantitativ das *p*-Xylochinon (Phloron) vom Schmp. 124°.

Auch halogensubstituirte Nitrokohlenwasserstoffe gehen bei der elektrolytischen Reduction in Amidophenolderivate über, und zwar ohne gleichzeitige Elimination des Halogens, wie die nachfolgenden drei Beispiele zeigen mögen.

m-Bromnitrobenzol. (Hd.)

Das Sulfat des Bromamidophenols krystallisirt aus der mit Eis versetzten schwefelsauren Lösung aus. Das mit Bicarbonat in Freiheit gesetzte Bromamidophenol, ($NH_2 : Br : OH = 1 : 3 : 4$), welches bereits auf normalem Wege durch Reduction des Bromnitrophenols erhalten ist, krystallisirt aus Benzol in farblosen Nadeln, die bei 163° unter Bräunung und starker Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 7.44.
Gef. » » 7.62.

Das Dibenzoat krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 192° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Br(NHCOC_6H_5)(OCOC_6H_5)$.
Procente: N 3.53.
Gef. » » 3.45.

Bromnitrotoluol, ($CH_3 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4$). (Hd.)

Bei der Neutralisation der stark mit Wasser verdünnten Lösung durch Soda scheidet sich das Bromamidokresol, ($CH_3 : NH_2 : Br : OH = 1 : 2 : 4 : 5$), in sehr guter Ausbeute in krystallinischem Zustande ab. Durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig, in denen die Substanz ziemlich schwer löslich ist, erhält man sie in Form farbloser breiter Nadeln, welche bei 215° schmelzen. Bereits unterhalb des Schmelzpunktes tritt jedoch wie bei den meisten Amidophenolen starke Dunkelfärbung ein.

Analyse: Ber. Procente: N 6.93.
Gef. » » 6.76.

Die Substanz ist in Natron und Kali löslich. Ihr Dibenzoat krystallisirt aus Eisessig in farblosen Nadeln, die bei 229° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 3.22.
Gef. » » 3.41.

Bei der Destillation mit wässrigem Eisenchlorid geht mit den Wasserdämpfen ein Bromtoluchinon über, welches aus Ligroïn in Form gelber Blättchen vom Schmp. 106° krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: Br 39.8.
Gef. » » 40.2.

Bromnitrotoluol, ($CH_3 : NO_2 : Br = 1 : 3 : 4$). (Hd.)

Das wie im vorigen Falle abgeschiedene Bromamidokresol, ($CH_3 : NO_2 : Br : OH = 1 : 3 : 4 : 6$), welches ebenfalls in guter Ausbeute erhalten wird, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 180° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 6.93.
Gef. » » 6.8.

Das Dibenzoat krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 200°.

Analyse: Ber. Procente: N 3.22.
Gef. » » 3.34.

Beim Erwärmen mit Eisenchlorid erhält man das gleiche Bromtoluchinon wie aus dem vorigen Körper, woraus für die beiden isomeren Bromamidokresole die angenommene Constitution folgt.

m-Nitrodimethylanilin. (A.)

20 g *m*-Nitrodimethylanilin wurden, in 190 g conc. Schwefelsäure gelöst, so lange der elektrolytischen Reduction unterworfen, bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Natron nicht mehr die gelbrothen Krystalle des Nitroamins abschied. Das Dimethyldiamidophenol

wurde in Form seines salzsauren Salzes nach Methode V gewonnen. Das so erhaltene Salz ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich und wurde aus letzterem Lösungsmittel in Form etwas röthlich gefärbter Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(NH_2)(N[CH_3]_2)(OH) + 2HCl$.
Procente: Cl 31.
Gef. » 31.5.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid eine prächtige, intensiv violetrothe Färbung. Mit Natron erhält man zunächst eine farblose Lösung, welche sich aber sehr schnell an der Luft tief dunkelbraun färbt. Mit Essigsäureanhydrid erhält man nach Schotten-Baumann ein Diacetat, welches aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättern vom Schm. 175° krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 11.86.
Gef. » » 12.24.

Das Dibenzoat krystallisirt aus Alkohol in Form langer Nadeln (Schmp. 213—214°).

Analyse: Ber. Procente: C 73.33, H 5.55, N 7.78.
Gef. » » 73.5, » 5.55, » 8.13.

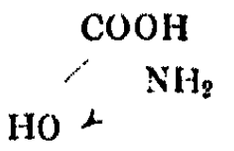
Der mit *m*-Nitrobenzoylchlorid erhaltene Körper bildet aus Eisessig krystallisirt farblose Nadeln vom Schmp. 197°.

Analyse: Ber. Procente: N 12.44.
Gef. » » 12.56.

o-Nitrobenzoësäure. (Hd.)

Versetzt man die schwefelsaure Lösung nach beendigter Elektrolyse mit etwas Eis, so scheiden sich nach längerem Stehen dunkel gefärbte Krystalle des Sulfates einer Oxyanthranilsäure ab.

Um daraus die freie Säure zu gewinnen, löst man das Sulfat unter Erwärmen in Wasser auf und versetzt mit einer Lösung von neutralem schwefligsauren Natron. Die Oxyanthranilsäure



scheidet sich dann beim Erkalten in Form farbloser kleiner Nädelchen ab, welche bereits bei ca. 205° sich dunkel färben und gegen 230° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 9.14.
Gef. » » 9.1.

Die ammoniakalische Lösung der Säure färbt sich beim Stehen an der Luft intensiv violet und reducirt Silberlösung in der Kälte. Die wässrige Lösung der freien Säure giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Wasser in derben Krystallen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(OH) + H_2SO_4$.
Procente: H_2SO_4 37.6
Gef. » » 37.65.

Auch die Aether von Nitrocarbonsäuren lassen sich zum Theil mit sehr guter Ausbeute bei der Elektrolyse zu den Aethern von Amidophenolcarbonsäuren reduciren. Die Isolirung lässt sich in diesen Fällen ganz besonders leicht ausführen, da die Aether in Soda unlöslich sind und deshalb durch Neutralisiren der schwefelsauren Lösung in freiem Zustande abgeschieden werden können, was bei den freien Säuren nicht möglich war.

o-Nitrobenzoësäuremethyläter. (Hd.)

Der bei der Reduction entstehende Oxyanthranilsäuremethyläther wurde durch Neutralisation der schwefelsauren Lösung mit Soda und darauffolgendes Ausäthern gewonnen. Aus Wasser krystallisirt er in derben, schwach bräunlich gefärbten Nadeln, welche bei 153° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(CO_2CH_3)(NH_2)(OH)$
Procente: N 8.47.
Gef. » » 8.38.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird in der Kälte Silber abgeschieden.

o-Nitrobenzoësäureäthyläther. (Hd.)

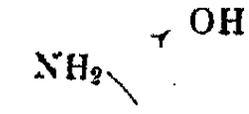
Abscheidung wie beim Methyläther. Aus Wasser stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 146°.

Analyse: Ber. Procente: C 54.9, H 4.57.
Gef. » » 55.2, » 4.83.

Verhalten gegen Eisenchlorid und ammoniakalische Silberlösung das gleiche wie beim Methyläther. Die Verseifung des Aethers durch verdünnte Salzsäure führte zu der oben beschriebenen Oxyanthranilsäure.

m-Nitrobenzoësäuremethyläther. (S.)

Durch Hinzufügen von Eis zu dem Zelleninhalt scheidet sich das Sulfat des Amidosalicylsäuremethyläthers

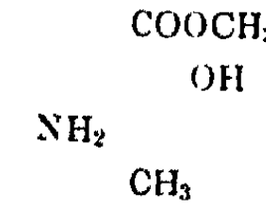


in reichlicher Menge krystallisirt ab. Versetzt man die Lösung des Sulfates mit saurem schwefligsaurem Natron, so krystallisirt der freie Aether in langen, seidenglänzenden Nadeln aus, welche Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Erhitzt man die Krystalle auf dem Wasserbade, so schmelzen sie unter Abgabe des Wassers. Der so erhaltene wasserfreie Aether krystallisirt aus Benzol in Form derber Nadeln, welche bei 96° schmelzen. Die wässrige Lösung des Aethers giebt wie die freie Amidosalicylsäure mit Eisenchlorid eine violetrothe Färbung.

Analyse: Ber. Procente: C 57.48, H 5.39. N 8.38.
Gef. » » 57.21, » 5.58, » 8.48.

m-Nitro-*p*-Toluylsäuremetyläther. (S.)

Das Sulfat des Amidokresotinsäuremethyläthers



scheidet sich in vorzüglicher Ausbeute auf Zusatz von Eis aus der schwefelsauren Lösung ab. Mit Natriumbisulfit erhält man zunächst den wasserhaltigen freien Aether, welcher in prächtigen, glänzenden Nadeln krystallisirt, die an der Luft sowie beim Erwärmen auf dem Wasserbade das Wasser verlieren. Der wasserfreie Aether krystallisirt aus Benzol in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 92°. Färbung mit Eisenchlorid wie beim Amidosalicylsäureäther.

Analyse. Ber. Procente: N 7.73.
Gef. » » 7.86.

m-Nitro-*p*-Toluylsäureäthyläther. (S.)

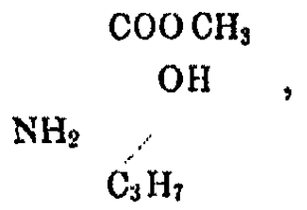
Gewinnung des Sulfates und des freien Aethers wie beim Methyläther.

Aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn krystallisirt der Amidokresotinsäureäthyläther in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 71—72°. Färbung mit Eisenchlorid wie beim Methyläther.

Analyse: Ber. Procente: C 61.54, H 6.66, N 7.18.
Gef. » » 61.55, » 6.99, » 7.53.

Nitrocuminsäuremethyläther. (O.)

Die Nitrocuminsäure wurde durch Nitriren von Cuminol und darauf folgende Oxydation dargestellt. Es erwies sich als zweckmässig, die Oxydation nicht wie vorgeschrieben mit Chromsäure, sondern mit der theoretischen Menge von Permanganat (5procentige Lösung) bei Gegenwart von Kali auszuführen. Die Ausbeute an Nitrocuminsäure war so fast quantitativ. Das elektrolytische Reductionsproduct wird durch Zusatz von Eis zur schwefelsauren Lösung in reichlicher Menge abgeschieden. Mit neutralem schwefligsauren Natron erhält man den freien Aether:



welcher nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade aus Ligroïn umkrystallisirt wurde. Er bildet hellgelbe glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 75—76°. Färbung mit Eisenchlorid wie bei allen Amidosalicylsäurederivaten.

Analyse: Ber. Procente: C 63.15, H 7.18, N 6.7.
Gef. » » 62.91, » 7.05, » 7.01.

Nitrocuminsäureäthyläther. (O.)

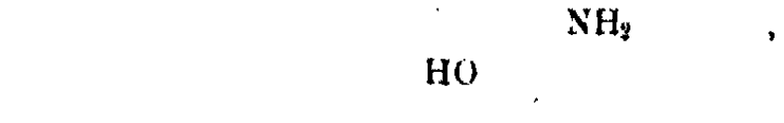
Das Sulfat scheidet sich direct ab. Der wie im vorigen Beispiel aus dem Sulfat gewonnene Amidooxycuminsäureäthyläther krystallisirt, nachdem er kurze Zeit im Trockenschrank auf 110° erhitzt ist, aus Ligroïn in Form farbloser Blätter, welche bei 61° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 6.28.
Gef. » » 6.6.

Beim weiteren Verfolg der elektrolytischen Reduction von Nitrokörpern interessirte mich die Frage, wie sich wohl Nitrosäuren verhalten würden, welche wie die Nitrozimmtsäuren eine Aethylenbindung in der Seitenkette enthalten. Wird diese gelöst und entsteht ein Derivat der Hydrozimmtsäure oder wirkt der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff auf die Doppelbindung nicht ein, so dass Zimmtsäurederivate entstehen? Wie im Nachfolgenden gezeigt werden soll, entschied der Versuch im letzteren Sinne.

o-Nitrozimmtsäure. (W.)

Das Sulfat der bei der Reduction entstehenden Amidooxyzimmtsäure,



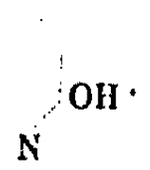
fällt auf Zusatz von Eis zu der schwefelsauren Lösung nach längerem Stehen im Eisschranke in dunklen Krystallen aus. Kocht man dieselben mit einer concentrirten wässrigen Lösung von neutralem schwefligsauren Natron auf, so erhält man die freie Säure, welche aus viel heissem Wasser beim Erkalten in Form gelblich gefärbter, breiter Nadeln auskrystallisirt. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches beim Erwärmen auf 110° entweicht, wobei die Substanz eine orangegelbe Farbe annimmt.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 9.14.
Gef. » » 9.25.

Eine Elementaranalyse der wasserhaltigen Substanz ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 54.82, H 5.6, N 7.1.
Gef. » » 54.92, » 5.83, » 7.3.

In Natron und Soda löst sich die Säure mit gelber Farbe auf. Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet sie Silber ab. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Erhitzt man die Substanz mehrere Stunden mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, so verliert sie ausser dem Krystallwasser intramolecular ein Molekül Wasser, indem sie in Oxycarbostyril übergeht:



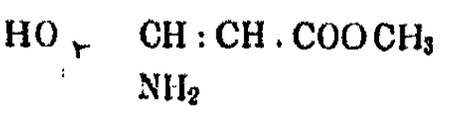
Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form lanzettförmiger farbloser Blättchen, welche über 300° schmelzen und in Soda nicht mehr löslich sind, wohl aber in Natron oder Kali, jedoch zum Unterschied von der Säure ohne Färbung.

Analyse: Ber. Procente: C 67.09, H 4.34, N 8.7.
Gef. » » 66.99, » 4.5, » 8.84.

o-Nitrozimmtsäuremethyläther. (W.)

Verdünnt man die schwefelsaure Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein brauner, noch nicht näher untersuchter Niederschlag ab, welcher abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit Soda neutralisirt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel, dessen Menge durch Ausäthern noch vergrössert werden kann. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in

Form prächtiger goldgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179° und erwies sich bei der Analyse als Amidooxyzimmtsäureäther,

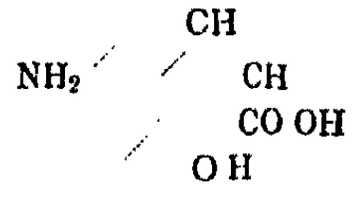


Analyse: Ber. Procente: C 62.17, H 5.7, N 7.25.
Gef. » » 62.16, » 6.26, » 7.45.

In Natron löst sich der Aether in der Kälte äusserst leicht mit orangegelber Farbe auf; er ist unlöslich in Soda. Ammoniakalische Silberlösung reducirt er in der Kälte.

m-Nitrozimmtsäure. (v. O.)

Bei der Elektrolyse der *m*-Nitrozimmtsäure scheidet sich weder direct noch beim Zusatz von Eis ein festes Reductionsproduct ab. Neutralisirt man jedoch die stark mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung mit fester Soda, so scheiden sich gelbe Krystalle ab, deren Menge durch mehrmaliges Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit noch vermehrt werden kann. Ich war nicht überrascht, trotzdem ich von einer Säure ausgegangen war, ein in Soda unlösliches Reductionsproduct zu erhalten. Normaler Weise sollte nämlich aus der *m*-Nitrozimmtsäure eine Amidooxyzimmtsäure von der folgenden Constitution entstehen:



d. h. ein Amidoderivat der *o*-Oxyzimmtsäure. Wie nun diese leicht Wasser verliert und in Cumarin übergeht, so musste bei meinem Versuche Amidocumarin entstehen. Eine Analyse bestätigte meine Vermuthung:

Analyse: Ber. Procente: N 8.69.
Gef. » » 8.91.

Wie zu erwarten, ist die Substanz mit dem bereits bekannten Amidocumarin identisch. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in Form langer hellgelber Nadeln, welche bei 168° schmelzen. Das Acetylderivat, durch Kochen des Amidokörpers mit Essigsäureanhydrid erhalten, bildet, aus Wasser umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 216—217°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.89.
Gef. » » 6.76.

Das Benzoylderivat schmilzt bei 173° und krystallisirt aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln:

Analyse: Ber. Procente: N 5.28.
Gef. » » 5.1.

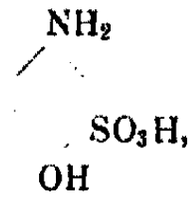
m-Nitrozimmtsäureäthyläther. (v. O.)

Die elektrolytische Reduction des Aethyläthers der *m*-Nitrozimmtsäure liefert in guter Ausbeute das gleiche Amidocumarin wie die freie Säure, indem entweder vor der Reduction der Nitroäther verseift wird oder der intermediär entstandene Amidooxyzimmtsäureäther Alkohol abspaltet. Die Ausbeute ist besser als bei Anwendung der freien Säure.

Nitrosulfosäuren sind ebenfalls der elekrolytischen Reduction zugänglich. Statt der freien Säuren, welche nicht leicht zu erhalten sind, kann man deren Natronsalze in concentrirter Schwefelsäure gelöst der Reduction unterworfen.

m-Nitrobenzolsulfosäure. (L.)

Die bei der Reduction entstehende Amidophenolsulfosäure,



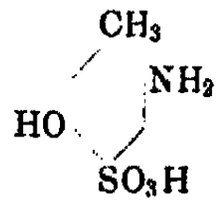
scheidet sich aus der schwefelsauren Lösung in reichlicher Ausbeute ab und kann durch Filtriren über Asbest gewonnen werden. Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich und wird am besten aus einer verdünnten wässrigen Natriumacetatlösung umkrystallisirt, woraus sie sich in Form silberglänzender Krystalle abscheidet.

Analyse: Ber. Procente: S 16.93, N 7.4.
Gef. » » 16.56, » 7.54.

Dass ein Derivat des *p*-Amidophenols vorlag, wurde durch Abspaltung der Sulfogruppe erwiesen. Erhitzt man in der oben bei *o*-Nitrotoluol angegebenen Weise die Substanz mit Salzsäure unter Druck, so erhält man zunächst ein schwefelfreies Chlorhydrat, aus dem durch Bicarbonat Krystalle vom Schmelzpunkt und den Eigenschaften des *p*-Amidophenols abgeschieden werden. Auch das Dibenzoat zeigte den verlangten Schmelzpunkt.

o-Nitrotoluol-*p*-Sulfosäure. (L.)

Verhalten bei der Reduction genau wie soeben beschrieben. Die Amidokresolsulfosäure,



krystallisirt aus Natriumacetat in Form glänzender breiter Nadeln, die beim Erhitzen sich zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: S 15.76, N 6.89.
Gef. » » 15.81, » 6.8.

Nach Abspaltung der Sulfogruppe resultirte ein Amidokresol, welches mit dem oben beschriebenen *as-o*-Amido-*m*-Kresol sich identisch erwies.

Nachdem so in der Benzolreihe die Allgemeingültigkeit der elektrolytischen Reduction an zahlreichen Beispielen nachgewiesen war, prüfte ich deren Anwendbarkeit auch in anderen Reihen und will ich heute noch einige der in der Chinolinreihe ausgeführten Versuche mittheilen.

ana-Nitrochinolin. (Hl.)

Das Sulfat des bereits bekannten *ana*-Amido-*o*-Oxychinolins

scheidet sich beim längeren Stehen der schwefelsauren Lösung direct in reichlicher Menge ab. Benutzt man die Mutterlauge bei einer späteren Reduction von neuem zum Lösen des Nitrokörpers, so kann man die Ausbeute zu einer sehr guten gestalten. Das so erhaltene Sulfat zeigte alle Eigenschaften des bereits beschriebenen Salzes. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Alkohol lange Nadeln eines Krystallwasser enthaltenden Salzes ab. Das daraus mit Bicarbonat abgeschiedene freie Amidooxychinolin schmilzt wie angegeben bei 143°. Zur weiteren Charakterisirung wurden daraus nach Schotten-Baumann das Dibenzoat und Diacetat dargestellt. Ersteres krystallisirt aus Alkohol in Form farbloser Blätter, welche bei 205° schmelzen:

Analyse: Ber. für $C_9H_5N.O.OC.C_6H_5(NH.CO.C_6H_5)$.

Procente: N 7.6.

Gef. » 7.76.

Das Diacetat krystallisirt aus Alkohol in Form schwach gelber Nadeln, die bei 206—207° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 11.47.

Gef. » » 11.61.

Versetzt man die wässrige Lösung des Sulfates mit Benzaldehyd, so erstarrt die Flüssigkeit nach längerem Umschütteln zu grünlichgelben Krystallen, welche die Benzylidenverbindung des Amidooxychinolins darstellen und aus Alkohol umkrystallisirt werden können.

Analyse: Berechnet für $C_9H_5N{<}\begin{matrix}N:CH.C_6H_5\\OH\end{matrix}$

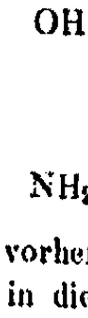
Procente: N 11.29.

Gef. » » 11.38.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen.

o-Nitrochinolin (HI).

Die Reduction des *o*-Nitrochinolins verläuft in äusserst glatter Weise. Das Sulfat des noch unbekannten *o*-Amido-*ana*-Oxychinolins



scheidet sich nicht wie im vorhergehenden Falle direct ab. Giesst man den Zelleninhalt jedoch in die 3—4fache Gewichtsmenge Wasser so erstarrt die Lösung beim Stehen im Eisschranke zu einem Haufwerk gelber Krystalle. Die Ausbeute ist eine so gute, dass man den Krystallbrei ohne Gefahr des Auslaufens umkehren kann. Das unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure aus Wasser umkrystallisirte Sulfat ergab bei einer nach Carius ausgeführten Schwefelsäurebestimmung:

Analyse: Ber. für $C_9H_5N\,NH_2)(OH),\ H_2SO_4$.
Procente: H_2SO_4 37.98.
Gef. » 37.35.

Versetzt man die wässrige Lösung des reinen Sulfats mit essigsaurem Natron, so scheidet sich bald das freie Amidooxychinolin in Form farbloser Kryställchen ab, welche sich an der Luft jedoch bald grünlich färben. Dieselben wurden schnell abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und dann im Vacuumexsiccator an einem dunkeln Orte getrocknet. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 67.5, H 5.0, N 17.5.
Gef. » » 67.23, » 5.3, » 17.71.

Der Körper löst sich in Kali und Natron auf. Die alkalische Lösung oxydirt sich jedoch sehr leicht an der Luft unter Abscheidung eines blaugrünen Niederschlages. Beim Erhitzen zersetzt sich das freie Amidooxychinolin. Mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Diacetat, welches aus verdünntem Alkohol in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 153—154°, die sich an Luft leicht etwas dunkel färben, krystallisirt.

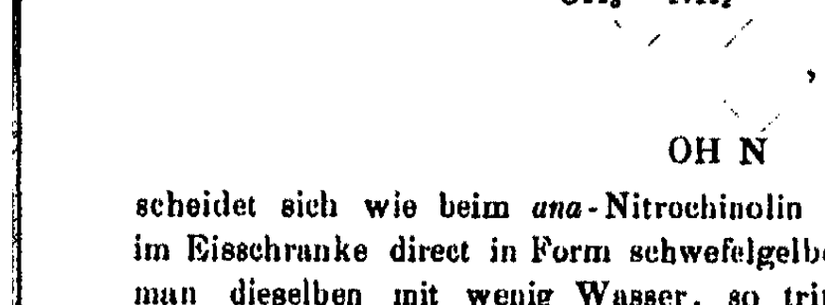
Analyse: Ber. Procente: N 11.47.
Gef. » 11.59.

Das nach Schotten-Baumann gewonnene Dibenzoat krystallisirt aus Eisessig in Form derber Prismen, die bei 180° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 7.6.
Gef. » » 7.81.

ana-Nitro-*p*-toluchinolin (Hl.)

Das Sulfat des *ana*-Amido-o-Oxy-*p*-Toluchinolins,



scheidet sich wie beim *ana*-Nitrochinolin nach mehrtägigem Stehen im Eisschranke direct in Form schwefelgelber Krystalle ab. Versetzt man dieselben mit wenig Wasser, so tritt für einige Augenblicke Lösung mit dunkelrother Farbe ein; nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit jedoch zu einem Krystallbrei, welcher wohl ein wasserhaltiges Sulfat darstellen dürfte. Fügt man zu diesem Sodalösung, so scheidet sich das freie Amidooxytoluchinolin in Form gelber Krystalle ab. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es lange, bräunlich-gelbe Nadeln, welche bei 123° schmelzen. Neben den Nadeln finden sich auch gelbe Tafeln vor, die ausgelesen den gleichen Schmelzpunkt zeigten.

Analyse: Ber. Procente: N 16.09.
Gef. » » 15.77.

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche habe ich in Gemeinschaft mit den Herren Abresch, Heyder (Hd.), Heyl (Hl.), Lockhart, v. Olivekrona, Otto, Seidel und Weinlig ausgeführt und ist, wie in meiner ersten Mittheilung, aus den hinter jeder Ueberschrift stehenden Buchstaben der Antheil derselben an dieser Arbeit zu ersehen. Ausserdem hatte ich mich der ausgezeichneten Beihülfe meiner Assistenten, der Herren Dr. Düsterbehn und Dr. Marcusson zu erfreuen und sage ich diesen beiden Herren auch an dieser Stelle meinen besten Dank für ihre thatkräftige Unterstützung. — Ich bemerke schliesslich, dass die beschriebenen Beispiele nur eine Auswahl unter den noch zahlreicheren, bereits untersuchten Fällen bilden und dass ich damit beschäftigt bin, die Reaction für Nitroderivate anderer Körperklassen weiterhin auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

365. L. Gattermann und F. Friedrichs: Ueber die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Benzol.

(Eingegangen am 7. Juli.)

Bei der Durchsicht der elektrochemischen Versuche, welche mit organischen Körpern angestellt worden sind, erregte eine Mittheilung von Ad. Renard (Comptes rendus 1880; 91 I, 175, présentée par M. Wurtz) unser Interesse.

Nach den Angaben dieses Forschers soll bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte alkoholische Lösung von Benzol ein schön krystallisirender Körper entstehen, welcher, Isobenzoglykol genannt, die Zusammensetzung eines Dioxydihydrobenzols, $C_6H_6(OH)_2$, besitzt. Da über diesen Körper seit der oben erwähnten Publication keine weiteren Angaben gemacht sind, so hielten wir uns für berechtigt, denselben einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Den Angaben Renards entsprechend stellten wir uns eine Lösung von 20 ccm Benzol in 65 ccm Alkohol, welche mit 15 ccm eines gleichvolumigen Gemisches von conc. Schwefelsäure und Wasser versetzt war, her und leiteten durch diese zwei Tage lang einen Accumulatorenstrom, welcher eine Spannung von 6 Volt besass. Zur Gewinnung des gesuchten Körpers wandten wir nicht die umständliche Methode Renard's an, sondern wir dampften zunächst aus dem braungefärbten Reactionsgemisch auf dem Wasserbade den Alkohol sowie das unveränderte Benzol ab, kochten den nichtflüchtigen Rückstand, nachdem derselbe von nicht unbedeutenden Mengen eines Harzes abfiltrirt und mit Wasser verdünnt war, bis zur Entfärbung mit Thierkohle und ätherten denselben, nachdem er mit Kochsalz gesättigt war, aus. Beim Verdampfen des Aethers blieb eine halbfeste Masse zurück, welche, durch Erwärmen auf dem Wasserbade und durch Stehenlassen über Schwefelsäure von Wasser befreit, zu farblosen Krystallen erstarrte. Sowohl eine Schmelzpunktsbestimmung wie die Reactionen der Substanz zeigten, dass wir den Renard'schen Körper vor uns hatten. Die Aufklärung desselben gelang uns in einer überraschenden Weise. Als wir den Angaben Renard's entsprechend ammoniakalische Silberlösung auf die Substanz einwirken liessen, schieden sich reichliche Mengen metallischen Silbers ab, zugleich aber bemerkten wir einen intensiven Chinongeruch.

Diese Beobachtung brachte uns auf den Gedanken, ob das Isobenzoglykol, welches nach Renard bei 171° schmilzt, nicht einfach Hydrochinon sei, dessen Schmelzpunkt bei 169—170° liegt; eine Vermuthung, in der wir noch dadurch bestärkt wurden, dass das Diacetylderivat des Renard'schen Körpers den gleichen Schmelzpunkt wie das Diacetat des Hydrochinons besitzt. Eine genaue Vergleichung

beider Körper zeigte in der That, dass sie mit einander identisch sind. Beide Körper sind in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich, schwer dagegen in Benzol, aus dem kleine Mengen am zweckmässigsten umkrystallisirt werden. Beide zeigten den gleichen Schmelzpunkt von 169—170°. Beide reduciren Fehling'sche Lösung sowie ammoniakalisches Silbernitrat. Die alkalischen Lösungen beider bräunen sich an der Luft. Die wässrigen Lösungen beider geben mit essigsaurem Blei keinen Niederschlag, wohl aber nach Zusatz von Ammoniak. Beide sublimiren beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Da diese Reactionen nicht nur an dem von uns dargestellten Körper ausgeführt wurden, sondern da Renard dieselben als charakteristisch für den seinigen angiebt, so ist die Annahme, dass unsere beiderseitigen Körper verschieden seien, hinfällig und wir nehmen daher keinen Anstand zu behaupten, dass das sogenannte Isobenzoglykol Renard's mit Hydrochinon zu identificiren ist. Wir bemerken schliesslich, dass die Umwandlung des Benzols in Hydrochinon keine glatte ist, indem wir aus 20 ccm Benzol im günstigsten Falle etwa 2 g rohes Hydrochinon erhielten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

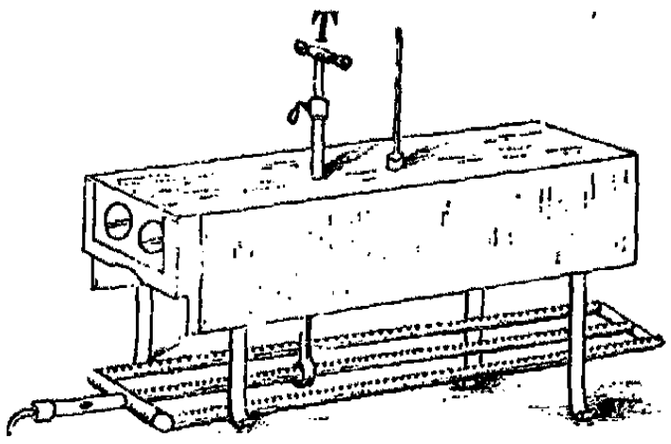
366. L. Gattermann und K. Weinlig: Zur Kenntniss der Siliciumverbindungen.

(Eingegangen am 7. Juli.)

Im 22. Jahrgang dieser Berichte, S. 186 hat der Eine von uns eine bequeme Methode beschrieben, nach welcher man in sehr einfacher Weise aus Kieselsäure sowohl freies Silicium sowie aus diesem die verschiedensten Derivate dieses Elementes, wie $SiCl_4$, $SiBr_4$, $SiHCl_3$ etc. gewinnen kann (durch Reduction der Kieselsäure mit Magnesiumpulver). Wie in der oben citirten Mittheilung bereits angegeben, hängt die Ausbeute an $SiCl_4$, welches man beim Ueberleiten von Chlor über das Reductionsgemisch erhält, sowie an $SiHCl_3$, welches durch Einwirkung von Salzsäure auf das von Magnesiumoxyd befreite Reductionsproduct gewonnen wird, wesentlich von der Temperatur, bei welcher man arbeitet, ab. Da nach privaten Mittheilungen von verschiedenen Seiten bei der Wiederholung der Versuche die Ausbeute an $SiCl_4$ durchaus nicht die von dem Einen von uns angegebene erreichte, und mehrfach die Darstellung von Siliciumchloroform überhaupt nicht gelang, so haben wir uns der Arbeit unterzogen, die Versuchsbedingungen, insbesondere die günstigste Temperatur, genauer zu ermitteln und sind wir heute in der Lage, die Versuchsbedingungen

so genau anzugeben, dass die Darstellung von $SiCl_4$ und $SiHCl_3$ darnach sicher gelingt.

Da, wie bereits erwähnt, die Temperatur, auf welche das rohe Silicium erhitzt wird, für das Gelingen der Reaction von grösster Bedeutung ist, so nahmen wir das Erhitzen nicht wie früher auf einem Verbrennungsofen vor, da unter diesen Verhältnissen keine genaue Temperaturbestimmung möglich ist, sondern wir bedienten uns hierbei eines sogen. Bombenofens, wie solche zum Erhitzen beiderseitig geschlossener Röhren (z. B. für Analysen nach Carius etc.) benutzt werden. Wir wollen an dieser Stelle die Beschreibung eines verbesserten Modelles dieser Oefen, welches nach den Angaben des Einen von uns die Firma C. Desaga & Co. hierselbst angefertigt hat, und welches im hiesigen Laboratorium seit zwei Jahren in etwa



20 Exemplaren zur vollsten Zufriedenheit benutzt wird, folgen lassen. Dasselbe unterscheidet sich von den bisherigen Constructionen dadurch, dass das Erhitzen nicht durch einen auf der Tischplatte stehenden Reihenbrenner, sondern durch drei mit einander verbundene Röhren, welche kleine runde Oeffnungen enthalten und durch einen verstellbaren Trieb *T* hoch und niedrig gestellt werden können, bewirkt wird. Diese Einrichtung bietet zwei wesentliche Vortheile: einerseits lässt sich die Temperatur durch Verschieben der Brennerröhren bei weitem besser reguliren als beim Erhitzen mit einem Reihenbrenner; andererseits ist der Gasverbrauch ein viel geringerer, da man die Flammen dem eisernen Schutzmantel näher bringen kann, als dies bei dem alten Modell möglich ist. Vergleichende Temperaturbestimmungen haben ergeben, dass das in dem mittleren Tubus des Ofens befindliche Thermometer die in dem Einschmelzrohr herrschende Temperatur bis auf wenige Grade genau angiebt.

Darstellung von Siliciumtetrachlorid.

Zur Darstellung des Siliciumtetrachlorids bedienten wir uns des gleichen Apparates, welcher in der oben citirten Mittheilung beschrieben ist. Die mit dem Reductionsgemisch gefüllte Glasröhre be-

fand sich in einem beiderseitig offenen eisernen Rohre, welches in dem soeben beschriebenen Bombenofen erhitzt wurde. Verschiedene Versuche ergaben, dass bei einer Temperatur von 300—310° die beste Ausbeute an $SiCl_4$ erhalten wird, und zwar gewannen wir aus 1 Theil Magnesium bis zu 3 Theilen rohes Chlorsilicium.

Darstellung von Siliciumchloroform.

Auch zur Darstellung von $SiHCl_3$ verfuhren wir wie früher, nur nahmen wir die Erhitzung in der soeben beschriebenen Weise vor. Als günstigste Temperatur erwies sich in diesem Falle eine solche von 450—500°. Dieselbe wurde mit Hülfe eines flüssige Kohlensäure enthaltenden Quecksilberthermometers bestimmt.

Siliciumhexachlorid.

Als wir das bei der Darstellung von $SiCl_4$ erhaltene Rohproduct der fractionirten Destillation unterwarfen, hinterblieb, nachdem das bei 57° siedende Tetrachlorid übergegangen war, ein nicht unbeträchtlicher Rückstand und erhielten wir aus diesem bei weiterer Destillation eine Fraction, welche constant bei 145—146° überging. Wir vermutheten, dass diese aus Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6, welches bei jener Temperatur siedet, bestehe, und ergab eine Analyse, dass dieser Körper in der That vorlag.

Ein dünnwandiges Glaskügelchen, in welchem sich 0.4071 g Substanz befand, wurde in einem dickwandigen Glasrohr mit Hülfe eines Glasstabes unter verdünntem Ammoniak zerdrückt, dann der Inhalt des Rohres nach erfolgter Zersetzung in eine Platinschale gespült, auf dem Wasserbade bis zur Trockne erhitzt und schliesslich über freier Flamme geglüht. Wir erhielten so 0.1816 g SiO_2 = 0.08475 g Si = 20.817 pCt. Si. Die Verbindung Si_2Cl_6 erfordert 20.818 pCt. Si. Auch der Chlorgehalt stimmte auf die gleiche Formel. Was die Ausbeute anbetrifft, so wurden aus 50 g rohem Chlorsilicium 10 g reines Si_2Cl_6 gewonnen, sodass dieser bislang so äusserst schwierig darstellbare Körper damit zu einem verhältnissmässig leicht zugänglichen wird. Da wir im Besitz grösserer Mengen dieses bisher nur selten dargestellten Körpers waren, so haben wir denselben in verschiedenen Richtungen einer näheren Untersuchung unterzogen. Der Schmelzpunkt des Siliciumhexachlorides liegt nach Troost und Hautefeuille, welche dasselbe durch Einwirkung von $SiCl_4$ auf geschmolzenes Silicium erhielten, bei — 14°, während Friedel, welcher den Körper durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Si_2J_6 darstellte, den Schmelzpunkt — 1° fand. Unser Präparat erstarrte in einer Kältemischung vollkommen zu grossen Krystallblättern, welche den Angaben Friedels entsprechend bei — 1° schmolzen.

Ferner soll nach den Angaben von Troost und Hautefeuille der Körper durch verdünntes Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung

und Abscheidung von Silicium zersetzt werden. Letztere Angabe ist unrichtig; reines Si_2Cl_6 liefert mit Ammoniak zwar Wasserstoff, allein keine Spur von Silicium, sondern nur rein weisse gallertartige Kieselsäure. Troost und Hautefeuille scheinen demnach ein unreines Chlorid in Händen gehabt zu haben. — Wir haben ferner versucht, aus dem Hexachlorid, Chlorbenzol und Natrium das noch unbekannte Hexaphenylsilicium darzustellen. Die Reaction verläuft in durchaus glatter Weise; allein das Reactionsproduct erwies sich als das bei 231° schmelzende Siliciumtetraphenyl. Da auch das Siliciumchloroform, wie in der oben citirten Mittheilung angegeben, bei der gleichen Reaction nicht Silicotriphenylmethan, sondern auch das Tetraderivat liefert, so scheint es, dass, wie in der Reihe des Kohlenstoffs sich gern das Triphenylmethan z. B. aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol bildet, in der Reihe des Siliciums eine sehr grosse Neigung zur Bildung des Tetraderivates vorhanden ist.

Silicooxalsäure.

Silicooxalsäure ist bereits von Friedel und Ladenburg (Ann. d. Chem. 203, 250) durch Zersetzung des Siliciumhexajodides mit Wasser dargestellt und näher untersucht worden. Wie aus den in jener Abhandlung mitgetheilten Analysen hervorgeht, war die so erhaltene Säure nicht vollkommen rein, denn sie enthielt nur ca. 86 pCt. reine Silicooxalsäure. Wir haben uns deshalb bemüht, diese interessante Substanz in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen, und ist es uns gelungen, ein Präparat, welches 97 pCt. dieser Säure enthielt, darzustellen. Zu diesem Zwecke liessen wir das reine Hexachlorid in einer Platinschale, welche durch Eis gekühlt wurde, so lange an der Luft stehen, bis durch die Einwirkung der Feuchtigkeit der letzteren das Chlorid vollkommen in eine feste, weisse Masse verwandelt war. Da diese Salzsäure eingeschlossen enthielt, so liessen wir das Präparat entweder in einem Exsiccator so lange über Kalk stehen, bis keine Salzsäure mehr nachzuweisen war, oder wir zerrieben dasselbe mit kaltem Wasser, wuschen es so lange damit aus, bis die Salzsäure entfernt war, und trockneten es dann im Vacuumexsiccator. Zum Zweck der Analyse wurde eine abgewogene Menge der Säure mit Ammoniak in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende Kieselsäure gewogen. Wir erhielten so 98.5 pCt. Kieselsäure, während die Theorie für die Formel $(SiOOH)_2$ 98.36 pCt. verlangt. Da die Zusammensetzung des Kieselsäureanhydrides der der Oxalsäure jedoch sehr nahe kommt, so war es auf diese Weise nicht möglich, genauen Aufschluss über die Reinheit der Substanz zu gewinnen.

Diesen erhielten wir dadurch, dass wir fernerhin noch die Menge Wasserstoff bestimmten, welche unser Präparat beim Erwärmen mit

Kali liefert. Bei der Ausführung der Analyse bedienten wir uns eines kleinen weithalsigen Kölbchens, welches einen dreifach durchbohrten Kork trug. In diesem befand sich 1. ein bis in die Mitte des Kölbchens gehendes Einleitungsrohr, welches mit einem Kipp'schen Kohlensäureentwicklungsapparat verbunden war, 2. ein kleiner Tropftrichter, 3. ein dicht unter dem Korke endigendes Ableitungsrohr, welches mit einem Schiff'schen Absorptionsapparat, wie solcher bei der organischen Stickstoffanalyse vielfach benutzt wird und welcher mit Kalilauge gefüllt war, in Verbindung stand. Nachdem die Luft aus dem Kölbchen durch Kohlensäure verdrängt war, liessen wir aus dem Tropftrichter Kalilauge auf eine abgewogene Menge der Silicooxalsäure fliessen und erhitzten darauf so lange, bis das Volumen des Wasserstoffs sich nicht mehr vergrösserte. Aus der Menge des so erhaltenen Wasserstoffs liess sich dann leicht der Procentgehalt an reiner Silicooxalsäure berechnen, indem ein Molekül Wasserstoff einem Molekül jener Säure entspricht. Wir fanden auf diese Weise, dass das nach unserer Methode dargestellte Präparat 96—97 pCt. reine Silicooxalsäure,

$$(HOOSi.SiOOH)x,$$

enthält. Zu den bekannten Eigenschaften dieser Säure wollen wir noch hinzufügen, dass dieselbe ziemlich explosiv ist. Erhitzt man sie auf einem Platinbleche, so tritt unter Funkensprühen eine lebhafte Verpuffung ein; im Reagensrohr erhitzt, zersetzt sie sich unter Feuererscheinung und schwacher Detonation. Selbst durch Kratzen mit einem harten Gegenstand z. B. einem Messer kann man sie zur Explosion bringen, eine Erscheinung, welche man besonders gut an den Fractionirkolben, aus welchen man das Hexachlorid destillirt hat, beobachten kann. Reibt man nämlich das Ende des Condensationsrohres, an welchem meistens etwas der Säure haftet, mit einem eisernen Gegenstande, so tritt unter Feuererscheinung eine lebhafte Verpuffung ein.

Siliciumoctochlorid.

Beim Fractioniren des rohen Chlorsiliciums hinterblieb, nachdem das Hexachlorid überdestillirt war, noch ein weiterer Rückstand, aus dem wir einen constant bei 210—215° übergehenden Antheil gewinnen konnten. Eine Analyse ergab, dass in diesem Si_3Cl_8 vorlag:

Gef. Procente: Si 23.6, Cl 76.2.
Ber. » » 22.82, » 77.18.

Auch die Dampfdichtebestimmung, welche nach der Victor Meyer'schen Methode in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wurde, bestätigte jene Formel:

Ber. 12.8.
Gef. 13.0.

Das Octochlorid erstarrt nicht bis —12°. Mit Wasser zersetzt es sich lebhaft unter Bildung einer in Wasser unlöslichen Säure,

welche sehr energisches Reductionsvermögen besitzt und welche als Silicomesoxalsäure, $(SiOOH.SiO.SiOOH)_x$ anzusprechen ist. Dieselbe explodirt in trockenem Zustande noch viel lebhafter als die Silicooxalsäure und zersetzt sich bereits, wenn man sie in feuchtem Zustande mit einem harten Gegenstande reibt. Mit der Reindarstellung und näheren Untersuchung dieser Substanz sind wir noch beschäftigt.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Silicium entstehen demnach die Verbindungen $SiCl_4$, Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8. Was die Entstehung der beiden letzten anbelangt, so dürfte diese in den folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden:

$$3\,SiCl_4 + Si = 2\,Si_2Cl_6,$$
$$2\,SiCl_4 + Si = Si_3Cl_8,$$

eine Annahme, die ihre Bestätigung darin findet, dass nach Troost und Hautefeuille in der That bei der Einwirkung von $SiCl_4$ auf Silicium das Hexachlorid erhalten wird. — Auch die Brechungsindices der drei Chloride weisen darauf hin, dass diese Körper in verwandtschaftlicher Beziehung zu einander stehen:

Brechungsindex für rothes Licht:

$SiCl_4$ — 1.404.
Si_2Cl_6 — 1.45.
Si_3Cl_8 — 1.52.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

367. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses.

[X. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. G. Schulz.)

Unlängst[1]) wurde die Ansicht ausgesprochen, dass bei der Nitrirung aromatischer Basen die Substitution zunächst innerhalb der Seitenkette erfolgt und dass erst weiterhin in Folge umlagernder Wirkung der niemals fehlenden Mineralsäure der Transport des Substituenten in den Kern, die Umlagerung der primär entstehenden »Diazosäure« in nitrirte Basen stattfindet:

$$C_6H_5.NH.NO_2 \rightarrow C_6H_4{<}^{NO_2}_{NH_2}$$

Diazobenzolsäure Nitranilin.

In der That zeigten Versuche, bei welchen Anilin nicht mit Salpetersäure, sondern mit deren Anhydrid behandelt wurde, dass

[1]) Diese Berichte 27, 584.

unter diesen Umständen, d. h. bei möglichstem Ausschluss secundärer Vorgänge, Diazobenzolsäure als Nitrirungsproduct erhalten werden kann.

Dieser experimentelle Erfolg legte die Vermuthung nahe, dass auch die bei dem üblichen Nitrosirungsverfahren aus primären aromatischen Basen entstehenden Diazoverbindungen nicht primärer, sondern secundärer Natur sind. Wie die Salpetersäure zunächst Nitramine (Diazosäuren), so könnte die salpetrige Säure zunächst Nitrosamine (Isodiazokörper) erzeugen:

$$C_6H_5 . NH_2 \xrightarrow{N_2O_5} C_6H_5 . NH . NO_2$$

$$C_6H_5 . NH_2 \xrightarrow{N_2O_3} C_6H_5 . NH . NO$$

und die Diazokörper wären dann als Umlagerungsproducte primär erzeugter Isodiazoverbindungen[1]) aufzufassen.

Der Erfolg einer experimentellen Prüfung dieser Ansicht war von vornherein zweifelhaft, denn die Umlagerung der Isodiazo- in Diazokörper erfolgt auch ohne Beihilfe von Mineralsäuren ausnehmend leicht — erheblich viel leichter als die Umwandlung der Diazosäuren in nitrirte Basen. Der Versuch wurde gleichwohl angestellt und hat ein unerwartet günstiges Resultat gegeben. Bei sämmtlichen 13 aromatischen Basen, welche zur Verwendung kamen:

1) Anilin
2) *p*-Toluidin
3) *α*-Naphtylamin
4) *β*-Naphtylamin
5) *o*-Nitranilin
6) *m*-Nitranilin
7) *p*-Nitranilin
8) *p*-Bromanilin
9) *m*-Nitro-*p*-toluidin, $C\overset{1}{H}_3$, $N\overset{3}{O}_2$, $N\overset{4}{H}_2$ (Schmp. 114°)
10) *p*-Nitro-*o*-toluidin, $C\overset{1}{H}_3$, $N\overset{2}{H}_2$, $N\overset{4}{O}_2$ (Schmp. 107°)
11) *o*-Nitro-*p*-toluidin, $C\overset{1}{H}_3$, $N\overset{2}{O}_2$, $N\overset{4}{H}_2$ (Schmp. 77.5°)

[1]) Ich versuchte, ob sich nicht die Isodiazoverbindungen ebenso in Nitrosobasen umlagern lassen, wie die Nitramine in Nitrobasen:

$$C_6H_5 . NH . NO_2 \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}$$

$$C_6H_5 . NH . NO \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NO\\NH_2\end{matrix}$$

und leitete getrocknetes Salzsäuregas in eine eisgekühlte Aetherlösung von *p*-Nitroisodiazobenzol. Es fand aber nur Umlagerung in den normalen Diazokörper statt. Dann stellte ich den gleichen Versuch an mit Nitrosoacetanilid, $C_6H_5 . N\!<\!\begin{matrix}NO\\CO\,CH_3\end{matrix}$, das in Ligroïn gelöst wurde, erhielt aber auch hier (neben grossen Mengen Acetanilid) Diazobenzolchlorid.

12) *m*-Nitro-*o*-toluidin, $C\overset{1}{H}_3$, $N\overset{3}{O}_2$, $N\overset{6}{H}_2$ (Schmp. 127°)

13) 1.4-Nitronaphtylamin (Schmp. 191°)

konnte mit absoluter Sicherheit constatirt werden, dass sie durch salpetrige Säure direct in Isodiazoverbindungen übergeführt werden.

Selbstverständlich entstanden in allen Fällen gleichzeitig auch die normalen Diazokörper, denn die Umlagerung in diese kann auch bei noch so sorgfältigem Ausschluss von Wasser und Mineralsäure nicht verhindert werden.

Die Umlagerungsfähigkeit der freien Isodiazoverbindungen ist nach den bisherigen Untersuchungen im Allgemeinen um so geringer, ihre Beständigkeit daher um so grösser, je negativer die Natur der Base ist. So lagern sich beispielsweise die Nitrosamine des paranitrirten und parabromirten Anilins und des metanitrirten Orthotoluidins (Schmp. 127°) ungleich langsamer in die normalen Diazoverbindungen um als die beiden Isodiazonaphtaline oder gar Isodiazobenzol; daher hatte ich mir auch bei dem mit Anilin selbst angestellten Versuch von vornherein keinen Erfolg versprochen und war aufs Angenehmste überrascht, als der Nachweis des bei der Nitrosirung gebildeten Isodiazobenzols gleichwohl mit aller Schärfe gelang.

Diese Beobachtungen erklären es, dass das Mengenverhältniss der durch die salpetrige Säure erzeugten Diazo- und Isodiazoverbindungen ein sehr wechselndes und in hohem Maasse von der chemischen Natur der Base abhängiges ist. In Uebereinstimmung mit den erwähnten Beobachtungen über die Beständigkeit der Isoformen war bei den stark negativ substituirten Basen die Ausbeute der Isodiazoverbindung eine besonders günstige. Eine Ausnahme bildeten nur Metanitranilin und α-Naphtylamin, bei welchen der Uebergang der Iso- in die normale Form ausnehmend leicht zu erfolgen scheint. Die normalen Diazoderivate konnten in diesen Fällen überhaupt nicht vollständig entfernt werden, bevor der Nachweis gleichzeitig entstandener Isoverbindungen geführt wurde: so oft man auch mit Wasser durchschüttelte (s. unten), dasselbe nahm immer wieder sehr geringe Mengen Diazonitranilin resp. Diazonaphtylamin auf, und es ist kaum zu bezweifeln, dass dieselben bei jedesmaligem Durchschütteln durch die umlagernde Wirkung des Wassers neu gebildet wurden. Uebrigens wird der Nachweis der Isodiazomodification durch die Anwesenheit so geringer Mengen der Isomeren nicht im mindesten beeinträchtigt[1]).

[1]) Die Azofärbungen treten dann bei Zusatz von Phenolen (z. B. R-Salz) und Natronlauge in Folge anwesender Diazoverbindung zwar auch direct auf, aber so schwach, dass diese Farbenerscheinung verschwindend ist gegen die

Dass in erster Linie die Versuchsanordnung von Einfluss auf das Mengenverhältniss der Isomeren ist, ist selbstverständlich. Je sorgfältiger Wasser, Mineralsäuren und Temperaturerhöhung vermieden werden, um so reichlichere Mengen des primären Productes darf man erwarten. Sogar die absolute Quantität der verwendeten Base ist von Bedeutung: je mehr in Arbeit genommen wird, um so länger dauert die Operation, um so mehr Gelegenheit zur Umlagerung. In Folge dieses Umstandes kann es vorkommen, dass sich die primären Producte bei zu grossem Versuchs-Maassstab der Beobachtung gänzlich entziehen: bei Nitrosirung von 15 g Paranitranilin konnte beispielsweise keine Spur Nitroisodiazobenzol erhalten werden, während dasselbe bei Verwendung von 5 g mit aller Schärfe erkennbar war[1]).

Aus den im Vorgehenden mitgetheilten Versuchsergebnissen scheint mir hervorzugehen, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf aromatische Basen etwas anders zu deuten ist als bisher; ich bin der Ansicht, dass der Process bei primären und secundären Basen zunächst gleichartig verläuft, nämlich in beiden Fällen unter Bildung der Nitrosamine:

$$R.NH_2 \rightarrow R.NH.NO$$

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!>\!NH \rightarrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!>\!N.NO$$

und dass der Unterschied, den wir bei diesen beiden Klassen aromatischer Basen zu beobachten gewohnt sind, erst das Resultat secundär verlaufender Reactionen ist.

Die Einwirkung salpetriger Säure auf p-Nitranilin

sei als Beispiel der bei allen oben genannten Basen in wesentlich gleichartiger Weise ausgeführten Versuche genauer beschrieben.

Die salpetrige Säure — aus 3 Molekülen arseniger Säure und 1 Molekül Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.34) entwickelt — wurde, nach-

nach dem Ansäuern und Wiederalkalischmachen auftretende. In einzelnen Fällen (z. B. bei *m*-Nitranilin und *α*-Naphtylamin) war auch in der wässrigen Ausschüttlung (das Diazotirungsproduct war also garnicht mit Ammoniak oder Alkali zusammengekommen) die Isoform mit aller Schärfe constatirbar. Die Lösung wurde getheilt: die eine Hälfte direct mit R-Salz und Lauge versetzt, die andere erst nach vorherigem Ansäuern. Erstere kuppelte äusserst schwach, fast garnicht; letztere sehr deutlich. Ueberdies wurde (bei dem sich besonders leicht isomerisirenden *p*-Nitrodiazobenzol) constatirt, dass das benutzte Ammoniak (Procentgehalt 0.0367) im Verlauf einiger Augenblicke, also unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen, nicht merkbar umlagert, was aber bereits nach 5—10 minutenlangem Stehen der Fall ist. Diazotirtes *m*-Nitranilin und *α*-Naphthylamin waren dagegen selbst nach viertelstündiger Einwirkung des erwähnten Ammoniaks nicht erkennbar isomerisirt.

[1]) Für die vorliegende Frage ist natürlich die Menge des bei der Nitrosirung entstehenden Isodiazokörpers ohne Bedeutung; es kommt nur auf den Nachweis an, dass derselbe direct entsteht.

dem sie ein mit reichlichen Mengen Arsenik beschicktes, auf 30—40° erwärmtes U-Rohr und dann einige Calciumnitrattrockenröhren passirt hatte, bei —20° verdichtet und in sorgfältig getrocknetem Chloroform aufgelöst. Sie wurde stets in Form dieser Lösung abgewogen und zur Einwirkung gebracht.

2 g Paranitranilin, in 60 g einer Mischung gleicher Volumina Essigester und natriumtrockenem Aether befindlich, werden bei —5° unter fleissigem Umschütteln mit 0.56 g »salpetriger Säure« tropfenweise versetzt. Die reichliche Krystallabscheidung — abgesaugt und mit Aether ausgewaschen — löst sich klar in Wasser auf, giebt mit R-Salz und Natronlauge kräftige Azofärbung und bläut angesäuerte Jodkaliumstärkemischung sehr stark. Sie enthält also jedenfalls normales Diazoparanitranilin in Form des Nitrits oder Nitrats. Zugleich aber ist darin Paranitranilin (als Nitrat?) vorhanden, denn die klare Lösung scheidet nach kurzem Stehen gelbe Flocken ab, welche wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, in Form stark glänzender, orangegelber, in den üblichen Solventien auch bei Siedetemperatur schwer löslicher Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 233° (sehr langsam erhitzt: 231°) erscheinen. Dieselben sind identisch mit dem schon bekannten Di-*p*-dinitrodiazoamidobenzol, $NO_2 . C_6H_4 . N : N . NH . C_6H_4 . NO_2$, und durch Einwirkung von Diazoparanitranilin auf Paranitranilin entstanden.

Analyse: Ber. Procente: C 50.17, H 3.14, N 24.56.
Gef. » 49.57, » 3.40, » 24.73.

Ein zum Vergleich aus (10 g) in Aether gelöstem Paranitranilin und (4.2 g) Amylnitrit dargestelltes Präparat erwies sich identisch mit dem obigen[1]). Merkwürdigerweise haben die bisherigen Beobachter das sehr charakteristische Natriumsalz nicht erwähnt, das zur Erkennung selbst sehr geringer Mengen dieser Verbindung geeignet ist. Es scheidet sich beim Erkalten der kochenden, wässrig-alkalischen Lösung in intensiv bronceglänzenden, grünstichig stahlblauen Nadeln ab, welche sich in Alkohol und alkalihaltigem Wasser in der Hitze sehr leicht mit permanganatähnlicher Farbe, in der Kälte aber nur äusserst wenig lösen. Alkalifreies Wasser nimmt sie bei gewöhnlicher Temperatur fast garnicht auf, beim Kochen zerlegt es dieselben in Natriumhydroxyd und die freie Diazoamidoverbindung (Schmp. 233°).

Das ätherische Filtrat wurde so lange (6—8 Mal) mit Eiswasser durchgeschüttelt, bis dasselbe kein diazotirtes *p*-Nitranilin mehr aufnahm, also auf Zusatz von R-Salz und Lauge die violetrothe Färbung nicht mehr zeigte. Alsdann wurde das im Aether verbleibende Iso-

[1]) Diese Diazoamidoverbindung ist im Gegensatz zu den gewöhnlichen (nicht negativ substituirten) so beständig, dass sie mit Eisessig-α naphtylamin nicht kuppelt. Griess giebt den Schmelzpunkt zu niedrig (224.5°) an. Nach Meldola und Streatfield 223°.

p-nitrodiazobenzol, $C_6H_4<^{NO_2}_{NH.NO}$, durch sehr verdünntes Ammoniak (vom Procentgehalt 0.0367) extrahirt, welches dasselbe leicht mit gelbbrauner Farbe aufnimmt. Diese Operation wird so oft (3—4 Mal) wiederholt, bis die wässrig-ammoniakalische Schicht die Isodiazoreaction nicht mehr zeigt.

Die ammoniakalischen Auszüge von vier derartigen Versuchen (also aus insgesammt 8 g *p*-Nitranilin) wurden vereinigt, mit 4 g 30 procentiger Natronlauge versetzt und auf dem Dampfbade concentrirt; beim Erkalten krystallisirten die bronzeglänzenden, gelbbraunen Blättchen des Iso-*p*-nitrodiazobenzolnatriums, welche alle für diese Substanz charakteristischen Eigenschaften zeigten. Zur weiteren Identificirung wurde daraus die freie Isodiazoverbindung dargestellt, welche — genau übereinstimmend mit einem auf gewöhnlichem Wege hergestellten Präparat — als hellcitronengelber Krystallbrei ausfiel und bei 54—55° unter Knall, Verspritzen und Rothbraunfärbung verpuffte.

Die von diazotirtem und isodiazotirtem *p*-Nitranilin befreite ätherische Lösung enthält ein Gemenge von *p*-Nitranilin und Di-*p*-dinitrodiazoamidobenzol; letzteres kann leicht in Form des Natriumsalzes von der Base getrennt werden.

Die übrigen Basen wurden in derselben Weise der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt; eine besondere Beschreibung aller dieser Versuche ist daher unnöthig. Auf 1 Molekül Amin kam jedesmal ½ Molekül »salpetriger Säure« (als N_2O_3 berechnet) in Anwendung. Wenn die Löslichkeitsverhältnisse es erlaubten, wurde die Base in reinem Aether gelöst, andernfalls in einem Gemisch gleicher Volumina Essigester und Aether. Ersteres verdient unbedingt den Vorzug, da die Ausschüttlung mit Wasser erheblich schneller von Statten geht und sich daher weniger von der Isodiazoverbindung umlagern kann. Ich habe mich in den meisten Fällen damit begnügt, in dem ammoniakalischen Auszug die Anwesenheit des Nitrosamins, R.NH.NO, durch die bekannten Farbreactionen mit Sicherheit festzustellen; die Aufarbeitung der sonst entstehenden Producte war ohne Interesse.

Hrn. Dr. Meimberg danke ich für seine vortreffliche Unterstützung.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des Polytechnicums.

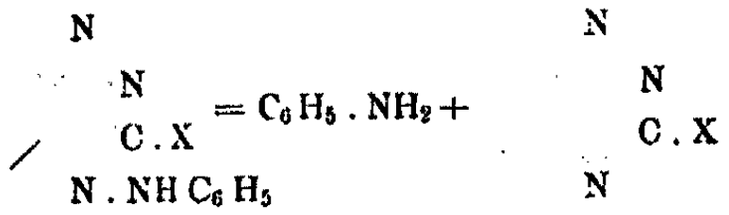
368. Eug. Bamberger und Carl Goldschmidt: Ueber eine eigenthümliche Synthese des Isochinolins.

[Mitgetheilt von E. Bamberger.]

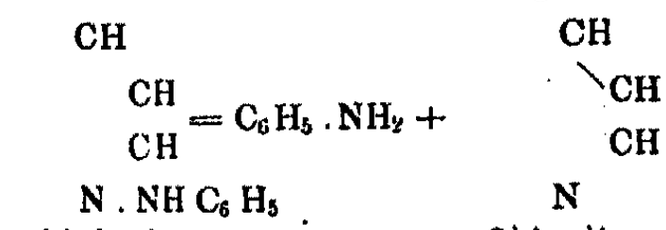
(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. G. Schulz.)

Die nachstehend mitgetheilte Beobachtung — ein Beitrag zur Kenntnis sogenannter Beckmann'scher Umlagerungen — ist aus der Beschäftigung mit den Formazylverbindungen hervorgegangen.

Ich habe wiederholt gezeigt, dass dieselben unter der Einwirkung concentrirter Mineralsäuren in Anilin und Phentriazinderivate zerlegt werden[1]):

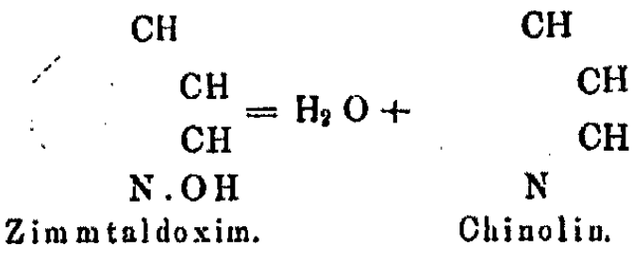


Schon bei Gelegenheit der ersten derartigen Ringsynthese (Bildung von Phentriazin aus Formazylwasserstoff) deutete ich Versuche an, die darauf ausgingen, in analoger Weise das Phenylhydrazon des Zimmtaldehyds in Anilin und Chinolin zu zerlegen:



Zimmtaldehydrazon. Chinolin.

In der That wurde auch bei der Behandlung hinreichend hoch erhitzten Zimmtaldehydrazons mit Salzsäuregas eine Base von den Eigenschaften des Chinolins erhalten — allein in so winziger Menge, dass es nicht gelang, die Identificirung mit der wünschenswerthen Schärfe auszuführen. In Folge dessen habe ich die Versuche in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Goldschmidt in etwas abgeänderter Weise wieder aufgenommen; wir substituirten dem Hydrazon des Zimmtaldehyds sein Oxim, in der Voraussetzung, dass die Elimination von Wasser geringeren Schwierigkeiten begegnen würde, als diejenige von Anilin:

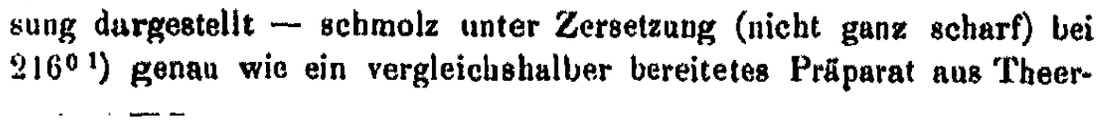


Zimmtaldoxim. Chinolin.

[1]) Diese Berichte 25, 3206, 3540; 26, 2788.

In der That entstand der basische Körper aus dem Oxim des Zimmtaldehyds in reichlicherer Menge als aus dem Hydrazon; allein derselbe war nicht Chinolin, sondern Isochinolin.

Dies unerwartete Ergebniss ist offenbar auf die specifische Oximnatur des Zimmtaldoxims zurückzuführen und unter dem Gesichtspunkt Beckmann'scher Umlagerungen zu betrachten. Zunächst findet ein Platzwechsel statt zwischen der Phenylvinylgruppe ($C_6H_5 . CH : CH$) und dem Hydroxylradical; dann folgt der Austritt der Elemente des Wassers:



Das Besondere bei dieser Umlagerung besteht nur in der grossen Masse der »wandernden« Atomgruppe.

Ueberführung von Zimmtaldoxim in Isochinolin.

21 g Synzimmtaldoxim vom Schmp. 138.5° (Dollfuss 135°) werden in Portionen von je 7 g mit je 50 g Phosphorpentoxyd in einem Erlenmeyer auf dem Wasserbad erhitzt; zwischen 60 und 70° tritt eine ziemlich heftige, von deutlich wahrnehmbarer Farbenänderung begleitete Reaction ein, welche, an einem Punkt beginnend, sich schnell durch die ganze Reactionsmasse fortpflanzt. Das braune Einwirkungsproduct wird in schwefelsäurehaltiges Wasser eingetragen und durch einen Dampfstrom von nichtbasischen Körpern (Zimmtsäurenitril) befreit. Setzt man die Wasserdampfdestillation alsdann nach hinreichendem Zusatz von Natronlauge fort, so geht Isochinolin über, welches dem Destillat durch Aether entzogen und durch viertelstündiges Erwärmen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gereinigt wird. Bei abermaliger Dampfdestillation geht es nun in so reinem Zustande über, dass es beim Abkühlen vollständig zu einer schneeweissen Krystallmasse erstarrt.

Die Base zeigte alle Eigenschaften des reinen Isochinolins. Das Quecksilbersalz — durch Zusatz von Sublimat zur alkoholischen Lösung dargestellt — schmolz unter Zersetzung (nicht ganz scharf) bei 216° [1]) genau wie ein vergleichshalber bereitetes Präparat aus Theer-

[1]) Unter etwas anderen Bedingungen — bei Anwendung von salzsaurem Isochinolin — erhielten wir auch das von Pictet und Popovici (diese Berichte 25, 735) beschriebene Quecksilbersalz vom Schmp. 165°, das ebenfalls mit einem vergleichshalber hergestellten Theerpräparat übereinstimmte. Es existiren also zwei Quecksilbersalze, das von Pictet (165°) und das im Text beschriebene (216°). Wir haben diese Beobachtung Hrn. Pictet mitgetheilt und zu weiterer Bearbeitung überlassen.

isochinolin; das Pikrat zeigte ebenfalls den richtigen Schmelzpunkt von 222°.

Letzteres wurde mit folgendem Ergebniss analysirt:

Analyse: Ber. für $C_9H_7NC_6H_2<^{(NO_2)_3}_{OH}$.

	Procente:	C 50.29,	H 2.8,	N 15.70.
Gef.	»	» 50.49,	» 3.33,	» 15.86.

Bei der Oximirung des Zimmtaldehyds entsteht, worüber wir demnächst genauer berichten werden, neben der bereits bekannten Syn- auch die Antimodification. Dieselbe schmilzt bei 64—65°. Wir haben auch diese mit Phosphorpentoxyd behandelt und wiederum Isochinolin erhalten. Die Analyse ergab hier folgende Zahlen:

Ber. Procente:	C 50.29,	H 2.8.	
Gef. »	» 50.56,	» 2.78.	

Die Ausbeute an Isochinolin ist dieselbe — gleichviel, ob man Syn- oder Antioxim anhydrisirt, sie beträgt nicht mehr als etwa zwei Procent des verwendeten Aldoxims. Das Phosphorpentoxyd lagert die labile Antiform ohne Zweifel zunächst in die beständigere Synform um.

Die Versuche zur Ueberführung des Zimmtaldehydrazons, $C_6H_5 . CH : CH . CH : N_2HC_6H_5$, in Chinolin fielen recht unbefriedigend aus. Durch 2 stündiges Erhitzen des Hydrazons (3 g) mit Essigsäureanhydrid auf 215° und schliesslich auf 225° entstand so wenig Chinolin, dass es nur eben durch den Geruch wahrgenommen werden konnte. Ein wenig günstiger verlief der Process, als man scharf getrocknetes Salzsäuregas durch das geschmolzene Hydrazon 1—1½ Stunden streichen liess; allein auch hier entstanden so geringe Mengen der Base, dass ihre Identität mit Chinolin zwar für höchst wahrscheinlich, aber nicht als sicher bewiesen betrachtet werden darf. Die Base — aus dem erkalteten, schwarzen, harzigen Reactionsproduct mit kochender Salzsäure extrahirt, durch Dampfdestillation und dann durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Natriumnitrit gereinigt — zeigte alle charakteristischen Eigenschaften des Chinolins: farblose Oeltropfen von völlig reinem und intensivem Chinolingeruch, leicht mit Dampf flüchtig und recht beständig sowohl gegen Bichromat und Schwefelsäure, wie gegen salpetrige Säure. Das in gelben Nädelchen krystallisirende, in heissem Wasser und heissem Benzol leicht lösliche Pikrat lag aber in so geringer Menge vor, dass wir den Schmelzpunkt nur bis auf 190—192° hinauf steigern konnten; unser Substanzvorrath war alsdann erschöpft. Reines Chinolinpikrat schmilzt bei 202°. — Die übrigen bei dieser Reaction entstehenden Producte, auf welche es uns diesmal nicht ankam, sollen gelegentlich untersucht werden. Unter ihnen befindet sich ein aus saurer Lösung langsam mit Wasser-

dampf übergehender, aus Ligroïn schön krystallisirender Körper vom Schmp. 135°, der ein Hydrazon zu sein scheint. Auch Benzaldehyd und Anilin konnten nachgewiesen werden.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

369. E. Beckmann: Ueber die Reaction zwischen N-Aldoximäthern und Phenylisocyanat.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im Verlaufe eigener und mit E. Fellrath ausgeführter Untersuchungen[1]) bin ich zu dem vorläufigen Resultat gelangt, dass das Product, welches mit je einem Moleküle N-Benzylbenzaldoxim und Phenylisocyanat entsteht, entsprechend der folgenden Gleichung zu Stande komme:

$$C_6H_5.CH.N.CH_2.C_6H_5 + CO:N.C_6H_5 = C_6H.\overset{\cdot}{C}H.NH.\overset{\cdot}{C}H.C_6H_5$$
$$\underset{O}{\diagdown} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O-CO-\overset{\cdot}{N}.C_6H_5.$$

Für diese Auffassung war im Wesentlichen maassgebend, dass durch Natriumalkoholat obiges Additionsproduct unter Verlust von Kohlensäure in das Amidin,

$$C_6H_5.CH_2.NH.\overset{\cdot\cdot}{C}.C_6H_5$$
$$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}$$

übergeht, durch alkoholisches Ammon aber zu einem Producte führt, welches mit essigsaurem Phenylhydrazin zwei Moleküle Hydrazon liefert. Nach der obigen Formulirung lässt die untersuchte Verbindung keinen Rückschluss darauf zu, ob das Stickstoffatom in die Benzylgruppe des Stickstoffäthers eingreift oder sich mit dem Aldehydkohlenstoff vereinigt. In beiden Fällen würde die nämliche Verbindung resultiren.

Zur Aufklärung hierüber sind Stickstoffäther in Untersuchung gezogen worden, welche einen substituirten Aldehydrest bezw. substituirtes Benzyl enthalten. Dabei hat sich ergeben, dass Phenylisocyanat mit seinem Stickstoffatom stets an das typische Aldehydkohlenstoffatom tritt und somit die Reaction wie folgt verläuft:

$$C_6H_5.CH.N.CH_2.C_6H_5 + C_6H_5.N:CO = C_6H_5.CH.N.CH_2.C_6H_5$$
$$\underset{O}{\diagdown} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \overset{\cdot}{C_6H_5.N-CO}\overset{\cdot}{>}O.$$

[1]) Diese Berichte 23, 1683 und Ann. d. Chem. 273, 1.

Untersucht wurden

1. von Hrn. Breunlin:

$(CH_3O) . C_6H_4 . CH . N . CH_2 . C_6H_5$, Nadeln vom Schmelzpunkt 128°;

O

N-Benzylanisaldoxim.

2. von Hrn. Schwiesau:

$C_6H_5 . CH . N . CH_2 . C_6H_4 . (OCH_3)$, Nadeln vom Schmelzpunkt 125°;

O

N-Anisylbenzaldoxim.

3. von Hrn. Sandmann:

$C_3H_7 . C_6H_4 . CH . N . CH_2 . C_6H_5$, Nadeln vom Schmelzpunkt 156°;

O

N-Benzylcuminaldoxim.

$C_6H_5 . CH . N . CH_2 . C_6H_4 . C_3H_7$, Nadeln vom Schmelzpunkt 139°;

O

N-Cumylbenzaldoxim.

Alle addiren in obiger Weise je ein Molekül Phenylisocyanat und führen vermittelst Natriumalkoholat unter Verlust von Kohlensäure zu Amidinen nach folgender Gleichung:

$$X . CH . N . CH_2 . Y = CO_2 + X . C . NH . CH_2 . Y$$

$C_6H_5N - CO$ $>O$ C_6H_5N ..

Ist diese Auffassung der Phenylisocyanatverbindungen richtig, so muss auch das vor Kurzem fast gleichzeitig von Wohl[1]) und Bamberger[2]) dargestellte Condensationsproduct zwischen Benzaldehyd und β-Phenylhydroxylamin ebenfalls im Stande sein, Phenylisocyanat anzulagern, falls es die von Bamberger angenommene Constitution besitzt:

$$C_6H_5 . CH . N . C_6H_5 + C_6H_5N : CO = C_6H_5 . CH . N . C_6H_5$$

O $C_6H_5 . N - CO$ $>O$.

Von diesbezüglichen Versuchen aber wird mit Rücksicht auf die von Bamberger in Aussicht gestellte Arbeit vorerst abgesehen.

Wenn die Stickstoffäther, welche ein Benzyl, bezw. ein substituirtes Benzyl enthalten, durch folgeweise Behandlung mit alkoholischem Ammon und Phenylhydrazin zwei Moleküle Hydrazon geben, so erscheint dies auch nach den neueren Formeln erklärlich, wenn man z. B. annimmt, dass im Sinne der folgenden Gleichung:

[1]) Diese Berichte 27. 1434. [2]) Diese Berichte 27, 1556.

$$C_6H_5.CH.N.CH_2.C_6H_5 \quad + 2\,NH_3 = C_6H_5.CH.N:CH.C_6H_5$$
$$C_6H_5.N \quad CO \qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5.NH$$
$$+ CO{<}^{O.NH_4}_{NH_2}$$

die Abspaltung von Kohlensäure durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms der CH_2-Gruppe und der Bestandtheile von 2 (NH_3) erfolgt. Durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, dass auch β-Benzylhydroxylamin, welches für sich auf Phenylhydrazin in der Kälte nicht reagirt, nach dem Erhitzen mit alkoholischem Ammon sofort mit dem genannten Agens das Hydrazon bildet, was wohl auf dem Austritt des Hydroxyls mit Wasserstoff der CH_2-Gruppe beruhen dürfte:

a) $HN.CH_2.C_6H_5 = H_2O + HN:CH.C_6H_5$
$\quad\quad OH$

b) $HN:CH.C_6H_5 + C_6H_5.HN_2H_2 = NH_3 + C_6H_5.HN_2:CH.C_6H_5$.

Die erwähnten Stickstoffäther haben mit den früher [1]) von mir erwähnten umlagernden Agentien die erwarteten Amide bezw. deren Säurederivate geliefert, wodurch die Annahme einer analogen Constitution gesichert ist.

Die ausführliche Mittheilung der Versuchsergebnisse wird in kurzem an anderer Stelle erfolgen.

370. E. Erlenmeyer jun.: Benzoylsuperoxyd ein Oxydationsproduct des Bittermandelöls.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Bei meinen Condensationsversuchen mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid habe ich vor einiger Zeit in einer Mutterlauge, die lange an offener Luft gestanden hatte, das Auftreten einer prachtvoll krystallisirenden Substanz beobachtet, die im Capillarrohr erhitzt, sich etwas über 100° explosionsartig zersetzt. Bei plötzlichem Erhitzen findet Detonation statt. Die nähere Untersuchung ergab schliesslich, dass der Körper identisch ist mit dem von Brodie zuerst beobachteten Benzoylsuperoxyd. Hr. Mackenzie hatte die Freundlichkeit, die wohl ausgebildeten Krystalle zu untersuchen, und fand eine vollkommene Uebereinstimmung mit den Messungen von Miller, welche derselbe mit dem Superoxyd von Brodie ausgeführt hatte.

[1]) Diese Berichte 26, 2272.

Eine ausserordentlich grosse Zahl von Versuchen führte mich auf die nöthigen und günstigsten Bedingungen, unter denen aus Benzaldehyd *Benzoylsuperoxyd entsteht.*

Giesst man ein Gemisch von 2 g Benzaldehyd, 4 g Essigsäureanhydrid auf 50 g nicht zu feinen Sand, der sich in einer Porzellanschale befindet, rührt um und lässt an offener Luft stehen, so beobachtet man schon nach kurzer Zeit neben dem Geruch nach Essigsäureanhydrid deutlich den Geruch nach Ozon. Bei dem von mir angewandten Sand war die Reaction bereits nach 3 Tagen beendet. Der Sand erschien trocken, roch stark nach Ozon, was sich auch durch Jodkaliumstärkepapier nachweisen liess. Ein kalter wässriger Auszug des Sandes reagirte gleichfalls stark auf das Jodkaliumstärkepapier. Man zieht nun den Sand öfter mit warmem Aether aus und lässt die ätherische Lösung freiwillig verdunsten. Der Verdunstungsrückstand wird mit kalter Sodalösung behandelt zur Aufnahme gebildeter Benzoësäure. Der grösste Theil des Rückstandes bleibt ungelöst und zeigt nach dem Trocknen alle Eigenschaften, die Brodie für das Benzoylsuperoxyd angiebt.

Ich erhielt so aus 2 g Benzaldehyd 1.9 g Superoxyd und der Sodaauszug gab beim Ansäuern eine kaum merkliche Trübung von Benzoësäure. Theoretisch können sich aus 2 g Benzaldehyd 2.4 g Superoxyd bilden.

Aus Schwefelkohlenstoff erhält man prachtvolle grosse Krystalle, die aber oft ziemlich grosse Mengen von dem Lösungsmittel eingeschlossen enthalten.

Wie die Versuche ergaben, hat der Sand allein den Zweck, die Oberfläche der Flüssigkeit zu vergrössern. Man kann ebenso gut auch ein in dem Gemisch unlösliches Salz verwenden, wie z. B. trockne Soda oder essigsaures Natron.

Ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid allein, in *einem offenen Gefäss stehen gelassen, ergab nur Benzoësäure.* Giesst man Benzaldehyd ohne Essigsäureanhydrid auf Sand, so bildet sich in kurzer Zeit ohne das Auftreten des Ozongeruchs, aber unter starker Erwärmung Benzoësäure.

Verwendet man statt des Gemisches von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzoësäureanhydrid und giesst dasselbe auf Sand, so erhält man auch Benzoylsuperoxyd. Ich versuchte auch statt des Essigsäureanhydrids den Zusatz anderer Körper wie Eisessig, Benzol, Aether, Benzoësäureäther u. s. w., konnte aber bei diesen Versuchen niemals mit Sicherheit Superoxyd erhalten. Der in Soda unlösliche Theil war stets zu stark durch harzartige Substanzen verunreinigt und der Quantität nach zu gering, um weiter damit zu arbeiten.

Die Bildung des Superoxyds wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch das in so grosser Menge auftretende Ozon hervorgebracht. Eine Erklärung dieser starken Ozonbildung unter den angegebenen Bedingungen lässt sich aber vorläufig nicht geben.

Der Vorgang der Reaction zwischen Ozon und dem Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid kann in der folgenden Weise gedacht werden:

Entweder spielt das Essigsäure- resp. Benzoësäureanhydrid keine chemische Rolle bei der Reaction, sondern das Ozon wirkt direct oxydirend auf Benzaldehyd oder zuerst gebildete Benzoësäure ein.

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CHO \\ C_6H_5 . CHO \end{matrix} + O\!<\!\begin{matrix} O \\ \dot{O} \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 . CO . O \\ C_6H_5 . CO . \dot{O} \end{matrix} + H_2O ,$$

$$2\,C_6H_5 . COOH + O_3 = \begin{matrix} C_6H_5 . CO . O \\ C_6H_5 . CO . \dot{O} \end{matrix} + H_2O + O_2 .$$

Vielleicht aber bildet sich zuerst ein Additionsproduct von Aldehyd und Anhydrid, welches dann weiter oxydirt wird und durch die Feuchtigkeit der Luft zu dem Superoxyd und Essigsäure zersetzt wird.

Hierzu sei bemerkt, dass ich öfter das Auftreten eines Oels neben dem Superoxyd beobachtete, welches durch Sodalösung so verändert wurde, dass sich direct Superoxyd abschied.

Die dritte Möglichkeit ist endlich die, dass zuerst aus Benzaldehyd Benzoësäure entsteht, aus dieser durch das Essigsäureanhydrid Benzoësäureanhydrid und daraus endlich durch Oxydation das Superoxyd.

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} > O + O = \begin{matrix} C_6H_5 . CO . O \\ C_6H_5 . CO . \dot{O} \end{matrix} .$$

Mit Bestimmtheit lässt sich unter diesen Möglichkeiten vorläufig nicht entscheiden. Dass zuerst Benzoësäure gebildet wird, scheint mir deshalb nicht wahrscheinlich, da man bei Zusatz von fertiger Benzoësäure zu dem Gemisch der halben Menge Benzaldehyd und der gleichen Menge Essigsäureanhydrid nur immer so viel Superoxyd erhält, als dem angewandten Benzaldehyd entspricht, obwohl doch genügende Menge von Ozon vorhanden ist zur weiteren Oxydation. Wenn das Benzoësäureanhydrid der Oxydation zu Superoxyd fähig wäre, so sollte man doch auch das Auftreten von Acetylsuperoxyd erwarten aus dem vorhandenen Essigsäureanhydrid, was jedoch nicht beobachtet werden konnte; zudem bildet sich das Anhydrid der Benzoësäure erst bei höherer Temperatur aus Benzoësäure und Essigsäureanhydrid.

Nach den bisherigen Beobachtungen scheint es nicht ausgeschlossen, dass die Anhydride der Essig- resp. Benzoësäure eine bestimmte chemische Rolle bei der Reaction spielen.

Versuche mit fertigem Ozon führten bisher zu keinem Resultat.

Weitere Beobachtungen müssen erst einen näheren Einblick in das Wesen dieser höchst auffallenden Reaction gestatten. Jedenfalls neige ich der Ansicht zu, dass diese Oxydation des Benzaldehyds zu Benzoylsuperoxyd unabhängig verläuft von der Oxydation des Benzaldehyds zu Benzoësäure.

Die Untersuchungen über diesen Gegenstand sollen fortgesetzt werden.

Strassburg i. E., im Juli 1894.

371. O. Widman: Ueber die Einwirkung des Cyans auf α-Acidylphenylhydrazide.

(Eingegangen am 28. Juni.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich nachgewiesen, dass das Cyan, wenn es auf Phenylhydrazin reagirt, nicht, wie Bladin angenommen hatte, von dem α-, sondern von dem β-Stickstoffatome des Phenylhydrazins aufgenommen wird. Zu demselben Ergebniss war übrigens schon vorher Andreocci[2]) und gleichzeitig mit mir Bamberger und de Gruyter[3]) gelangt[4]). Bei der Besprechung der beiden Formeln des »Dicyanphenylhydrazins« hat indessen Bladin[5]) unter anderen Gründen auch den angeführt, dass »wenn das Cyan sich zu der Amidogruppe des Phenylhydrazins und nicht zu der Imidgruppe addirt, ein asymmetrisches Derivat von diesem, z. B. das α-Methylphenylhydrazin, gleichwie das Phenylhydrazin selbst ein Additionsproduct liefern sollte«. Nach einem von ihm gemachten Versuch schiene aber das Cyan nicht auf eine Wasseremulsion von

[1]) Diese Berichte 26, 2617.

[2]) Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. VI, 2 sem., S. 212.

[3]) Diese Berichte 26, 2385. — Dass ich in der citirten Mittheilung die schönen Untersuchungen von Bamberger und de Gruyter nicht erwähnt habe, obwohl sie im nächst vorhergehenden Hefte publicirt sind, hängt davon ab, dass das Manuscript an die Redaction schon abgegangen war, ehe dieses Heft mir zu Händen kam.

[4]) Ausserdem haben später Bamberger und Kuhlemann (diese Berichte 26, 2981) diese Deutung des Reactionsverlaufs durch neue Thatsachen gestützt.

[5]) Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups., Ser. III, Upsala 1893.

α-Methylphenylhydrazin einzuwirken, wenigstens konnte dabei keine krystallinische Verbindung erzielt werden.

Wenn nun auch dieser Einwand keineswegs im Stande ist, die nunmehr bekannten Gründe für die Auffassung des Dicyanphenylhydrazins als eines »Cyanamidrazons«[1]) zu entkräften, war es jedoch von Interesse, zu erfahren, ob nicht ein α-Derivat des Phenylhydrazins einer Cyananlagerung fähig sei, und ich habe deshalb in dieser Richtung eine Untersuchung vorgenommen, zumal bisher nichts anderes als der angeführte, wie es scheint, ziemlich flüchtige Versuch von Bladin darüber bekannt gemacht worden ist.

Als Untersuchungsobject habe ich indessen die Acidylderivate, welche nunmehr nach der von mir beschriebenen Methode[2]) ohne allzu grosse Mühe erhalten werden können, erwählt, theils weil diese leichter als die Alkylderivate krystallisirende Producte ergeben, theils weil die Cyanadditionsproducte derselben wahrscheinlich leicht in Triazolderivate übergehen würden, welche mit gewissen früher von Bladin dargestellten identisch sein müssten, wenn die von mir und den oben genannten Forschern verfochtene Ansicht über die Constitution des Dicyanphenylhydrazins richtig ist.

Nachdem verschiedene Versuche, Cyanadditionsproducte von α-Phenylhydraziden der aromatischen Säuren darzustellen, an deren Unlöslichkeit in Wasser gescheitert waren (auch in schwach alkoholischer Lösung trat Verharzung ein, in Benzollösung fand keine Einwirkung statt), ging ich auf die aliphatischen Acidylderivate und zwar, als Vertreter für diese, das α-Isobutyrylphenylhydrazid über.

Dieses, welches früher als ein Oel beschrieben worden ist, kann in folgender Weise krystallisirt und ganz rein erhalten werden.

Das aus 10 g Acetylphenylhydrazid durch Behandlung mit 7.1 g Isobutyrylchlorid erhaltene α-Isobutyryl-β-acetphenylhydrazid, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO\,.\,CH(CH_3)_2\\NH\,.\,CO.CH_3\end{matrix}$, wird mit einem Gemisch von 30 ccm gewöhnlicher, verdünnter Schwefelsäure, 30 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol etwa eine halbe Stunde gekocht. Dann wird die Lösung zum vollständigen Verjagen des Alkohols in offener Schale verdampft und mit Aether zwei- bis dreimal ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung übersättigt man mit Natronlauge und nimmt das ausgefällte Oel mit Aether auf. Zum Entfernen von freigemachtem Phenylhydrazin wird die ätherische Lösung mit kleinen Mengen stark verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis diese nicht länger die Fehling'sche Lösung

[1]) Diese Berichte 26, 2387.

[2]) Diese Berichte 26, 945, Ref. 816. Ausführlicher: Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups., Ser. III, Upsala 1893.

in der Kälte reduciren. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt dann ein rothes Oel zurück, das ziemlich leicht erstarrt, nachdem es einmal gelungen ist, eine Quantität in feste Form zu bringen. Durch Umkrystallisationen aus stark verdünntem Alkohol oder besser aus Petroleumäther wird die Verbindung gereinigt. Die Ausbeute ist zufolge der Leichtverseifbarkeit des Isobütyrylacetphenylhydrazids gering.

Das α-Isobutyrylphenylhydrazid ist in Alkohol äussert leicht, in lauwarmem Wasser ziemlich leicht und in Petroleumäther mässig löslich, krystallisirt in farblosen Tafeln oder breiten Nadeln und schmilzt bei 46—48°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$.

Procente: N 15.73.

Gef. » » 15.69.

Einwirkung des Cyans auf α-Isobutyrylphenylhydrazid.

Reines krystallisirtes α-Isobutyrylphenylhydrazid wurde in vielem, etwas erwärmtem Wasser gelöst und die abgekühlte Lösung mit Cyangas gesättigt. Der Kolben wurde geschlossen ein paar Tage in Ruhe gelassen und dann geöffnet. Nach einigen weiteren Tagen hatte sich ein braunes Harz in grösserer oder kleinerer Menge am Boden abgesetzt. Die gelbe Lösung wurde dann abgehoben und mit Aether ausgeschüttelt. Das Extract bildete ein leicht erstarrendes, rothes Oel, das beim Waschen mit wenig Aether einen rein weissen, krystallinischen Körper ergab. Dieser ist

β-Dicyan-α-isobutyrylphenylhydrazin oder Cyanamid-α-isobutyryl(hyd)razon (nach Bamberger's Nomenclatur)

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CO\,CH(CH_3)_2\\ N:C\,.\,NH_2\\ \quad\;\;\dot{C}N\end{matrix}$$

So erhalten schmilzt die Verbindung bei 150°. Sie ist aber äusserst leicht veränderlich, indem sie Wasser abgiebt und in ein Triazolderivat (siehe unten) übergeht. Bei Umkrystallisation aus Alkohol sinkt darum der Schmp. jedesmal z. B. auf resp. 144°, 139°, u. s. w. Der Körper tritt dabei in schönen, farblosen Blättern oder Tafeln auf, die in Alkohol leicht, in Aether ziemlich schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_4O$.

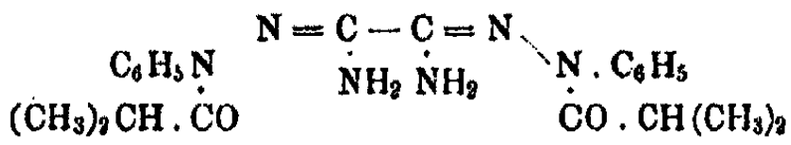
Procente: N 24.35.

Gef. » » 24.08.

Bei der Umkrystallisation der oben beschriebenen Verbindung bemerkt man zuweilen eine Einmischung von einem anderen Körper, der viel schwieriger löslich ist und deshalb leicht durch einfaches Abfiltriren weggeschafft werden kann. Sein Auftreten ist sporadisch,

sodass ich nicht angeben kann, worauf seine Bildung beruht. Unter scheinbar ganz gleichen Verhältnissen habe ich ihn das eine Mal angetroffen, das andere Mal nicht. Nur einmal habe ich ihn in für die Analyse hinlänglicher Menge bekommen. Der Stickstoffgehalt, die Bildungsweise und die Eigenschaften zeigen, dass er wohl nichts anderes sein kann als

β-Cyan-di-α-isobutyryl-phenylhydrazin oder Di-(Bis?)-amid-α-isobutyryl(hyd)razon.



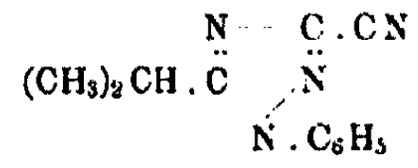
Der Körper schmilzt scharf bei 217°, ist auch in kochendem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen, kurzen Nadeln oder Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_6O_2$.

Procente: N 20.59.

Gef. » « 20.62.

3-Cyan-5-isopropyl-1-phenyl-1, 2, 4-triazol.



Wie schon oben bemerkt, verliert das Dicyanisobutyrylphenylhydrazin sehr leicht Wasser. Es geht dabei in einen Körper von der zuletzt angegebenen Constitution über. Man braucht nur die alkoholische Lösung mit einigen Tropfen gewöhnlicher Salzsäure zu verdampfen, um diese Wasserabspaltung in kürzester Zeit zu bewirken.

Sonst verliert auch die Dicyanverbindung in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur spontan Wasser. Wenn die mit Cyangas gesättigte, wässrige Lösung des α-Isobutyrylphenylhydrazids in offenem Gefässe z. B. einem grossen Reagenzrohr ein paar Monate stehen bleibt, so scheiden sich allmählich schöne, grosse rothe Krystalldrusen ab. Uebergiesst man diese mit kaltem Aether, so löst sich das Allermeiste äusserst leicht auf. Das Ungelöste besteht aus Dicyan- oder eventuell Cyanisobutyrylphenylhydrazin. Bei dem Verdampfen des Aethers krystallisirt dann das Cyanisopropylphenyltriazol in schönen Krystallen und gewöhnlich ganz rein aus.

Die Verbindung krystallisirt nicht nur aus Aether, sondern auch aus Petroleumäther oder etwas verdünntem Alkohol ganz gut und zwar in farblosen, ausgezeichnet gut ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln oder dünnen, langen Blättern. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 76—77°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_4$.

Procente: N 26.41.

Gef. » » 26.35.

Durch Erhitzen des Dicyanphenylhydrazins (Cyanamidrazons) mit Isobuttersäureanhydrid hat Bladin[1]) ein Cyanisopropylphenyltriazol dargestellt, welches er jedoch nicht in reinen Zustand bringen konnte, sondern direct in Isopropylphenyltriazolcarbonsäure und deren Amid überführte. Nach der neuen Formel des Dicyanphenylhydrazins soll meine Verbindung mit der Bladin'schen identisch sein. Um die Identität zu constatiren, habe ich aus meinem Cyantriazol die entsprechende Säure und das Amid dargestellt.

Die Isopropylphenyltriazolcarbonsäure wurde aus dem Nitril durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge leicht erhalten. Nach Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure schieden sich bald breite, spiessige, glänzende, in Aether schwer lösliche Krystalle ab. Bei Umkrystallisation aus Benzol wurden Blätter oder eigenthümliche Warzen erhalten. Sie enthielten Krystallbenzol und schmolzen bei etwa 112°. Nach Verjagen des Benzols durch gelinde Erwärmung schmolz die Substanz unter heftiger Gasentwicklung bei 153°.

Das Amid der Isopropylphenyltriazolcarbonsäure wurde aus dem Nitril durch Versetzen der auf etwa 80° erwärmten, sehr verdünnten alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen Kalilauge und ziemlich viel Wasserstoffsuperoxyd dargestellt. Nach Zusatz von etwas Salmiaklösung wurde die Lösung zur Trockne abgedampft. Hierbei fiel das gebildete Amid als ein erstarrendes Oel aus. Bei darauffolgender Krystallisation aus mit wenig Alkohol versetztem Wasser schied es sich in farblosen, kleinen, glänzenden, dicken Pyramiden ab, welche nach zwei verschiedenen Darstellungen bei resp. 145—146 und 144° schmolzen.

Vergleicht man nun die von mir beobachteten Eigenschaften mit den von Bladin angegebenen, so findet man, dass sie auffallender Weise garnicht stimmen. Die Bladin'sche Säure schmilzt (benzolfrei) bei 135°, meine bei 153°, das Bladin'sche Amid bei 127.5—128°, meines bei 145°. Dr. Bladin stellte seine noch vorräthigen Präparate von den beiden Körpern freundlichst zu meiner Verfügung und ich habe selbst mit denselben nicht nur Schmelzpunktbestimmungen sondern auch Umkrystallisationen ausgeführt, jedoch ohne ein anderes Ergebniss als eine völlige Bestätigung der Angaben Bladins zu erhalten.

Hieraus würde somit hervorgehen, dass die von Bladin und die von mir erhaltenen Verbindungen nicht identisch seien. Diese Nichtidentität ist indessen mit der von Bamberger und de Gruyter und von mir erwiesenen Constitution des Dicyanphenylhydrazins und der daraus hergeleiteten Triazolverbindungen absolut unvereinbar.

[1]) Diese Berichte 25, 181.

Um zu entscheiden, ob der Grund dieses höchst unerwarteten Ergebnisses in irgend einer Unreinheit des von mir angewendeten Isobutyrylchlorids oder des von Bladin benutzten Isobuttersäureanhydrids, von welchem ein Theil zu meiner Verfügung gestellt wurde, zu suchen war, versuchte ich aus den beiden denselben Körper darzustellen und zwar das früher nicht beschriebene

β-Isobutyrylphenylhydrazid, $C_6H_5NH.NH.COCH(CH_3)_2$.

2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Isobutyrylchlorid wurde in Aetherlösung gemischt[1]). Aus dem Reactionsproducte bekam ich die gesuchte Verbindung schon nach der zweiten Krystallisation aus verdünntem Methylalkohol in ganz reinem Zustande und zwar als schwach schiefe, rhombische, bei 140° schmelzende Blätter oder Tafeln.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$.

Procente: N 15.73.
Gef. » » 15.89.

Aus äquimolecularen Mengen Phenylhydrazin und dem eben erwähnten Isobuttersäureanhydrid stellte ich alsdann dieselbe Verbindung dar. Das Product schmolz aber in diesem Falle im Anfang schon bei 123°, und bei Umkrystallisationen erhöhte sich der Schmelzpunkt nur sehr langsam auf resp. 126—128°, 132° u. s. w.

Dies zeigte an, dass das Isobuttersäureanhydrid, welches Bladin bekommen hatte, beträchtlich unrein war, was sich auch bei einer Siedepunktsbestimmung kund that. Es siedete nämlich sehr unscharf bei 170—193°.

Nachdem einige Versuche, die fraglichen Triazolderivate durch Behandlung des Dicyanphenylhydrazins mit Isobutyrylchlorid darzustellen, nur zu totaler Verharzung der Reactionsmasse geführt hatten, bezog ich von der Kahlbaum'schen Fabrik eine neue Quantität Isobuttersäureanhydrid[2]). Dieses Präparat siedete grösstentheils zwischen 180 und 190° und das Meiste ging bei 185—187° über (756 mm Barometerdruck, kurzes Thermometer)[3]). Die Hauptfraction wurde zuerst zur Bereitung von β-Isobutyrylphenylhydrazid angewendet. In diesem Falle wurde das Product schon nach zwei Krystallisationen ganz rein erhalten und schmolz bei 140°. Auch dieses Präparat wurde analysirt.

[1]) Bringt man gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Isobutyrylchlorid in Aetherlösung zusammen, so entsteht Diisobutyrylphenylhydrazid: $C_6H_5N_2H.[COCH(CH_3)_2]_2$. Lange, bei 158° schmelzende Nadeln (aus verdünntem Methylalkohol).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 11.29.
Gef. » » 11.22, 11.49.

[2]) Das von Bladin benutzte Präparat stammte von derselben Fabrik her.

[3]) Nach Toennies und Staub soll der Siedepunkt bei 181.5° bei 734 mm liegen. Diese Berichte 17, 850.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$.

Procente: C 67.41, H 7.86, N 15.73.

Gef. » » 67.22. » — » 15.58.

Darauf stellte ich die Phenylisopropyltriazolcarbonsäure aus dem Dicyanphenylhydrazin nach dem von Bladin angewendeten und beschriebenen Verfahren dar. Nach ein paar Krystallisationen aus Benzol und einer aus Wasser schmolz die von Krystallbenzol resp. Krystallwasser befreite Säure genau bei 153° und zeigte übrigens alle die oben angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{13}N_3O_2$.

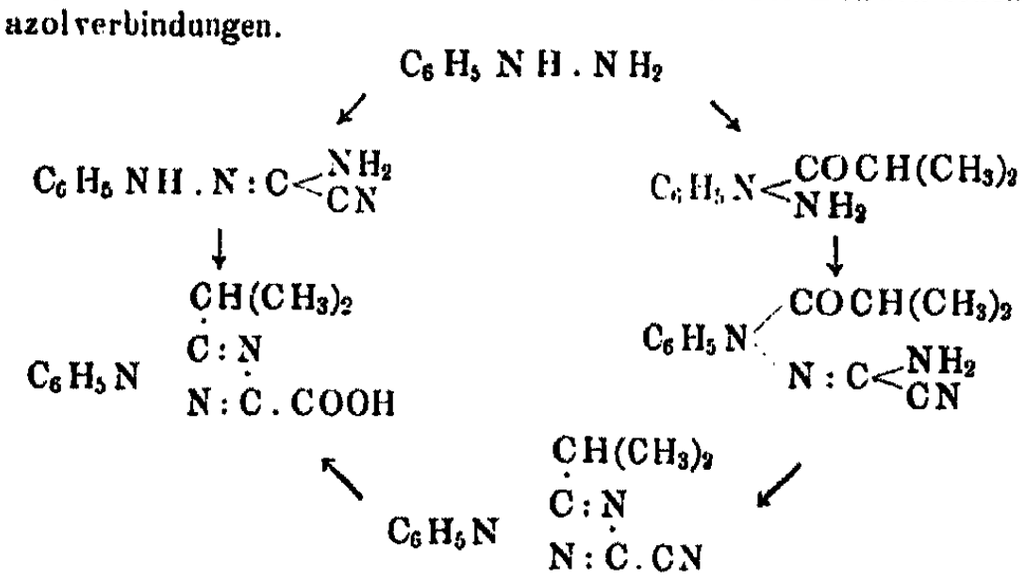
Procente: N 18.2.

Gef. » » 18.37.

Aus der reinen Säure bereitete ich dann den Aethyläther (mit Alkohol und Chlorwasserstoff) und aus diesem das Amid. Dieses schmolz schon nach der ersten Krystallisation bei 140°, nach der zweiten bei 144° und stimmte mit dem oben beschriebenen völlig überein.

Der von Bladin angegebene Schmelzpunkt der Phenylisopropyltriazolcarbonsäure muss also von 135° auf 153° und der des entsprechenden Amids von 127.5—128° auf 145° corrigirt werden und die Identität zwischen den aus dem Dicyanisobutyrylphenylhydrazin und den aus dem Dicyanphenylhydrazin erhaltenen Phenylisopropyltriazolverbindungen ist ausser Zweifel gesetzt.

Aus der obigen Untersuchung geht somit hervor, dass α-Acidylphenylhydrazide ebenso gut wie Phenylhydrazin selbst einer Cyananlagerung fähig sind. Die Untersuchung liefert übrigens, wie aus der folgenden schematischen Zusammenstellung erhellt, einen neuen, directen Beweis für die Auffassung des Dicyanphenylhydrazins als eines »Cyanamidrazons« und für die neuen Formeln der Bladin'schen Triazolverbindungen.



Upsala. Universitätslaboratorium, 23. Juni 1894.

372. M. Nencki: Synthesen hydroxylirter aromatischer Basen.

(Eingegangen am 10. Juli).

Die von mir und Dr. Dzierzgowski[1]) aus den halogensubstituirten Fettsäuren und Pyrogallol, respective Brenzcatechin erhaltenen Oxyketone reagiren glatt mit Aminen unter Bildung basischer Producte, von denen schon eine Reihe dargestellt und beschrieben wurde. Nachträglich will ich noch über einige hierhergehörige Chinolinderivate berichten, da sie wegen ihres chemischen Verhaltens einiges Interesse beanspruchen.

Durch Einwirkung des Chloracetopyrogallols, resp. des Chloracetopyrokatechins auf Chinolin wurden schon von Dzierzgowski[2]) die Chloride der quaternären Basen: $C_6H_2(OH)_3 . CO . CH_2 . \underset{Cl}{N} : C_9H_7$ und $C_6H_3(OH)_2 . CO\,CH_2 . \underset{Cl}{N} : C_9H_7$ erhalten. Gegen Alkalien erwiesen sich die beiden Chloride als höchst unbeständig Alkalicarbonate zerlegen sie beim Kochen unter Abspaltung von Chinolin, Aetzalkalien bewirken diese Zerlegung schon in der Kälte. Werden diese Chloride in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst, so entweicht keine Salzsäure, sondern es bildet sich schwefelsaures Chinolin und das Chloroxyketon wird regenerirt.

Ganz anders verhalten sich die entsprechenden Derivate des Isochinolins. Aus Chloracetopyrokatechin und Isochinolin erhält man das Chlorid der quaternären Base, wenn Isochinolin mit etwa dem gleichen Volumen absoluten Alkohols verdünnt, mit der äquivalenten Menge des gechlorten Ketons versetzt und auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt wird. Die Reaction, welche glatt im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_3(OH)_2 . CO . CH_2 . Cl + C_9H_7N = C_6H_3(OH)_2 . CO . CH_2 . \underset{Cl}{N} : C_9H_7$$

verläuft, ist ziemlich heftig und die Flüssigkeit erstarrt nach vollendeter Einwirkung zu einem Krystallbrei des Chlorids. Nach dem Erkalten wird das Chlorid mit Alkohol, worin es nur wenig löslich ist, durchgeschüttelt, auf ein Filter gebracht und mit Alkohol gewaschen, hierauf aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. In reinem Zustande ist das Chlorid schneeweiss, und an der Luft getrocknet enthält es ein halbes Molekül Krystallwasser, das es, bei 110—115° getrocknet, vollständig verliert. Das getrocknete Salz ergab bei der Analyse: C 64.34 pCt. H 4.46 pCt. u. Cl 11.2 pCt.

[1]) Diese Berichte 1893, Ref. S. 587.
[2]) Diese Berichte 1894, Ref. S. 812.

Die Formel: $C_{17}H_{14}O_3NCl$ verlangt C 64.34 pCt. H 4.43 pCt. N 4.43 pCt. und Cl 11.25 pCt.

Wird dieses Salz in stark verdünnter, etwa 0.4 procentiger wässriger Lösung mit Aetzalkali, Ammoniak oder Alkalicarbonat vorsichtig neutralisirt, so entsteht anfangs ein gelber, flockiger, amorpher Niederschlag, der sich aber bald, namentlich beim Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe, in glitzernde, orangefarbige Krystalle verwandelt. Die abfiltrirten und gut mit Wasser ausgewaschenen, sodann auf Fliesspapier an der Luft getrockneten Krystalle ergaben bei der Kohlenwasserstoffbestimmung C. 74.84 pCt, und H 5.47 pCt. Die Substanz enthält Krystallwasser, das sie langsam im Exciccator über Schwefelsäure vollständig erst im Luftbade bei 120° verliert, wobei die schön hellrothen Krystalle dunkelroth werden. Die Krystallwasserbestimmungen, sowie die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz ergaben, dass sie nach der Formel $C_{17}H_{13}NO_3$ zusammengesetzt ist. Die Präparate verschiedener Darstellung ergaben einen Krystallwassergehalt zwischen 10.5—11.2 pCt. Die Formel $C_{17}H_{13}NO_3 + 2H_2O$ verlangt einen Gewichtsverlust von 11.42 pCt. und C 64.76 pCt. und H 5.42 pCt., gefunden wurde C 64.84 pCt. H 5.47 pCt. Für die bei 115—120° getrocknete Substanz wurde erhalten: C 72.70 pCt. H 4.60 pCt. N 5.01 pCt. Die Formel $C_{17}H_{13}NO_3$ verlangt C 73.12 pCt. H 4.66 pCt., N 5.02 pCt.

Der Körper, den man Pyrokatechinglycoisochinolin nennen könnte, entsteht daher aus seinem Chlorid durch Einwirkung von Alkalien unter Abspaltung eines Moleküls Wasser:

$$C_6H_3(OH)_2 . COCH_2 . \underset{Cl}{N} : C_9H_7 + KOH$$
$$= HO . C_6H_3 < \overset{CO . CH_2 . N : C_9H_7}{O} + H_2O + KCl.$$

Der Körper ist in Wasser unlöslich, nur wenig löslich in Aether und Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit einem Tropfen höchst verdünnter Eisenchloridlösung versetzt eine rothe Färbung, durch Zusatz von mehr Eisenchlorid wird die Färbung grün. Die Lösung des Chlorids, sowie überhaupt jede saure Lösung der Base wird durch Eisenchlorid, gleich wie alle Brenzcatechinderivate, in denen die beiden Hydroxyle frei sind, grün gefärbt. Wegen der Orthostellung der beiden Hydroxyle verhält sich das Chlorid, sowie die anderen Salze der Base wie ein beizenziehender Farbstoff und färbt mit Eisensalz gebeizte Baumwolle schwarz, Thonerdebeizen gelb und Chrombeizen röthlich-braun an. Beiläufig bemerkt ist das Apomorphin ein ebenfalls beizenziehender Farbstoff und färbt als salzsaures Salz Eisenbeizen schwarz, Chrombeizen grauviolet an. Thonerdebeizen werden nicht deutlich angefärbt. Morphin färbt gebeizte Baumwolle nicht an.

Man könnte geneigt sein, die Abspaltung von Wasser durch Alkalien aus dem Chlorid einer quaternären Base im Sinne der A. W. Hofmann'schen Reaction zu deuten. Mir ist die Anhydridform wahrscheinlicher. Die freie Base mit verdünnter wässriger Lösung von Salzsäure, Schwefelsäure, Weinsäure, Oxalsäure u. s. w. in der Kälte geschüttelt, löst sich darin zu farblosen, krystallinischen Salzen auf und kann aus diesen Lösungen durch genaue Neutralisation mit Soda wieder unverändert ausgefällt werden. Durch Eisenchlorid wird ihre alkoholische Lösung anfangs roth gefärbt und erst beim Ueberschuss des sauer reagirenden Eisensalzes tritt die grüne Färbung auf. Durch Alkalien im Ueberschuss wird sie rasch unter Bildung brauner amorpher Producte zersetzt. Alles das spricht zu Gunsten der Anhydridform einer leicht veränderlichen quaternären Base.

Ganz auf die gleiche Weise wie aus Chloracetopyrokatechin wird aus Chloracetopyrogallol und Isochinolin das Chlorid der quaternären Base, $C_{17}H_{13}NO_4HCl$, erhalten. Aequivalente Mengen Isochinolin und Chloracetopyrogallol, letzteres vorher mit ein wenig absolutem Alkohol vermischt, werden auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt und nach vollendeter Einwirkung der entstandene Krystallbrei abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Die auf Fliesspapier getrockneten Krystalle werden aus heissem Wasser, unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich das in Wasser nur wenig lösliche Chlorid in feinen weissen Nadeln ab. Die weitere Untersuchung dieser Substanz wurde von Hrn. mag. pharm. W. Schulz ausgeführt, der mir darüber Folgendes mittheilte:

Das Chlorid im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, ergab bei der Analyse C 61.73 pCt., H 4.14 pCt., N 4.25 pCt. und Cl 10.56 pCt. Die Formel: $C_{17}H_{13}NO_4HCl$ verlangt C 61.54 pCt., H 4.22 pCt., N 4.22 pCt., Cl 10.71 pCt. Die wässrige Lösung des Chlorids giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $(C_6H_2(OH)_3 . CO . CH_2 . N : C_9H_7HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Das Platindoppelsalz erhält man krystallinisch in Form von kleinen, gelben Nadeln, und zwar aus kalt gesättigter Lösung mit 4 Molekülen, aus heisser Lösung mit 3 Mol. Krystallwasser. In Alkohol und kaltem Wasser sind die Krystalle schwer, in heissem Wasser viel leichter löslich und können aus dem letzteren Lösungsmittel gut umkrystallisirt werden. Die nach erstem Verfahren erhaltenen Krystalle verloren bei 110° getrocknet 6.79 und 6.86 pCt. an Gewicht. Die obige Formel mit 4 Mol. Krystallwasser verlangt einen Gewichtsverlust von 6.72 pCt. Die aus heisser Lösung abgeschiedenen Krystalle verloren bei 110° 5.58 und 5.52 pCt. an Gewicht. Der Gewichtsverlust für 3 Mol. Krystallwasser ist gleich 5.13 pCt. Das bei 110° getrocknete Salz enthielt Pt 19.13 pCt. und Cl 21.01 pCt. Die Formel $(C_{17}H_{13}NO_4HCl)_2PtCl_4$ verlangt Pt 19.46 pCt. und Cl 21.31 pCt.

Wird die kalt gesättigte Lösung des Chlorids tropfenweise mit Sodalösung versetzt und die Flüssigkeit fleissig umgeschwenkt, so scheidet sich sehr bald die freie Base krystallinisch ab. Das Pyrogallolglykoisochinolin bildet ein dunkel rosenrothes, aus sechsseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver, das in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt. Durch Alkalien wird es rasch oxydirt und spaltet Isochinolin ab; auch beim Liegen an der Luft färbt es sich bald dunkelbraun, wobei der Geruch nach Isochinolin bemerkbar wird.

Mit Tetrahydrochinolin verbinden sich die beiden Chloroxyketone zu krystallinischen Producten, die ihrer Entstehung nach als tertiäre Basen aufzufassen wären, die aber keine basischen Eigenschaften haben und mehr indifferente Körper sind.

Reines salzsaures Tetrahydrochinolin wurde mit wässriger Kalilauge zersetzt, die dabei freigewordene Base mit Aether ausgeschüttelt und nach Abdestilliren des Aethers mit der äquivalenten Menge des Chloracetopyrogallols, bei Anwendung von 10—20 g des $C_9 H_{11} NH Cl$, $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser übergossen und die ausgeschiedene Verbindung zwecks Beseitigung des entstandenen salzsauren Tetrahydrochinolins, resp. des noch unveränderten Chlorketons mit heissem Wasser ausgekocht, auf Fliesspapier getrocknet und aus 60 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene gelbe, schön krystallisirende Verbindung ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und Chloroform. Sie enthält kein Chlor, schmilzt bei 177—178° und über Schwefelsäure getrocknet, ergab sie bei der Analyse mit der Formel $C_{17} H_{17} NO_4$ übereinstimmende Zahlen. Gefunden C 68.42, H 5.98, N 4.75 pCt.; berechnet C 68.23, H 5.69, N 4.68 pCt. Die Reaction fand also statt im Sinne der Gleichung:

$$C_9 H_{11} N + C_6 H_7 (OH)_3 CO CH_2 Cl = C_9 H_{10} N . CH_2 . CO . C_6 H_2 (OH)_3 + H Cl.$$

Nur wurde nicht das erwartete salzsaure Salz erhalten, da die Substanz sich weder mit organischen noch Mineralsäuren zu Salzen verbindet; hingegen vermöge ihrer Hydroxyle, in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Bleiacetat- oder Chlorzinklösung versetzt, gelb gefärbte, amorphe, in Alkohol unlösliche Metallsalze bildet. Wird diese Verbindung, die wir Hydrochinolinglycopyrogallol nennen wollen, mit dem 6fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zu vollständiger Lösung und beginnender Entwicklung von Schwefeldioxyd erwärmt, hierauf mit etwa 20 Th. Wasser versetzt, so krystallisirt beim Erkalten in Form weisser Blättchen die Sulfosäure des Körpers aus, welche auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser nachgewaschen

wird. In Alkohol und kaltem Wasser ist diese Sulfosäure schwer, leichter in siedendem Wasser löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 188°.

Bei der Elementaranalyse wurde gefunden: C 53.79, H 4.77, SO_3 21.24 pCt. Die Formel $C_{17}H_{16}NO_4 . SO_3H$ verlangt: C 53.83, H 4.48, SO_3 21.11 pCt.

Interessant ist das Verhalten des Hydrochinolinglycopyrogallols gegen Phenylhydrazin. In der Absicht, das Phenylhydrazon dieses Körpers darzustellen, habe ich unter verschiedenen Modificationen der Versuchsbedingungen Phenylhydrazin darauf einwirken lassen, stets aber ein und dasselbe Product erhalten, dessen Elementaranalysen zu der empirischen Formel $C_{20}H_{20}N_4O_3$ führten. Am zweckmässigten wird diese Verbindung auf folgende Weise dargestellt. 5 g Hydrochinolinglycopyrogallol, 10 g Phenylhydrazin und 10 g Eisessig werden allmählich zum Kochen erhitzt. Sobald die Flüssigkeit siedet, wird die Flamme entfernt und man lässt unter Umrühren sich die Reaction vollenden. Beim Erkalten krystallisirt das neue Product aus. Es wird auf dem Filter mit Alkohol gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet feine, seidenglänzende, gelbe Nadeln, die bei 214—215° schmelzen, in Wasser unlöslich und in Alkohol schwer löslich sind.

Die Elementaranalysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben: C 65.89, H 5.62 u. C 65.70, H 5.52, N 15.07 u. 15.36 pCt. Die Formel $C_{20}H_{20}N_4O_3$ verlangt: C 65.93, H 5.49, N 15.38 pCt.

Die Zahlen der Analyse erklären sowohl den Verlauf der Reaction, wie auch die Constitution der neuentstandenen Verbindung. Es geht aus ihnen hervor, dass in ihrem Molekül zwei Phenylhydrazingruppen enthalten sind und ihre Constitution der Formel:

$$C_6H_2(OH)_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . CH_2 . NH . NH . C_6H_5$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N} . NH . C_6H_5$$

entspricht.

Es ist dies ein ähnlicher Vorgang, wie es z. B. nach den Untersuchungen von A. Bischler[1]) bei der Bildung der substituirten Indole aus Ketonen der Fall ist. Das Hydrochinolin wird durch das Phenylhydrazin verdrängt und gleichzeitig oder vielleicht erst in der zweiten Phase reagirt ein zweites Molekül Phenylhydrazin mit dem Ketonsauerstoff.

Auf ganz gleiche Weise wie aus Chloracetopyrogallol wird aus Chloracetopyrokatechin und Tetrahydrochinolin das Hydrochinolinglycopyrokatechin, $C_{17}H_{17}NO_3$, erhalten. Der Körper bildet glänzende, gelbe Blättchen, die bei 170° schmelzen und in Alkohol lös-

[1]) Diese Berichte 25, 2863.

lich, in Wasser unlöslich sind. Auch dieser Körper giebt mit Säuren keine Salze. Mit dem 6 fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird er in eine krystallinische Sulfosäure von der Zusammensetzung $C_{17} H_{16} NO_3 SO_3 H$ verwandelt, die durch Eisenchlorid oder Salpetersäure tiefroth gefärbt wird.

Aus Chloracetopyrokatechin und Tetrahydroisochinolin gelang es mir nicht die entsprechende Verbindung, die ich des Vergleichs halber darstellen wollte, zu erhalten. Bei der Einwirkung des Chlorketons wird das Tetrahydroisochinolin rasch oxydirt und es entsteht vorwiegend das Chlorid der quaternären Base, die aus Chloracetopyrocatechin und Isochinolin erhalten und oben beschrieben wurde.

II.

Weder in den gechlorten Oxyketonen, noch in den aus Chloroxyketonen und Aminen erhaltenen Basen gelang es uns, den Ketonsauerstoff zu reduciren.

Bei Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel wurden diese Körper entweder nicht angegriffen oder es erfolgt eine Sprengung des ganzen Moleküls, so dass ich meine Absicht, zu sauerstoffhaltigen Basen zu gelangen, welche den natürlich vorkommenden verwandt wären, auf diesem Wege zu realisiren, aufgegeben habe. Nach manchen Versuchen habe ich einen anderen Weg eingeschlagen, der wie die bisherigen Resultate zu schliessen gestatten, mehr versprechend ist.

So viel mir bekannt, waren es Wallach und Wüsten[1]), welche zuerst aromatische Aldehyde mit Chinaldin condensirten. Kurz darauf erschien die interessante Mittheilung von Jacobsen und Reimer[2]), und es ist bekannt, mit wie schönen Erfolgen diese Reaction von Miller, Ladenburg und ihren Schülern verwerthet worden ist. Ich habe die Einwirkung aromatischer Oxyaldehyde auf tertiäre Basen, die in der Seitenkette Methyl enthalten, genauer untersucht und war erstaunt, mit welcher Leichtigkeit gerade Chinaldin mit diesen Aldehyden reagirt. Aus Protokatechualdehyd, Vanillin, Piperonal, Furfurol werden mit Chinaldin schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade in fast quantitativer Ausbeute schön krystallisirende, meistens gelb gefärbte Basen erhalten, die durch Einwirkung des metallischen Natriums in alkoholischer Lösung leicht in ebenfalls schön krystallisirende, farblose Hydrobasen sich überführen lassen. Am eingehendsten habe ich die aus Vanillin und Chinaldin erhaltene Base untersucht und will sie hier zunächst beschreiben. In kleinem Maassstabe wird diese Base, die ich Vanilloäthylenchinolin nennen will, erhalten, wenn man äquivalente Mengen der beiden Substanzen, also z. B. 13 g Vanillin und 14 g

[1]) Diese Berichte 16, 2007. [2]) Diese Berichte 16, 2602 u. ff.

Chinaldin in einem offenen Kölbchen unter Zusatz von 3—5 g Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 4—6stündigem Erhitzen wird die anfangs flüssige Schmelze fest und krystallinisch, während die im Halse des Kölbchens sich ansammelnden Wassertropfen den hier stattfindenden Vorgang andeuten. Zweckmässig ist es, etwas länger, etwa 8—10 Stunden, das Erhitzen fortzusetzen, bis die Schmelze ganz hart geworden. Bei Anwendung der zehnfachen Menge Vanillin, resp. Chinaldin musste das Erhitzen 3 Tage lang fortgesetzt werden. Nach vollendeter Reaction wird die Schmelze mit verdünnter Salzsäure auf dem warmen Wasserbade digerirt, bis der Krystallkuchen sich von der Wand des Kolbens loslöst, worauf er im Mörser zerrieben und in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst wird. Aus der heissfiltrirten Lösung krystallisirt in rothen Nadeln das salzsaure Salz der Base aus, das abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst und noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde.

Die Elementaranalysen des lufttrockenen Salzes ergaben, dass es nach der Formel $C_{18}H_{15}NO_2HCl + 2^1/_2 H_2O$ zusammengesetzt ist: Es wurde gefunden: C 59.95, H 6.17 und Cl 9.94 pCt. Die obige Formel verlangt: C 60.25, H 5.85 und Cl 9.90 pCt. Bei 100° entweicht das Krystallwasser. Eine Chlorbestimmung in dem bei 100° getrockneten Präparate ergab Cl 11.24 pCt. Die Formel $C_{18}H_{15}NO_2HCl$ verlangt 11.32 pCt. Cl.

Wird die salzsaure Lösung der Base mit wässrigem Platinchlorid im Ueberschuss versetzt, so entsteht sofort ein voluminöser, rother, amorpher Niederschlag, der sorgfältig ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet 20.47 pCt. Pt enthielt. Die Formel $(C_{18}H_{15}NO_2HCl)_2PtCl_4$ verlangt 20.42 pCt. Pt.

Aus dem chlorwasserstoffsauren Salze wird die freie Base erhalten durch Fällung der kalt gesättigten Lösung des Salzes mit Sodalösung. Es entsteht ein voluminöser, gelber Niederschlag, der abfiltrirt, gut ausgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und aus heissem Methyl- oder Aethylalkohol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich die Base in gelben, glitzernden Blättchen aus, die an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet mit der Formel $C_{18}H_{15}NO_2$ übereinstimmende Zahlen ergaben. Gefunden C 78.18, H 5.71, N 5.20 pCt.; berechnet C 77.97, H 5.41, N 5.05 pCt.

Das Vanilläthylenchinolin, dessen Constitution zweifellos der Formel: $C_6H_3(OH)(OCH_3).CH:CH.C_9H_6N$ entspricht, ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Säuren, mit denen es gut krystallisirende Salze bildet. Da die Base ein freies Hydroxyl enthält, so löst sie sich in starker Natronlauge und bildet damit ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salz. In concentrirtem Ammoniak ist sie nur wenig löslich; unlöslich in Alkalicarbonaten. Die alkoholische

Lösung der Base wird durch Eisenchlorid gelbroth gefärbt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 182°. Mit Brom giebt sie ein Additionsproduct von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}Br_2NO_2$, das auf folgende Weise erhalten wurde. Eine abgewogene Menge der Base wurde mit Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt und dazu allmählich unter Umschütteln ein Molekül Brom, in Chloroform gelöst, hinzugesetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich etwas, die Base geht in Lösung. Man filtrirt, so lange die Lösung noch warm ist, und aus dem klaren Filtrate scheiden sich im Laufe von 2—3 Tagen an den Wänden und am Boden des Gefässes gelbe Krystalle ab, welche abfiltrirt, mit Alkohol nachgewaschen, zwischen Fliesspapier, sodann über Schwefelsäure und vor Lichteinwirkung geschützt bis zu constantem Gewicht getrocknet werden. Eine Brombestimmung ergab darin 36.32 pCt. Br. Die Formel $C_{18}N_{15}Br_2O_2N$ verlangt 36.60 pCt. Br.

Im Capillarröhrchen erhitzt, bräunt sich das Bromid gegen 220°, ohne zu schmelzen. In conc. Schwefelsäure löst es sich auf, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff.

Wird Vanillāthylenchinolin in einem Kolben am Rückflusskühler im absoluten Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und werden durch die obere Oeffnung des Kühlers kleine Stückchen metallischen Natriums in die Lösung eingetragen, so färbt sich die Flüssigkeit strohgelb und wird schliesslich fast farblos. Die Lösung wird jetzt mit Alkohol verdünnt, heiss filtrirt und allmählich unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure bis zu deutlich saurer Reaction versetzt. Jetzt wird die Flüssigkeit in einer flachen Schale bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade verdunstet, bis der Alkohol sich grösstentheils verflüchtigt, worauf beim Erkalten in schönen, schwach gelb gefärbten Nadeln das salzsaure Salz der hydrirten Base auskrystallisirt. Das abfiltrirte, mit Wasser ausgewaschene Salz wurde noch einmal aus verdünnter Salzsäure, worin es nur wenig löslich ist, umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Eine Chlorbestimmung ergab darin 10.77 pCt. Cl, was mit der erwarteten Formel $C_{18}H_{21}NO_2HCl$ ziemlich übereinstimmt (ber. 11.11 pCt. Cl).

Um die freie Base zu erhalten, wurde die kalt gesättigte, wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Soda bis zu alkalischer Reaction versetzt. Es entstand eine milchige Trübung und am Boden des Becherglases sammelte sich ein Oel an, das nach mehrstündigem Stehen auf Eis krystallinisch erstarrte. Die erhaltenen Krystalle werden am besten aus 70procentigem Aethyl- oder auch Methylalkohol umkrystallisirt. Anfangs ist die Base etwas bräunlich gefärbt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhielt ich sie in ganz farblosen Krystalldrusen, die über Schwefelsäure getrocknet bei 88° schmolzen und bei der Verbrennung 76.16 pCt. C und 7.44 pCt. H ergaben, was mit der Formel $C_{18}H_{21}NO_2$ gut übereinstimmt.

Wie zu erwarten war, ist also das Vanilläthylenchinolin zu Vanilläthyltetrahydrochinolin entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_3(OH)(OCH_3).CH:CH.C_9H_6N + H_6 = C_6H_3(OH)(OCH_3).CH_2.CH_2.C_9H_{10}N$$

reducirt worden. Bei sorgfältiger Operation ist die Ausbeute an hydrirter Base eine sehr gute.

Die Base ist nicht giftig. Sehr charakteristisch für sie ist die fuchsinrothe Färbung, die die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid oder verdünnter Salpetersäure zeigt und die namentlich bei gelindem Erwärmen hervortritt.

Auf ganz gleiche Weise wie aus Vanillin wird aus Piperonal und Chinaldin das Piperonäthylenchinolin, $C_{18}H_{13}NO_2$, erhalten. 6.0 g Chinaldin wurden mit 7.0 g Piperonal und einer Messerspitze Chlorzink in einem offenen Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach 3 Stunden erstarrte die Schmelze krystallinisch. Nach 6stündigem Erwärmen wurde der Krystallkuchen mit Alkohol ausgekocht und heiss filtrirt, worauf aus dem Filtrate die freie Base in kaum gelb gefärbten Nädelchen auskrystallisirte. Noch einmal aus heissem Alkohol, worin die Base nur wenig löslich ist, umkrystallisirt ergab das Piperonäthylenchinolin nach dem Trocknen im Exsiccator bei der Verbrennung C 78.45, H 4.78 und N 5.14 pCt. Die Formel $C_{18}H_{13}NO_2$ verlangt C 78.54, H 4.72 und N 5.08 pCt. Durch Eisenchlorid wird die Base nicht gefärbt. Sie schmilzt bei 155°. In Wasser ist sie unlöslich, nur wenig in Aether und Alkohol. Mit verdünnter Salzsäure giebt sie ein in rothen Nadeln krystallisirendes Salz, das gleich, wie das salzsaure Vanilläthylenchinolin, in Wasser nur wenig löslich ist.

Wie ich gefunden habe, reagiren auch die Aldehydosäuren in ebenso glatter Weise mit Chinaldin. Von den verschiedenen hier theoretisch zu erwartenden neuen Verbindungen hat mich namentlich das Verhalten der Opiansäure zu Chinaldin interessirt. 4 g Opiansäure und 3 g Chinaldin wurden mit etwas Chlorzink in einem offenen Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Schon die in den ersten Stunden im Halse des Kölbchens auftretenden Wassertropfen waren ein Zeichen, dass hier eine Einwirkung stattfindet. Nach 15stündigem Erwärmen wurde die Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt und mit Soda gefällt, wobei sich das Reactionsproduct in feinen, verfilzten, nur wenig gelb gefärbten Nadeln ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus 60 procentigem Alkohol oder wiederholtes Auflösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Soda werden die Krystalle völlig weiss erhalten. — Für die Gewinnung des neuen Productes ist der Zusatz von Chlorzink nicht absolut nothwendig. Bei wiederholter Darstellung mit einer grösseren Menge — es wurden 15 g Opiansäure mit der äquivalenten Menge Chinaldin 30 Stunden lang auf dem

Wasserbade erwärmt — erhielt ich auch jetzt die gleiche Substanz, doch war die Ausbeute merklich geringer. — Wie schon das Isolirungsverfahren zeigt, hat dieser Körper basische Eigenschaften. Er ist in verdünnten Säuren und Alkohol leicht löslich, weniger in Aether. In Wasser und Alkalien ist er unlöslich; auch in Natronlauge nicht, selbst beim Erwärmen. — Beim längeren Kochen mit Natronlauge tritt der Geruch nach Chinolin auf. Die lufttrockene Substanz schmilzt im Capillarröhrchen bei 103° und ergab bei der Analyse 67.70 pCt. C und 5.38 pCt. H. Dasselbe Präparat, bei 105 bis 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet, verlor 4.97 pCt. an Gewicht und gab bei der Verbrennung 71.9 pCt. C, 5.06 pCt. H und 4.11 pCt. N. Die Formel $C_{20}H_{17}NO_4$ verlangt C 71.64 pCt., H 5.07 pCt. und N 4.18 pCt. Die Formel für die wasserhaltige Base $C_{20}H_{17}NO_4 + H_2O$ verlangt 67.96 pCt. C und 5.38 pCt. H und für ein Molekül Krystallwasser einen Gewichtsverlust von 5.09 pCt.

Die weisse, lufttrockene Substanz verwandelt sich nach dem Trocknen bei 105° in eine gelbe, homogene Masse, die, gepulvert im Capillarröhrchen erst bei 174—175° schmilzt, in Alkohol nur wenig löslich ist und daraus beim Verdunsten in mikroskopischen gelben Krystallen sich abscheidet. Während die lufttrockene Substanz in Salzsäure leicht löslich ist, giebt sie nach dem Trocknen ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz, das in gelben Nadeln krystallisirt. Die Lösung dieses Salzes, mit Soda neutralisirt, giebt wiederum die farblosen, verfilzten Nadeln des Hydrates. Das salzsaure Salz, anfangs an der Luft, dann bei 105° bis zu constantem Gewicht getrocknet, ergab bei der Verbrennung: C 64.67 pCt., H 5.25 pCt., Cl 9.76 pCt.

Die Formel $C_{20}H_{17}NO_4HCl$ verlangt C 64.62 pCt., H 4.84 pCt. und Cl 9.55 pCt. Eine concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt, gab ein gelbes, amorphes Doppelsalz, das, bei 105° getrocknet, 18.13 pCt. Pt enthielt. Die Formel $(C_{20}H_{17}NO_4HCl)_2PtCl_4$ verlangt 18.26 pCt. Pt.

Beim Vermischen verdünnter alkoholischer Lösung des Chlorhydrates mit alkoholischem Platinchlorid krystallisirt ein krystallwasserhaltiges Doppelsalz, welches, bei 105° getrocknet, ebenfalls 18.2 pCt. Platin enthielt.

Aus den analytischen Daten geht also hervor, dass der Base die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NO_4$ zukommt und sie aus Opiansäure und Chinaldin nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}O_5 + C_{10}H_9N = C_{20}H_{17}NO_4 + H_2O$$

entsteht. Da der Körper durchaus keine sauren, dagegen entschieden basische Eigenschaften hat, so ist hier jedenfalls die Carboxylgruppe der Opiansäure in Reaction getreten.

Die mögliche Constitutionsformel dieser Verbindung, die ich vorläufig Opianylchinaldin nennen werde, will ich dann besprechen, wenn ich die analogen Verbindungen aus anderen Aldehydosäuren genauer untersucht habe.

Mit diesem Körper ist das Berberin, das am meisten im Pflanzenreiche verbreitete Alkaloïd, isomer. Dass das Opianylchinaldin mit dem Berberin nur isomer und nicht identisch ist, zeigt schon die oberflächliche Betrachtung der Eigenschaften der beiden Basen. Das Berberin krystallisirt mit $5^1/_2$ Mol. Krystallwasser, von welchen bei 100° nur drei entweichen (W. H. Perkin jun.). Es schmilzt bei 120° und ist in Wasser löslich. Dagegen haben die beiden Basen in vielen Punkten grosse Aehnlichkeit. So reagirt die alkoholische Lösung des Opianylchinaldins nicht alkalisch. Das salzsaure Salz schmeckt bitter und ist nicht giftig. Nach den Untersuchungen von W. H. Perkin jun.[1]) werden aus dem Berberin durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure zwei Methylgruppen abgespalten und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Berberin Hemipinsäure. Einer älteren Angabe von Bödeker[2]) zufolge soll bei der Destillation von Berberin mit Kalkmilch oder Bleihydroxyd Chinolin entstehen. — Ich habe auch das salzsaure Salz der Base unter Zusatz von einigen Tropfen wässriger Salzsäure in Alkohol gelöst und in einem empfindlichen Halbschattenapparat geprüft. Das Opianylchinaldin erwies sich, gleich wie das Berberin, als optisch inactiv. Mit Rücksicht auf die Constitution des Berberins wird die Darstellung des methylirten Isochinolins und daraus der dem Opianylchinaldin isomeren Base von grossem Interesse sein. — Diese Untersuchungen werden von mir fortgesetzt.

373. S. Dzierzgowski: Ueber die Condensationsproducte von Salicyl- und Para-Oxybenzaldehyd mit Chinaldin.

[Aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Nencki im Kaiserlichen Institute für experimentelle Medicin zu St. Petersburg.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im Jahrgang 1883 S. 2007 dieser Berichte haben die HH. Wallach und Wüsten mitgetheilt, dass sie durch Condensation von Anilin, Nitrobenzol und Milchsäure mittels concentrirter Schwefelsäure Chinaldin erhalten haben. Sie heben die wichtige Eigenschaft dieser Base, sich mit Aldehyden zu condensiren, hervor und beschreiben das

[1]) Diese Berichte 22, Ref. 195.
[2]) Ladenburg's Handwörterbuch 1, 399.

Condensationsproduct des Chinaldins mit Benzaldehyd näher. Ueber die Condensation der Base mit anderen Aldehyden schreiben sie wie folgt:

»*m*-Nitrobenzaldehyd, mit Hülfe von Kaliumbisulfat condensirt, ist eine in farblosen, bei 154—155° schmelzenden Nadeln krystallisirende Nitrobase. Ortho- und Para-Oxybenzaldehyd geben in Alkali leicht lösliche Producte, welche die Eigenschaften schöner gelber Farbstoffe zeigen. Die Ortho-Verbindung krystallisirt leicht in gelben, bei 209 bis 210° schmelzenden Blättchen; die selbst in heissem Alkohol schwer lösliche Para-Verbindung schmolz bei 264—265°«.

Ich habe die beiden Basen aus Chinaldin und Salicylaldehyd, resp. Para-Oxybenzaldehyd, etwas eingehender untersucht und theile in Folgendem die erhaltenen Resultate mit.

Salicyläthylenchinolin.

Aus der Publication von Wallach und Wüsten, so wie der von Jacobsen und Reimer (diese Berichte Jahrgang 1883 S. 2606) geht hervor, dass Chinaldin mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorzink sich derart condensirt, dass 2 Wasserstoffatome des Chinolinmethyls mit dem Aldehydsauerstoff als Wasser austreten und die zurückbleibenden Radicale sich zu einem Aethylenderivat verbinden. Genau so erfolgt die Condensation mit anderen Aldehyden. Zur Darstellung der Base aus Salicylaldehyd resp. aus Para-Oxybenzaldehyd und Chinaldin ist das folgende Verfahren das zweckmässigste. Aequivalente Mengen des Aldehyds und Chinaldin werden in einem Kölbchen mit $^1/_5$ des Gewichtes von Chlorzink versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Schmelze zu einer festen Masse erstarrt, was bei Anwendung von 12 g Salicylaldehyd nach 4 Stunden der Fall ist. Jetzt wird der Kolbeninhalt in Alkohol gelöst und in das 10—15 fache Volumen kalten Wassers gegossen, wobei sich die Base in krystallinischen Flocken ausscheidet. Das erhaltene Product wird abfiltrirt, auf dem Filter nachgewaschen, mit 2procentiger Sodalösung erwärmt und das Ungelöste durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch. Die Base krystallisirt in schönen, gelb gefärbten Nadeln (nicht Blättchen), die unzersetzt bei 209° schmelzen. Alkalien lösen sie mit orangegelber, Säuren mit orangerother Farbe auf. Die Base ist in Wasser und Alkalicarbonaten unlöslich, löst sich leicht in Alkohol, wenig in Chloroform, Aether und Benzol. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung keine Färbung. Die Analyse ergab: C 82.41 pCt., H 5.32 pCt., N 5.69 pCt. Die Formel $C_{17}H_{13}NO$ verlangt C 82.59 pCt., H 5.26 pCt., N 5.65 pCt.

Das salzsaure Salz, erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure, krystallisirt in orangerothen Nadeln, die unter Zer-

setzung zwischen 255 und 260° schmelzen. Das Salz löst sich leicht in Alkohol und kochendem Wasser; bei Abkühlen der wässrigen Lösung scheidet es sich in Form feiner Nadeln aus. Die Base besitzt ziemlich schwache salzbildende Eigenschaften, so dass die Salze bei längerem Kochen mit viel Wasser Säure abspalten und die freie Base sich abscheidet. Das salzsaure Salz, je nach der Concentration der angewandten Salzsäure, krystallisirt mit 1 oder $1^1/_2$ Mol. Wasser. Ein Präparat, das ungefähr aus 10 procentiger Salzsäure umkrystallisirt war, ergab bei der Analyse folgende Zahlen: H_2O 5.97 pCt., C 72.00 pCt., H 4.90 pCt., N 5.05 pCt.

Die Formel $C_{17}H_{13}NO.HCl + H_2O$ verlangt H_2O 6.08 pCt., C 71.97 pCt., H 4.93 pCt., N 4.93 pCt.

Ein anderes Product, das ich aus ungefähr 1 procentiger Salzsäure umkrystallisirt und bei 110° getrocknet habe, ergab: H_2O 8.84 pCt., C 65.71 pCt., H 5.53 pCt., N 5.36 pCt.

Die Formel $C_{17}H_{13}NO.HCl + 1^1/_2 H_2O$ verlangt H_2O 8.72 pCt., C 65.37 pCt., H 5.47 pCt., N 5.47 pCt.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit den Alkaloïdreagentien, wie Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure, Jodkalium-Jodquecksilber, Jodwismuth und Jodcadmium gelbe, bis braungelbe amorphe Niederschläge. Die Base in saurer oder alkalischer Lösung reducirt weder Kupfer- noch Silberlösungen. Das schwefelsaure, essigsaure, oxalsaure und weinsaure Salz, die ich dargestellt habe, sind alle in Wasser schwer löslich und schön krystallinisch. Metallisches Natrium reducirt die Base in alkoholischer Lösung zu Salicyläthyltetrahydrochinolin. Die Operation wird am zweckmässigsten auf folgende Weise ausgeführt. In einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen ist, löst man die Base in absolutem Alkohol auf und setzt nach und nach zu der stets kochenden Lösung durch das obere Ende des Kühlers metallisches Natrium in kleinen Stückchen hinzu. Bei Anwendung von 10 g der Base dauert die Reduction 6 — 8 Stunden. Nachdem die Reactionsmasse fast farblos geworden ist, löst man sie vorsichtig in viel Wasser auf, damit die etwa unzersetzt zurückgebliebenen Natriumstückchen nicht explodiren, und säuert mit Salzsäure an. Da das salzsaure Salz schwer zu isoliren ist, so wird die Lösung durch Zusatz von Soda schwach alkalisch gemacht, worauf sie milchig wird, und beim Stehen scheidet sich das Salicyläthyltetrahydrochinolin in Nadeln aus. Die Base wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 121° schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, Benzol und Chloroform, in Wasser ist sie selbst beim Kochen unlöslich. Bei der Elementaranalyse wurde folgende procentische Zusammensetzung gefunden: C 80.63 pCt., H 7.66 pCt. Die Formel $C_{17}H_{19}NO$ verlangt C 80.63 pCt., H 7.51 pCt., N 5.53 pCt.

Wird die concentrirte alkoholische Lösung der hydrirten Base mit Salzsäure versetzt, so fällt das Chlorhydrat der Base in blättrigen Krystallen oder Prismen aus, die zwischen 223 und 225° schmelzen. Das Salz ist in Alkohol leicht löslich, schwieriger in Wasser. Die Lösungen werden mit Eisenchlorid anfangs gelb, dann braun gefärbt. Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäuren bilden mit der wässrigen Lösung des Salzes weisse amorphe Niederschläge, Jodkalium-Jodwismuth, Kalium-Quecksilber und Kalium-Cadmiumjodid geben gelbe Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base farblos auf, concentrirte Salpetersäure oxydirt sie, wobei ein rother Farbstoff entsteht. Fehling'sche Lösung reducirt die Base nicht, wohl aber alkalische und saure Silberlösung. Die Elementaranalyse des Chlorhydrates ergab: C 70.63 pCt., H 7.98 pCt., Cl 12.10 pCt. Die Formel $C_{17}H_{19}NO$. HCl verlangt C 70.26 pCt., H 7.90 pCt., Cl 12.26 pCt.

Para-Oxybenzäthylenchinolin.

Auf ganz gleiche Weise wird die Base aus Para-Oxybenzaldehyd bereitet. Der Krystallkuchen wird durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser von Chlorzink befreit und die Base durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Base krystallisirt in gelben glänzenden Blättchen, die unter Zersetzung zwischen 258 — 259° schmelzen. Sie ist in Alkohol viel schwieriger löslich als das Product aus Salicylaldehyd; gegen andere Lösungsmittel verhält sie sich dem letzten aber ähnlich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult im Abel'schen Apparate, wobei Phenol als Lösungsmittel angewendet wurde, ergab eine Depression 4.06° für 1.270 g Substanz in 10.475 g Phenol, woraus unter Anwendung der Constante 76 für Phenol das Moleculargewicht 243 berechnet wurde. Nach der Formel $C_{17}H_{13}NO$ berechnet, ist das Moleculargewicht 247. Ferner ergab die Elementaranalyse der Base C 82.26 pCt. und H 5.41 pCt., die obige Formel verlangt C 82.59 pCt. und H 5.26 pCt. Das salzsaure Salz ist in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz in Form purpurrother Nadeln aus, die $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten, welches sowohl bei 100° wie schon im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht.

Die Analyse des krystallwasserhaltigen Salzes ergab: C 65.12 pCt., H 5.66. Die Formel $C_{17}H_{13}NO$. HCl + $1\frac{1}{2}H_2O$ verlangt C 65.37 pCt. H 5.47 pCt. Die im Exsiccator getrocknete Substanz ergab: C 71.71 pCt., H 4.61. Die Formel $C_{17}H_{13}NO$. HCl verlangt C 71.97 pCt., H 4.93 pCt.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung zwischen 264 und 266°.

Para-Oxyäthyltetrahydrochinolin wird auf ganz gleiche Weise, wie die ihr isomere Base aus Salicylaldehyd bereitet. Die Base krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, die bei 115° schmelzen. Die

Elementaranalyse ergab: C 80.51 pCt., H 7.40 pCt., N 5.61 pCt. Die Formel $C_{17}H_{19}NO$ verlangt C 80.63 pCt., H 7.51 pCt., N 5.53 pCt. Das salzsaure Salz der hydrirten Base krystallisirt in farblosen Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und bei 282° schmelzen. Das Salz ist leicht in Alkohol und kochendem Wasser löslich; sehr schwer in kaltem Wasser. Die Verbrennungen lieferten folgende Zahlen: C 70.81 pCt., H 6.62 pCt., N 4.70 pCt., Cl 12.11 pCt. Die Formel $C_{17}H_{19}NO.HCl$ verlangt C 70.46 pCt., H 6.90 pCt., N 4.83 pCt., Cl 12.26 pCt.

Die Lösungen des Salzes geben mit Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure weisse Niederschläge, Jodkalium-Jodquecksilber fällt ölige Tropfen, Kalium-Cadmium und Kaliumwismuthjodid bilden keine Fällung. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung zuerst olivenbraun, dann purpurroth, wobei sich Eisenhydroxyd ausscheidet. Silberlösungen in sauren und alkalischen Lösungen werden beim Kochen reducirt.

Mit Brom giebt das Salicyl- wie das Para-Oxybenzäthylenchinolin je nach der Menge des zugesetzten Broms und der angewandten Lösungsmittel verschiedene Producte, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

---

374. S. Dzierzgowski: Zur Kenntniss der aus Phenolen und halogensubstituirten Fettsäuren erhaltenen Ester und Ketone.

[Aus dem chemischen Laboratorium des kaiserlichen Instituts für experimentelle Medicin zu St. Petersburg.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im 1893er Jahrgang, Seite 154 und 275 des Journals der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft veröffentlichte ich zwei Arbeiten über die Condensationsproducte der halogensubstituirten Fettsäuren mit Phenolen und über einige basische Producte, die durch Einwirkung verschiedener Amine auf diese Condensationsproducte entstehen. Aus Brenzcatechin und Chloressigsäure, Bromessigsäure, α-Chlor- und α-Brom-Propionsäure und α-Brombuttersäure erhielt ich bei Anwendung von Phosphoroxychlorid als Condensationsmittel die entsprechenden halogensubstituirten Ketone des Brenzcatechins; aus Phenol, Hydrochinon und Guajacol werden unter gleichen Bedingungen nicht Ketone, sondern halogensubstituirte Ester erhalten. Resorcin, mit Phosphoroxychlorid und Chloressigsäure erhitzt, lieferte einen gelbrothen, stark grün fluorescirenden Farbstoff. Aus dem Chloracetobrenzcatechin und dem vom Professor Nencki dargestellten Chloracetopyrogallol habe ich durch Einwirkung von Ammoniak,

Methylamin, Dimethylamin, Anilin, Monomethylanilin, Dimethylanilin, *p*-Amidophenetol, Chinolin, Pyridin und Piperidin verschiedene basische Producte erhalten, die sämmtlich, sei es als solche, sei es in Form ihrer Salze, schön krystallisiren und leicht zu erhalten sind.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde das Verhalten der 3 isomeren Phenylendiamine zu den Chloroxyketonen ermittelt. Nach den Versuchen, die Herr J. Tschistowitsch in unserem Laboratorium angestellt hat, ist es nur gelungen, die Verbindung aus Ortho-Phenylendiamin mit dem Chloracetobrenzcatechin und Chloracetopyrogallol zu erhalten. Wie die nachfolgenden Versuche zeigen, geht die Reaction mit beiden Ketonen nach folgendem Schema vor sich, z. B. mit dem Chloracetobrenzcatechin:

$$HOC_6H_3(OH).CO.CH_2Cl + (NH_2)_2C_6H_4$$
$$= C_6H_3.OH.CO.CH_2.HN.C_6H_4 + HCl + H_2O.$$

Anhydrophenylendiimidoglycobrenzcatechin wird auf folgende Weise bereitet: Zwei Moleküle der Diaminbase werden auf dem Wasserbade circa 2 Stunden erhitzt, bis die anfangs flüssige Reactionsmasse vollständig erstarrt. Das erhaltene Product wird mit Wasser ausgekocht, getrocknet und in Eisessig aufgelöst. Nach Zusatz der doppelten bis dreifachen Menge Wasser zu der essigsauren Lösung fällt der Körper in gelben, nadelförmigen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Verbindung ist in Alkohol und Essigsäure ziemlich löslich, dagegen fast gar nicht in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Alkalien und Alkalicarbonaten ist sie schwer, dagegen leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure. Aus der schwefelsauren Lösung wird der Körper durch Zusatz von Wasser in rothgefärbten Nadeln unverändert wieder gefällt. Die Verbindung zersetzt sich bei ca. 245°, ohne zu schmelzen, und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2595 g Substanz liefern 0.6269 g CO_2 und 0.1086 g H_2O oder 65.88 pCt. »C« und 4.43 pCt. »H«. 0.2612 g Substanz gaben 0.6279 g »CO_2« und 0.0997 g »H_2O« oder 65.56 pCt. »C« und 4.24 pCt. »H«. Stickstoff wurde in einem Falle 11.31 pCt., in dem anderen 11.28 pCt. erhalten.

Um die Anzahl der freien Hydroxyle nachzuweisen, wurde das Acetylderivat des Körpers nach der Liebermann'schen Methode dargestellt. Das in farblosen Nadeln krystallisirende Product schmilzt bei 141°, ist in Alkalien unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure und lässt sich aus der letzteren gut umkrystallisiren. Die Analyse ergab folgende procentische Zusammensetzung:

0.2575 g Substanz lieferten 0.6420 g CO_2 und 0.1084 g H_2O oder 67.99 pCt. Kohlenstoff und 4.63 pCt. Wasserstoff. 0.2494 g Substanz gaben 0.6214 g CO_2 und 0.1026 g H_2O oder 67.95 pCt. »C« und 4.57 pCt. »H«.

Die Zahlen entsprechen der Formel $C_{16}H_{17}N_2O_3$ und zeigen, dass nur ein Acetyl in das Molekül der Verbindung eingetreten ist. Dies, sowie der Umstand, dass das Acetylderivat mit Eisenchlorid nicht mehr Farbenreaction giebt, sprechen dafür, dass ein Hydroxyl durch Acetyl ersetzt wird und nicht ein Imidwasserstoff, wie man auch erwarten könnte.

Auf gleiche Weise kann das Anhydrophenylendiimidoglycopyrogallol dargestellt werden. Zwei Moleküle des Orthophenylendiamins werden mit einem Molekül Chlorgallacetophenon auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse erstarrt. Das Reactionsproduct wird in heissem Eisessig gelöst und von dem ungelösten Theil abfiltrirt, worauf beim Erkalten das neue Product in bräunlich gefärbten Nadeln auskrystallisirt. Dieser Körper verhält sich in allen seinen Lösungs- und anderen Eigenschaften ganz dem Producte aus Brenzcatechin ähnlich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich leicht auf und wird daraus durch Wasser in rothgefärbten Nadeln gefällt.

Die alkoholische Lösung des Körpers wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Diese Färbung spricht dafür, dass jetzt in der Verbindung gleich wie im Brenzcatechin nur zwei benachbarte Hydroxyle frei sind. — Die Verbindung wird bei 290° ohne zu schmelzen zersetzt und ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

0.2595 g Substanz liefern 0.6269 g CO_2 und 0.1086 g H_2O, was 65.88 pCt. »C« und 4.43 pCt. »H« entspricht. 0.2612 g Substanz gaben 0.6279 g CO_2 und 0.0997 g H_2O, was 65.56 pCt. »C« und 4.24 pCt. »H« entspricht. Stickstoff wurde in einem Falle N 11.31 pCt., in dem anderen N 11.28 pCt. erhalten.

Das durch Erhitzen der Substanz mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellte Acetylderivat krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 143° schmelzen und am besten durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Analyse ergab, dass hier zwei Wasserstoffe durch Acetyle ersetzt sind, was aus folgenden Zahlen hervorgeht:

0.3349 g Substanz liefern beim Verbrennen 0.7778 g CO_2 und 0.1301 g H_2O, was 63.33 pCt. »C« und 4.31 pCt. »H« entspricht, Stickstoff wurden 7.78 pCt. gefunden.

Die Formel $C_{18}H_{16}N_2O_5$ verlangt C = 63.52 pCt., H = 4.70 pCt., N = 8.23 pCt.

Das aus Anilin und Chloracetobrenzcatechin erhaltene Anilid, $C_6H_3(OH)_2 . CO . CH_2 . NH . C_6H_5$, reagirt sehr leicht mit salpetriger Säure. Für die Reaction ist am zweckmässigsten, das Anilid in Form seines schwefelsauren Salzes anzuwenden. Das schwefelsaure Salz wird durch Auflösen des Anilids in conc. Schwefelsäure und Ver-

dünnen mit Wasser erhalten. Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, krystallwasserfreien Nadeln, die bei 208° schmelzen.

0.2522 g des Salzes gaben 0.0866 g $BaSO_4$ oder 14.14 pCt. H_2SO_4 und enthielten 4.80 pCt. Stickstoff.

Die Formel $(C_6H_3(OH_2).CO.CH_2.NH.C_6H_5)_2SO_4H_2$ verlangt 14.77 pCt. SO_4H_2 und 4.81 pCt. N.

Zur Nitrosirung wird das Salz in kaltem Wasser aufgelöst, mit Eis abgekühlt und mit der äquivalenten Menge einer ebenfalls eiskalten Natriumnitritlösung versetzt. Die Lösung wird milchig und beim Umrühren sammelt sich am Glasstabe und an den Wänden des Gefässes ein bräunlich gefärbtes zähes Harz an. Nach vollständigem Absetzen des Harzes und Klären der Flüssigkeit wird die wässrige Schicht abgegossen, das Harz durch Decantiren mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit heissem Wasser geschüttelt, wobei sich das Harz in einen Krystallbrei verwandelt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Substanz gereinigt. Das so erhaltene Product krystallisirt in schönen, gelblichen, feinen Nadeln, die bei 115° unter Zersetzung schmelzen.

Bei der Elementaranalyse wurde folgende procentische Zusammensetzung gefunden:

Procente: C 62.70, H 4.48.
» 62.61, » 4.75, N 10.09.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen am besten der empirischen Formel $C_{22}H_{19}N_3O_6$, welche C = 62.70 pCt., H = 4.51 pCt., N = 9.98 pCt. verlangt.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Anilid lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\begin{matrix}(OH)_2C_6H_3.CO.CH_2NH.C_6H_5\\(OH)_2C_6H_3.CO.CH_2NH.C_6H_5\end{matrix} + NO_2H = H_2O + C_6H_5OH$$

$$(OH)_2C_6H_3.CO.CH_2.N.C_6H_5$$

$$+$$

$$N.$$

$$(OH)_2C_6H_3.CO.CH_2.N$$

Ist diese Interpretation richtig, so sind für die beste Ausbeute auf 1 Aequivalent des Nitrits 2 Aequivalente des Anilids erforderlich und unter den Reactionsproducten muss Phenol vorhanden sein. Ich habe Beides bestätigen können. Bei der wiederholten Darstellung habe ich nur ein halbes Aeq. Natriumnitrit verbraucht und ganz wie im ersten Falle dieselbe Substanz in nahezu theoretischer Menge erhalten. Die Mutterlauge von dem entstandenen, anfangs harzigen Product habe ich zur Hälfte des Volumens abdestillirt und in dem Destillat das Phenol mit Bromwasser ausgefällt. Das erhaltene Tribromphenol habe ich durch Schmelzpunktbestimmung und Elementar-

analyse mit dem Tribromphenol identificirt. Der Körper, den ich Pyrocatechuglykophenyltriazin nennen will, löst sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich gut in kochendem, leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol und Chloroform. Der Körper ist sehr unbeständig; von Alkalien und Alkalicarbonaten wird er mit gelber Farbe gelöst. Beim Erwärmen wird er unter Auftreten eines Geruchs nach Isonitril gespalten. Durch Mineralsäuren wird er ebenfalls unter Bildung von salpetriger Säure gespalten.

Eine weitere Bestätigung der obigen Formel des Pyrocatechuglykophenyltriazins ist die ihm Homologe aus Toluidglykobrenzcatechin erhaltene Verbindung, die den Analysen zufolge nach der Formel $C_{23}H_{22}N_3O_6$ zusammengesetzt ist.

Die Darstellungsweise dieser Verbindung ist ganz der beschriebenen analog. Das Pyrocatechuglykotolyltriazin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in krystallwasserfreien prismatischen Nadeln, die bei 120° unter Zersetzung schmelzen.

0.2844 g Substanz gab 0.658 g CO_2 und 0.1306 g H_2O oder 5.14 pCt. »H« und 63.14 pCt. »C«. 0.2806 g Substanz liefern 23.3 ccm N-Gas bei 15° C. und 770 mm Barom., das heisst 9.81 pCt. N.

Die Formel $C_{23}H_{22}N_3O_6$ verlangt C = 63.30 pCt., H = 5.04 pCt., N = 9.63 pCt.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers sind dem vorigen ähnlich, nur ist er gegen die Einwirkung der Säuren und Alkalien etwas resistenter. Alle Versuche, den Körper in saurer oder alkalischer Lösung zu reduciren, sind misslungen. Stets spaltet sich diese Verbindung unter Entwicklung von Isonitril.

Wird concentrirte wässrige Lösung des Chloracetobrenzcatechins und Chloracetopyrogallols mit Ammonium- oder Kaliumrhodanat gekocht, so wird das Chloratom durch den Rhodanrest ersetzt, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_3(OH)_2 . CO . CH_2 . Cl + NH_4 . S . C : N = NH_4Cl + C_6H_3(OH)_2 . CO . CH_2 . S . C : N.$$

Das Rhodanglykobrenzcatechin wird am zweckmässigsten auf folgende Weise dargestellt: 20 g Chloracetobrenzcatechin werden in 600 ccm Wasser gelöst, der Lösung 80 g Rhodanammonium zugesetzt und zum Kochen erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich grau gefärbte Krystalle ab, die kein Chlor, wohl aber Schwefel und Stickstoff enthalten. Die Krystalle werden abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Rhodanat krystallisirt in farblosen Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und zwischen 147—150° C. schmelzen. Der Körper löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser und Alkohol, weniger in Benzol, Chloroform und Aether. Mit Eisen-

chlorid färbt sich die wässrige und alkoholische Lösung dunkelgrün; ammoniakalische Silberlösung wird durch das Rhodanat unter Spiegelbildung reducirt. Die Elementaranalyse ergab: 6.67 pCt. Stickstoff, 52.02 pCt. Kohlenstoff und 3.65 pCt. Wasserstoff.

Die Formel $C_9H_7O_3NS$ verlangt N = 6.69 pCt., C = 51.91 pCt., H = 3.35 pCt.

Auf gleiche Weise wird das Rhodanglykopyrogallol dargestellt. Der Körper krystallisirt in farblosen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten und bei 196° schmelzen; auch die Löslichkeitsverhältnisse sind dem Product aus Brenzcatechin ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_4S$.

Procente: C 48.00, H 3.11, N 6.19, S 14.22.

Gef. » » 47.69. » 3.21, » 6.14, » 13.93.

Bei der Einwirkung der Amine auf die Chloressigsäureester wird das Chloratom leicht durch das basische Radical ersetzt, gleichzeitig aber wirkt ein zweites Molekül der Base verseifend ein, so dass in letzter Instanz nur substituirte Glykocolle erhalten werden. Die Einwirkung z. B. des Anilins auf Phenolchloressigsäureester verläuft auf folgende Weise:

$$C_6H_5 . O . CO . CH_2Cl + NH_2 . C_6H_5 = C_6H_5 . O . CO . CH_2 . NH . C_6H_5 + HCl$$

und in der zweiten Phase:

$$C_6H_5 . O . CO . CH_2 . NH\,C_6H_5 + NH_2 . C_6H_5 = C_6H_5OH + C_6H_5NH . CO . CH_2 . NH . C_6H_5.$$

Bei der Einwirkung von Anilin auf Phenol oder Hydrochinonchloressigsäureester erhielt ich in beiden Fällen ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Product, das in beiden Fällen, wie die Elementaranalyse und der Vergleich der chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigte, eine und dieselbe Substanz, d. h. Phenylglykocollanilid war. Die aus Phenol- resp. Hydrochinonchloressigsäure erhaltenen Körper schmolzen bei 111° C. und bei der Analyse ergaben sie folgende Zahlen:

a) Körper aus Phenolchloressigsäureester:

Procente: C 74.48, H 6.4, N 12.31.

b) Körper aus Hydrochinonchloressigsäureester:

Procente: C 74.70, H 6.34, N 12.42.

Die Formel $C_{14}H_{14}N_2O$ verlangt: Procente: C 74.33, H 6.19, N 12.39.

Ich habe versucht, Anilin in verschiedenen Verhältnissen auf die Ester einwirken zu lassen, in der Hoffnung, dass beim unzureichenden Anilin dasselbe nur substituirend und nicht verseifend wirken werde; doch ist es mir nicht gelungen, das gesuchte Zwischenproduct zu bekommen. Stets wurde das Phenylglykocollanilid erhalten, das schon

früher von Willm und Wischin[1]) und später von Paul J. Meyer[2]) untersucht wurde.

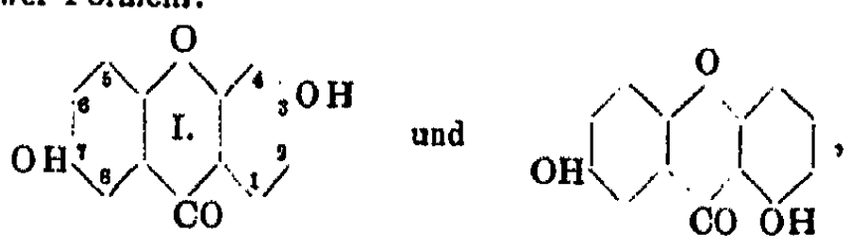
Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass ich den Dimethyläther des Acetobrenzcatechins, $C_6H_3(OCH_3)_2 . CO . CH_3$, dargestellt habe, der sich als identisch mit der Acetoveratron von Neitzel[3]) erwiesen hat. Der Dimethyläther krystallisirt in farblosen rhombischen Krystallen, die bei 48° schmelzen und bei 5 mm Druck bei 207° sieden. Es geht hieraus hervor, dass das durch Reduction des Chloracetobrenzcatechins mittels Zinn und Salzsäure von mir dargestellte Acetobrenzcatechin, für das ich den Schmp. bei 116° gefunden habe, identisch ist mit dem Acetoprotocatechon von Neitzel, für welchen Körper er den Schmp. bei 96—98° angegeben hat.

---

375. St. v. Kostanecki: Ueber die Constitution des Euxanthons.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Ueber die Stellung der beiden Hydroxylgruppen im Euxanthon hat man bereits mehrmals die Ansichten geändert. Nach der Ausführung der Euxanthonsynthese (aus Hydrochinoncarbonsäure und β-Resorcylsäure durch Graebe[4]) schien allerdings diese Frage im Sinne der Formel I (s. u.) gelöst worden zu sein; indessen zeigten bald nachher Nessler und ich[5]), dass das Euxanthon auch durch Paarung von Hydrochinoncarbonsäure mit Resorcin entsteht, dass ihm somit zwei Formeln:



zukommen können, zwischen welchen erst weitere Versuche entscheiden konnten.

Bei der Untersuchung der Oxyxanthone habe ich nun eine Reihe von Thatsachen kennen gelernt, die sich viel besser mit der neuen Formel II des Euxanthons in Einklang bringen lassen. Diese Beobachtung habe ich in Gemeinschaft mit den Herren W. Howald und Ph. Schidrowitz weiter verfolgt, um die Auffassung des Euxanthons als 1,7-Dioxyxanthon durch eingehendere Versuche zu prüfen.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1868, 74. [2]) Diese Berichte 8, 1158.
[3]) Neitzel, diese Berichte 24, 2363.
[4]) Diese Berichte 22, 1405. [5]) Diese Berichte 24, 3983.

Zunächst wurde festgestellt, dass bei der Paarung der Salicylsäure mit Resorcin bei Gegenwart von Essigsäureanhydryd der Salicylsäurerest mit Vorliebe zwischen die beiden Hydroxyle in das Resorcinmolekül eingreift, sodass unter allen Bedingungen das 1-Oxyxanthon als Hauptproduct auftritt, während das 3-Oxyxanthon in verhältnissmässig sehr geringer Ausbeute entsteht. Um zu erfahren, ob auch bei homologen Salicylsäuren dieselben Verhältnisse obwalten, haben wir die drei im Handel befindlichen Kresotinsäuren mit Resorcin und Essigsäureanhydrid destillirt.

Die erhaltenen Destillate wurden mit Alkohol aufgenommen und die eingeengten alkoholischen Lösungen mit Natronlauge versetzt. Hierbei fiel das sehr schwer lösliche Natronsalz des gebildeten Methyl-1-Oxyxanthons und das durch Condensation der betreffenden Kresotinsäure mit sich selbst entstehende Dimethylxanthon aus, während das zugehörige Methyl-3-Oxyxanthon in der alkalischen Lösung gelöst blieb und durch Säuren ausgefällt werden konnte.

Die Ausbeute an letzterem war aber in jedem Falle so gering, dass die Isolirung dieser Verbindung nicht der Mühe lohnte. Die Methyl-1-Oxyxanthone hingegen liessen sich leicht in der zur Untersuchung erforderlichen Menge erhalten. Sie wurden zur Trennung von den Dimethylxanthonen, durch wiederholtes Auskochen des oben erwähnten Niederschlags in Lösung gebracht, mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. (s. Tabelle I.)

Tabelle I.

Name	Darstellung aus Resorcin und	Krystallform	Schmp.	Gef. Procente	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$
5-Methyl-1-Oxyxanthon	*o*-Kresotinsäure	Gelbe Nadeln	152°	C 74.32, H 4.72	C 74.33, H 4.42
6-Methyl-1-Oxyxanthon	*m*-Kresotinsäure	Schwach gelbe Blättchen	176°	C 74.28, H 4.50	
7-Methyl-1-Oxyxanthon	*p*-Kresotinsäure	Gelbe Blättchen	135°	C 74.61, H 4.58	

Tabelle II.

Name	Darstellung aus Orcin und	Krystallform	Schmp.	Gef. Procente	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$
(5, 3)-Dimethyl-1-Oxyxanthon	*o*-Kresotinsäure	Gelbe Nadeln	145°	C 74.98, H 5.07	C 75.00, H 5.00
(6, 3)-Dimethyl-1-Oxyxanthon	*m*-Kresotinsäure	Lange, schwach gelbe Nadeln	139°	C 74.80, H 5.07	
(7, 3)-Dimethyl-1-Oxyxanthon	*p*-Kresotinsäure	Gelbe Nadeln	169°	C 74.91, H 5.05	

Ganz ähnlich wie das Resorcin liefern auch seine Homologen, das Orcin und das Kresorcin, mit der Salicylsäure als Hauptproducte Methyl-1-Oxyxanthone.

Die Ausbeute an den isomeren Methyl-3-Oxyxanthonen ist auch hier ausserordentlich gering. Das bisher nicht beschriebene, aus dem Kresorcin entstehende 2- oder 4-Methyl-1-Oxyxanthon krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln, die bei 112° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$.

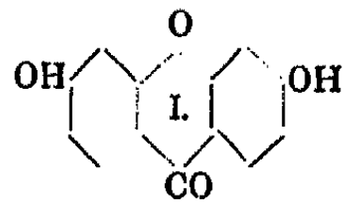
Procente: C 74.33, H 4.42.

Gef. » » 74.23, » 4.88.

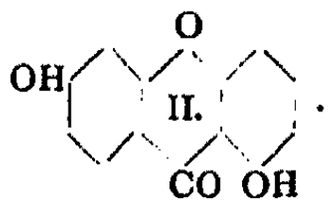
Mit dem Orcin haben wir noch die drei Kresotinsäuren bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid gepaart und übereinstimmend mit den obigen Erfahrungen die Bildung der Dimethyl-1-Oxyxanthone in weitaus überwiegender Menge festgestellt.

Die Reindarstellung dieser Verbindungen (s. Tabelle II) geschah in der bei den isomeren Methyl-1-Oxyxanthonen angegebenen Weise. Die Isolirung der Dimethyl-3-Oxyxanthone wurde in Folge ihrer geringen Ausbeute nicht vorgenommen.

Wenn nun alle die obigen Salicylsäuren bei der Xanthoncondensation zwischen die beiden Hydroxylgruppen des Resorcins eingreifen, so lag auch die Vermuthung nahe, dass die Oxysalicylsäuren sich ganz ähnlich verhalten werden. Dass dies in der That zutrifft, liess sich bei demjenigen Isoeuxanthon, welches durch Zusammentreten der β-Resorcylsäure mit Resorcin entsteht, beweisen. Dieses Isoeuxanthon kann seiner Bildung nach entweder (3, 6)- oder (1, 6)-Dioxyxanthon sein:



und



Wäre die erstere Formel die richtige, so würde, wenn man die von Dreher und mir[1]) bei den Monooxyxanthonen erzielten Resultate berücksichtigt, beim Methyliren die Bildung eines Dimethyläthers zu erwarten sein. Entstände dennoch nur ein partiell methylirter Aether, so müsste derselbe jedenfalls in Alkali löslich sein, da er das freie Hydroxyl an der Stelle 3 enthalten würde und das 3-Oxyxanthon in Alkalien sehr leicht löslich ist. Ganz anders hingegen müsste sich ein nach der Formel II constituirtes Dioxyxanthon verhalten. Da in den Oxyxanthonen, welche ein Hydroxyl an der Stelle 1 besitzen, dieses Hydroxyl beim Methyliren unangegriffen bleibt, so müsste ein so constituirtes Isoeuxanthon einen Monomethyläther liefern, der so

[1]) Diese Berichte 26, 76.

wie die partiell methylirten und nur noch ein in 1 befindliches Hydroxyl enthaltenden Oxyxanthonäther ein gelbes, unlösliches Natronsalz bilden würde.

Der Versuch hat für die letztere Formel entschieden.

Beim Methyliren des Isoeuxanthons haben wir einen (1, 6)-Dioxyxanthonmethyläther, $C_{13}H_6O_2(\overset{6}{O}CH_3)(\overset{1}{O}H)$, erhalten, dessen alkoholische Lösung beim Versetzen mit verdünnter Natronlauge sein Natronsalz als intensiv gefärbten Niederschlag lieferte. Dasselbe wurde abfiltrirt, behufs Trennung von etwa unangegriffenem Isoeuxanthon mit verdünntem Alkali ausgewaschen, mit Salzsäure zersetzt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich kleine, ledergelbe Blättchen vom Schmp. 143—144° aus:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_4$.

Procente: C 69.42, H 4.13.
Gef. » » 69.31, » 4.24.

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in dieser Verbindung wurde noch durch die Darstellung ihrer Acetylverbindung nachgewiesen. Sie krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 150° schmelzenden Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_5$.

Procente: C 67.60, H 4.22.
Gef. » » 67.72, » 3.93.

Durch die Ermittelung der Constitution für das obige Isoeuxanthon erhält die für das Euxanthon angenommene Formel eine gewichtige Stütze, denn es ist unwahrscheinlich, dass die Hydrochinoncarbonsäure sich bei der Paarung mit Resorcin anders verhalten sollte, als die β-Resorcylsäure und die verschiedenen nach dieser Richtung untersuchten Salicylsäuren.

Mit der Auffassung des Euxanthons als (1, 7)-Dioxyxanthons steht auch sein Verhalten beim Methyliren in Einklang. Wir haben es genau unter denselben Bedingungen methylirt, die wir beim Methyliren des Gentisins, des (1, 3)- und des (1, 8)-Isoeuxanthons eingehalten haben und in sehr guter Ausbeute einen Euxanthonmonomethyläther erhalten. Der Euxanthonmonomethyläther, $C_{13}H_6O_2(\overset{7}{O}CH_3)(\overset{1}{O}H)$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Tafeln, die bei 129° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_4$.

Procente: C 69.42, H 4.13.
Gef. » » 69.07, » 4.17.

Beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Natronhydrat fiel das erwartete gelbe, in Alkali unlösliche Natronsalz aus. Dasselbe zeigte das gleiche Verhalten, wie es Herzig[1]) in ausführlicher

[1]) Monatshefte für Chemie 12, 163.

Weise bei dem Kaliumsalz des Euxanthonmonoäthyläthers beschreibt. Beim Waschen mit Wasser gab es an dasselbe alles Natron ab und es blieb auf dem Filter freier Euxanthonmonomethyläther zurück.

Wir versuchten noch die Hydrochinoncarbonsäure mit dem *m*-Xylorcin, welches nur ein Homologes des (1.7)-Dioxyxanthons liefern kann, zu paaren, um das (2.4)-Dimethyl-(1.7)-Dioxyxanthon mit dem Euxanthon zu vergleichen. Die Destillation lieferte ein Sublimat, welches mit Natriumamalgam die für das Euxanthon charakteristische Reaction gab, indessen war seine Menge zu gering, um bei der schweren Zugänglichkeit des *m*-Xylorcins die entstandene Verbindung näher zu untersuchen. Möglicherweise kann die Ausbeute verbessert werden, wenn man statt des Essigsäureanhydrids andere wasserentziehende Mittel anwendet. Das Orcin liefert nämlich bei der Destillation mit Hydrochinoncarbonsäure und Essigsäureanhydrid ebenfalls nur Spuren des 3-Methyl-Euxanthons, hingegen lassen sich reichliche Mengen desselben erhalten, wenn man das Gemisch beider Componenten mit Zinkchlorid erhitzt.

3-Methyl-Euxanthon (3-Methyl-(1.7)-Dioxyxanthon),
$C_{13}H_5O_2(CH_3)(OH)_2$.

Moleculare Mengen von Orcin und Hydrochinoncarbonsäure wurden mit Zinkchlorid einige Stunden im Oelbade auf 115° erhitzt. Die nach dem Erkalten mit Wasser gewaschene Schmelze ging beim Behandeln mit verdünnten Alkalien in Lösung und auf Zusatz von Salzsäure entstand ein braunrother Niederschlag, der der Sublimation unterworfen, lange, intensiv gelbe Nadeln lieferte. Dieselben schmolzen bei 252° und verhielten sich gegen Natriumamalgam genau wie das Euxanthon. Dieses Methyleuxanthon ist in heissem Alkohol sehr leicht löslich, beim Erkalten der Lösung krystallisirt es in langen, glänzenden, gelben Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_4$.

Procente: C 69.42, H 4.13.
Gef. » » 69.09, » 4.30.

Diacetyl-3-methyl-(1.7)-dioxyxanthon. Die nach der üblichen Methode dargestellte Acetylverbindung krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 163°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8O_2(OCOCH_3)_2$.

Procente: C 66.26, H 4.29.
Gef. » » 66.65, » 4.38.

Bern. Universitätslaboratorium.

376. E. König und St. v. Kostanecki: Ueber einige Derivate der Oxyxanthone und über das Maklurin.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Beim Vergleiche der Oxyxanthone mit einigen in den Pflanzen vorkommenden gelben Farbstoffen konnten bisher nur wenige Derivate berücksichtigt werden, da nur die Acetylverbindungen und die Alkyläther in beiden Fällen genauer studirt worden sind. Es erschien aber erwünscht, sämmtliche Derivate, die zur Charakteristik der gelben Pflanzenfarbstoffe dargestellt worden sind, auch bei den Oxyxanthonen zu untersuchen, um die hierbei gesammelten Erfahrungen, für die Erforschung der natürlichen Farbstoffe verwerthen zu können.

Wir haben deshalb die Einwirkung des Broms auf die Oxyxanthone einer näheren Untersuchung unterzogen, da bei den meisten gelben Pflanzenfarbstoffen die Bromsubstitutionsproducte krystallisirt erhalten und zuweilen für die Feststellung der Formeln benutzt worden sind.

Die Annahme, dass die Bromoxyxanthone sich mit derselben Leichtigkeit erhalten lassen würden, hat sich bestätigt. Zu den in Eisessig gelösten oder suspendirten Verbindungen haben wir Brom langsam zugesetzt und das Reactionsproduct, von dem ein Theil nach einigem Stehen auskrystallisirt, vollständig mit Wasser ausgefällt. Nach dem Auskochen des Niederschlags mit Alkohol, worin die Oxyxanthone leicht, die Bromoxyxanthone schwer löslich sind, wurden die letzteren durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten. Alle vier isomeren Monooxyxanthone lieferten hierbei Dibromsubstitutionsproducte:

Das Dibrom-1-Oxyxanthon, $C_{13}H_5Br_2O_2(OH)$, krystallisirt in langen, gelben, glänzenden Nadeln, die bei 222° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_6Br_2O_3$.

Procente: C 42.22, H 1.62, Br 43.23.

Gef. » » 42.76, » 1.79, » 43.44.

Die Verbindung ist, wie das 1-Oxyxanthon, in Alkali unlöslich, indem sie ein, selbst in siedendem Wasser unlösliches, intensiv gelbes Natronsalz bildet.

Dibrom-2-Oxyxanthon. Schöne, äusserst schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 207°, deren intensiv gelbes Natronsalz in Wasser sehr leicht, in kalter Natronlauge schwer löslich ist.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_6Br_2O_3$.

Procente: C 42.22, H 1.62, Br 43.23.

Gef. » » 42.93, » 1.93, » 43.55.

Dibrom-3-Oxyxanthon. Beim langsamen Erkalten der Eisessiglösung krystallisirt das Dibrom-3-Oxyxanthon in langen, farblosen, bei 269—272° schmelzenden Nadeln. Von verdünnten Alkalien wird

es mit gelber Farbe aufgenommen. Die Lösung fluorescirt nicht. Auf Zusatz von mässig concentrirter Natronlauge fällt das Natronsalz als farblose Gallerte aus.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_6Br_2O_3$.

Procente: C 42.22, H 1.62, Br 43.23.

Gef. » » 42.35, » 1.73, » 43.83.

Dibrom-4-Oxyxanthon. Weisse, in Alkali mit gelber Farbe lösliche Nadeln vom Schmp. 274—276°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_6Br_2O_3$.

Procente: C 42.22, H 1.62, Br 43.23.

Gef. » » 42.85, » 2.02, » 43.45, 43.38.

Von den Dioxyxanthonen liefert das (1, 3)-Dioxyxanthon und das Euxanthon gleichfalls Dibromsubstitutionsproducte.

Das Dibrom-(1,3)-Dioxyxanthon, $C_{13}H_4O_2Br_2(OH)_2$, bildet gelblich-weisse Nadeln, die bei 245° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_6Br_2O_4$.

Procente: C 40.46, H 1.56, Br 41.40.

Gef. » » 40.85, » 1.91, » 41.38.

Das Dibromeuxanthon krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmp. 280°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_6Br_2O_4$.

Procente: C 40.46, H 1.56, Br 41.40.

Gef. » » 41.12, » 1.91, » 41.00.

Dibrom-Euxanthonmonometyläther, $C_{13}H_4Br_2O_2(O\overset{7}{C}H_3)(\overset{1}{O}H)$.

Lässt man auf den in der vorigen Mittheilung beschriebenen Euxanthonmonomethyläther Brom unter denselben Bedingungen wie auf das Euxanthon einwirken, so resultirt ein in gelben Nadeln krystallisirender Dibrom-Euxanthonmethyläther, der bei 196° schmilzt und mit Natronhydrat ein unlösliches, intensiv gelb gefärbtes Salz liefert.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8Br_2O_4$.

Procente: C 42.05, H 2.00, Br 40.00.

Gef. » » 42.33, » 2.27, » 39.50.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man das Dibrom-Euxanthon mit Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung einige Stunden auf 100—110° erhitzt.

Wenn auch aus dem Mitgetheilten mit Deutlichkeit hervorgeht, dass die Oxyxanthone die Tendenz besitzen, Bibromsubstitutionsproducte zu bilden, so haben wir doch in dem (1, 6)-Dioxyxanthon (Isoeuxanthon von Bistrzycki und v. Kostanecki) eine Verbindung kennen gelernt, die unter analogen Bedingungen ein in Alkohol lösliches Tetrabromsubstitutionsproduct liefert. Die aus Eisessig um-

krystallisirten, schwach gelb gefärbten, um 280° schmelzenden Nädelchen, ergaben bei der Kohlenwasserstoffbestimmung Zahlen, die auf ein Tetrabromsubstitutionsproduct hinweisen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_4Br_4O_4$.

Procente: C 28.73, H 0.73.

Gef. » » 29.12, » 1.06.

Leider reichte das Material nicht aus, um diese Verbindung ausführlicher zu untersuchen.

Im Laufe der Untersuchung der Monooxyxanthone wurden noch ihre Benzoylverbindungen dargestellt. Dieselben können nach der bequemen Methode von Schotten [1]) leicht erhalten werden. Bei dem 1-Oxyxanthon, welches in Alkali unlöslich ist, wird zunächst sein Natronsalz durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Natronhydrat dargestellt, dasselbe nach dem Auswaschen in Natronlauge suspendirt und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die gelbe Farbe des Salzes verschwindet hierbei allmählich, und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Benzoyl-1-Oxyxanthon, $C_{13}H_7O_2(OCOC_6H_5)$, vollständig rein.

Name	Krystallform	Schmp.	Gef.	Ber. für $C_{13}H_7O_2(OCOC_6H_5)$
Benzoyl-1-Oxyxanthon	kurze, breite, weisse Nadeln	206.5°	C 75.62, H 3.91	C 75.95 pCt. H 3.80 »
Benzoyl-2-Oxyxanthon	weisse Nadeln	151°	C 75.66, H 3.85	
Benzoyl-3-Oxyxanthon	weisse Nädelchen	147°	C 75.00, H 3.90	
Benzoyl-4-Oxyxanthon	weisse Nadeln	172°	C 75.66, H 4.29	

Dieselbe Benzoylirungsmethode haben wir auch bei dem Maklurin mit gutem Resultate angewendet, welches nach seiner glatten Spaltung (in Phloroglucin und Protocatechusäure) zu den mit den Oxyxanthonen nahe verwandten Oxyketonen gehören kann [2]). Für die Vermuthung, dass das Maklurin nichts anderes als das Oxyketon aus Phloroglucin und Protocatechusäure ist, spricht die Zusammensetzung der Benzoylverbindung, welche der Analyse nach fünf Benzoylreste enthält.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_5O(OCOC_6H_5)_5$.

Procente: C 73.65, H 3.83.

Gef. » » 73.72, » 3.83.

Das Pentabenzoyl-Maklurin, $C_{13}H_5O(OCOC_6H_5)_5$, schied sich beim Schütteln der alkalischen Maklurinlösung mit Benzoylchlorid als weissliche, klebrige Masse ab, die selbst bei längerem Liegen auf Porzellan nicht erstarrte. Offenbar muss eine geringe Menge einer Verunreinigung die Krystallisation dieser sonst sehr krystallisations-

---

[1]) Diese Berichte 17, 2545. [2]) Vergl. auch die folgende Mittheilung.

fähigen Verbindung verhindern. Durch Schütteln mit etwas Aether lässt sich die störende Beimengung entfernen, das Benzoylmaklurin, welches in Aether sehr schwer löslich ist, hinterbleibt als sandiges Pulver, das aus ziemlich viel kochendem Alkohol umkrystallisirt, derbe, glitzernde Kryställchen liefert. Der Schmelzpunkt des Pentabenzoyl-Maklurins liegt bei 155—156°.

Bern, Universitätslaboratorium.

377. A. Komarowsky und St. v. Kostanecki: Ueber das Benzoresorcin.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Wie der Eine von uns vor Kurzem hervorgehoben hat [1]), kommt den Oxyketonoxyden ein bedeutendes Interesse zu, indem mehrere von den in den Pflanzen vorkommenden gelben Farbstoffen höchst wahrscheinlich zu dieser Körperklasse gehören. Als besonders wichtig erscheinen diejenigen Oxyketonoxyde, die einen Resorcin- oder Phloroglucinkern enthalten, da diese beiden Phenole am häufigsten bei der Spaltung von Pflanzenstoffen erhalten worden sind. Um über die synthetische Gewinnung dieser Verbindungen einige Erfahrungen zu sammeln, erschien es uns zunächst wünschenswerth, die Bedingungen für die Darstellung der einfachen Resorcylketone festzustellen.

Von den sich vom Resorcin ableitenden Ketonen ist nur das Resacetophenon leicht darstellbar. Das Benzoresorcin ist allerdings von Doebner [2]) erhalten worden, aber das von diesem Forscher gewählte Verfahren erscheint jetzt zu complicirt und kann in der That vereinfacht werden.

Benzoresorcin, $C_6H_3{<}^{COC_6H_5}_{(OH)_2}$, (2.4-Dioxybenzophenon).

Nach dem Patente der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik [3]) entsteht das Benzopyrogallol, $C_6H_2{<}^{COC_6H_5}_{(OH)_3}$, wenn man auf eine heisse, wässrige Lösung von Pyrogallol Benzotrichlorid einwirken lässt. Da diese Bildungsweise beim Pyrogallol so leicht verläuft, dass sie zur technischen Darstellung des Benzopyrogallols benutzt wird, so haben wir zunächst das Resorcin der analogen Reaction unterworfen. Die Erwartung, dass hierbei das Benzoresorcin entstehen werde, gründete sich auf folgende Ueberlegung: Pyrogallol und Resorcin verhalten

[1]) Diese Berichte **24**, 2901.
[2]) D. R.-P. 54661 (1890).
[3]) Ann. d. Chem. **210**, 256.

sich gegenüber der Kohlensäure in statu nascendi gleich. Kocht man die wässrigen Lösungen beider Phenole mit Kaliumhydrocarbonatlösung, so greift die entstehende Kohlensäure in die Phenole ein unter Bildung von Carbonsäuren. Analog der Kohlensäure verhält sich auch dem Pyrogallol gegenüber die Benzoësäure in statu nascendi (aus Benzotrichlorid und siedendem Wasser). Somit war zu erwarten, dass die Benzoësäure unter den gleichen Bedingungen wie in den Pyrogallol-, so auch in den Resorcinkern eintreten würde. In der That erhielten wir das Benzoresorcin nach dieser Methode ohne Schwierigkeiten, wenn auch die Ausbeute sich nicht so gut wie beim Pyrogallol gestaltete. Das Reactionsproduct des Benzotrichlorids auf eine kochende, wässrige Resorcinlösung war stets in Folge des als Nebenproduct entstehenden Resorcinbenzeïns ziegelroth gefärbt. Beim Extrahiren mit heissem Benzol bleibt das Resorcinbenzeïn ungelöst zurück. Die Benzollösung enthält das Benzoresorcin neben beträchtlichen Mengen von Benzoësäure. Behufs Trennung beider Körper wird das Benzol vollständig abdestillirt, der Rückstand in Soda gelöst und das Benzoresorcin durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es vollständig rein. Es schmolz bei 143—144° und besass alle von Doebner angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_3$.

Procente: C 72.89, H 4.67.
Gef. » » 72.48, » 4.82.

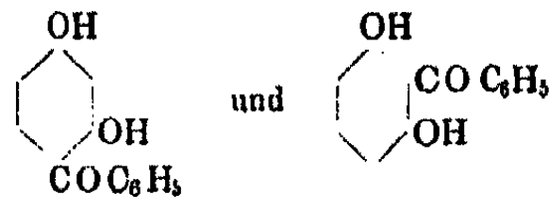
Die nach der Methode von Schotten dargestellte Benzoylverbindung besass den richtigen Schmelzpunkt 141°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8O(OCOC_6H_5)_2$.

Procente: C 76.77, H 4.27.
Gef. » 76.40, » 4.29.

Noch bequemer lässt sich das Benzoresorcin nach der von Nencki und Sieber angegebenen Methode für die Gewinnung der Oxyketone (Einwirkung von Säuren auf Phenole bei Gegenwart von Zinkchlorid) darstellen. Man erhitzt 1 Theil Resorcin, 1½ Theile Benzoësäure und 1½ Theile Chlorzink einige Minuten lang im Oelbade auf 160°, wäscht die Schmelze mit Wasser und reinigt sie von dem entstandenen Resorcinbenzeïn und der unangegriffenen Benzoësäure in der oben angegebenen Weise. Längeres Erhitzen ist unzweckmässig, da dadurch die Ausbeute an Benzoresorcin verringert, dagegen die Menge des Resorcinbenzeïns vergrössert wird. Diese Beobachtung führte zu der Vermuthung, dass bei der Bildung von Resorcinbenzeïn, Benzoresorcin als Zwischenproduct auftritt, was wir auch bestätigt fanden, indem durch Erhitzen von Benzoresorcin mit Resorcin und Zinkchlorid das Resorcinbenzeïn entstand.

Dem Benzoresorcin können der Theorie nach zwei Formeln:



zukommen, von denen der ersteren wegen der ähnlichen Bildungsweise des Benzoresorcins mit derjenigen des Resacetophenons a priori die grössere Wahrscheinlichkeit zukam. Um jedoch einen Beleg für die analoge Structur beider Verbindungen zu erbringen, haben wir im Hinblick auf die Arbeiten von Ciamician und Silber und diejenigen Tahara's[1]), der zuerst das Gelingen der Perkin'schen Reaction bei den aromatischen Oxyketonen constatirt und speciell aus dem Resacetophenon β-Methylumbelliferon erhalten hat, die Ueberführung des Benzoresorcins in das β-Phenylumbelliferon unternommen.

Acetyl-β-Phenylumbelliferon, $C_{15}H_9O_3(COCH_3)$. Kocht man das Benzoresorcin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsauren Natron 24 Stunden lang und setzt zu der erkalteten Masse Wasser hinzu, so fällt ein Oel aus, welches nach längerem Stehen theilweise erstarrt. Die abgepressten Kryställchen lassen sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen. Man erhält weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 123°. Genau denselben Schmelzpuukt und dieselbe Krystallform besass auch das schon vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium durch Acetyliren des β-Phenylumbelliferons dargestellte Acetyl-β-Phenylumbelliferon.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9O_3(COCH_3)$.

Prozente: C 72.85, H 4.28.

Gef. » » 72.63, » 4.43.

Durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser wurde noch das aus Benzoresorcin dargestellte Acetyl-β-Phenylumbelliferon verseift und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol das β-Phenylumbelliferon in den charakteristischen Täfelchen mit allen von v. Pechmann angegebenen Eigenschaften erhalten.

Von anderen aromatischen Säuren haben wir noch die p-Oxybenzoësäure, die Anissäure und die Protocatechusäure mit Resorcin durch Zusammenschmelzen mit Zinkchlorid gepaart und auch hier die entsprechenden Oxybenzophenone ohne Schwierigkeiten erhalten.

Das (2.4.4')-Trioxybenzophenon, $C_{13}H_{10}O_4$, entsteht durch kurzes Erhitzen der p-Oxybenzoësäure mit Resorcin und Chlorzink auf 160°. Die erkaltete Schmelze wird zunächst mit Wasser gewaschen, alsdann in Sodalösung gelöst und mit Kohlensäure ausgefällt. Nach

[1]) Diese Berichte 24, 2459 und 25, 1304.

dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man sehr schwach gelblich gefärbte Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 200—201° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 13.40.

Gef. » » 12.92, 13.03.

Die bei 100° entwässerte Verbindung ergab bei der Analyse die richtigen Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_4$.

Procente: C 67.82, H 4.34.

Gef. » » 67.99, » 4.35.

Der aus Anissäure, Resorcin und Chlorzink bei 160° entstehende (2.4.4')-Trioxybenzophenon-4'-monomethyläther, $C_{13}H_7O(OH)_2(OCH_3)$ krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 165°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$.

Procente: C 68.85, H 4.91.

Gef. » » 68.95, » 4.68.

(2.4.3'.4')-Tetraoxybenzophenon, $C_{13}H_6O(OH)_4$, besitzt insofern Interesse, als es als ein Analogon des Maklurins angesehen werden kann, welches, wie in der vorstehenden Mittheilung ausgeführt, ein (2.4.6.3'.4')-Pentaoxybenzophenon sein kann.

Die Eigenschaften des aus Protocatechusäure und Resorcin dargestellten (2.4.3'.4')-Tetraoxybenzophenons sprechen in der That nicht zu Ungunsten dieser Ansicht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in fast weissen Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 201—202° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_5 + 2\ H_2O$.

Procente: H_2O 12.76.

Gef. » » 12.22.

Die bei 110° getrocknete Substanz war gelb gefärbt und ergab bei der Analyse.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_5$.

Procente: C 63.41, H 4.06.

Gef. » » 63.08, » 4.08.

Diese Verbindung färbt Beizen an. Die Färbungen sind den mit Maklurin erzeugten ähnlich, doch etwas schwächer.

Bern, Universitätslaboratorium.

378. Ossian Aschan: Ueber die isomeren Camphersäuren.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Zur Zeit sind nicht weniger als 13 Modificationen der Camphersäure bekannt, nämlich:

1. Die gewöhnliche Rechtscamphersäure aus Laurineencampher.

2. Die Linkscamphersäure von Chautard [1]), erhalten durch Oxydation des Matricariacamphers.

3. Die inactive sogen. Paracamphersäure von Chautard [2]), durch Racemisiren von 1. und 2. dargestellt.

4. Eine zweite inactive Camphersäure, ebenfalls von Chautard erhalten [3]), nämlich durch die Verseifung des Diäthylesters der nächst vorangehenden Paracamphersäure.

5. Die (angeblich) inactive Mesocamphersäure Wreden's [4]), welche beim Erhitzen der gewöhnlichen Camphersäure mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure entsteht.

6. Eine zweite inactive Camphersäure von Wreden [5]), vom Schmp. gegen 160°.

7. Die inactive Campheraäure von Armstrong und Tilden [6]), Schmp. 202°, erhalten durch Oxydation des inactiven Camphers, der aus einem Camphen entsteht, welches durch die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Terpentinöl dargestellt wurde.

8. Eine inactive Camphersäure von Jungfleisch [7]), die beim Erhitzen der gewöhnlichen Rechtscamphersäure mit Wasser bis auf 280° entsteht.

9. Die linksdrehende Isocamphersäure, die zuerst von Friedel [8]) durch fractionirte Krystallisation der Wreden'schen Mesocamphersäure in reinem Zustande isolirt und fast gleichzeitig von Marsh [9]) bei der Zersetzung des Chlorides der Rechtscamphersäure mit wenig heissem Wasser erhalten wurde.

10. Die der Wreden'schen Mesocamphersäure entsprechende (inactive?) Säure von Jungfleisch [10]), beim Erhitzen der Linkscamphersäure 2. mit Wasser entstehend. Wie die Mesocamphersäure von Wreden ist sie durch Krystallisation spaltbar in die Linkscamphersäure 2. und

11. die rechtsdrehende Isocamphersäure von Jungfleisch [11]).

---

[1]) Jahresb. 1863, 556. [2]) Ann. d. Chem. 127, 121. [3]) loc. cit.
[4]) Ann. d. Chem. 168, 328. [5]) loc. cit. S. 330.
[6]) Diese Berichte 12, 1756.
[7]) Bulletin 19, 290, 433, 530; diese Berichte 6, 268, 680.
[8]) Compt. rend. 108, 979. [9]) Chem. News 60, 307.
[10]) Compt. rend. 110, 722. [11]) loc. cit.

12. Die Säuren 9. und 11. racemisiren sich zu einer inactiven Camphersäure, wie Jungfleisch kurz angegeben hat [1]).

13. Die inactive Camphersäure von Marsh und Stockdale [2]), durch Oxydation des Borneols erhalten, welches beim Erhitzen von Pinenhydrochlorid (aus rechtsdrehendem Pinen) mit Eisessig und Kaliumacetat auf 250° als Essigsäureester entsteht.

Für die Frage nach der Constitution der Camphersäure resp. des Camphers schien mir eine genaue Vergleichung der verschiedenen Camphersäuren wichtig [3]), um die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in dem Moleküle derselben bestimmen zu können. Hierbei war es nicht nur nöthig, die vielen inactiven Säuren zu untersuchen, sondern auch die activen Modificationen, die theils ziemlich wenig eingehend charakterisirt worden sind, mit einander zu vergleichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung, die in der angegebenen Richtung beendet ist, theile ich im Folgenden in aller Kürze mit; eine ausführlichere Besprechung der gefundenen Thatsachen, die an anderer Stelle stattfinden wird, behalte ich mir vor.

Als Resultat der Untersuchung hat sich ergeben, dass im Ganzen nur sechs isomere Camphersäuren existiren, nämlich vier optisch active: die gewöhnliche *d*-Camphersäure, die entsprechende *l*-Camphersäure aus Matricariacampher, die *l*-Isocamphersäure von Friedel, ihre optische Antipode, die *d*-Isocamphersäure von Jungfleisch, und die zwei optisch inactiven Säuren, welche sich paarweise aus den obigen Verbindungen durch Racemation zusammensetzen: die *i*-Camphersäure (Paracamphersäure) von Chautard und die *i*-Isocamphersäure von Jungfleisch; dies sind also die Säuren, die oben mit 1., 2., 9., 11. resp. 3. und 12. bezeichnet wurden. Alle übrigen sind entweder mit jenen identisch oder sind Gemenge von mehreren Säuren.

Die genannten sechs Camphersäuren gehören zu zwei Reihen, die Camphersäurereihe und die Isocamphersäurereihe, welche sich durch ihre Anhydrisirungsfähigkeit scharf unterscheiden. Während die Säuren der erstgenannten Reihe sehr leicht in Anhydride übergehen, ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, die entsprechenden Derivate der Isocamphersäurereihe darzustellen, und es scheint mir sehr fraglich, ob sie überhaupt existiren können. Da die Camphersäuremolekel einen Kohlenstoffring enthält, entspricht die Camphersäurereihe der maleïnoïden oder Cis-Form, die Isocamphersäurereihe der fumaroïden oder Cis-Transform. Die beiden zu jeder Reihe gehörigen activen Säuren gleichen einander gänzlich in ihrem chemischen Verhalten und den physikalischen Eigenschaften (der

[1]) loc. cit. [2]) Journ. Chem. Soc. 57 (1890) 964.
[3]) Ossian Aschan, diese Berichte 26, 841.

Schmelzpunkt der beiden activen Camphersäuren liegt bei 187°, jener der beiden activen Isocamphersäuren bei 171 — 172°), mit Ausnahme der optischen Activität, die gleich aber entgegengesetzt ist; sie setzen sich paarweise zu zwei racemischen Verbindungen zusammen, die einen höheren Schmelzpunkt (die *i*-Camphersäure schmilzt bei 202 bis 203°, die *i*-Isocamphersäure bei 191°) und eine geringere Löslichkeit besitzen; die entstehenden Verbindungen sind optisch inactiv und lassen sich nicht durch Krystallisation in ihre Componenten trennen. Deshalb sind die drei zusammengehörigen Säuren der beiden Reihen mit den von E. Fischer eingeführten Benennungen *d*-, *l*- und *i*- bezeichnet.

Anders verhalten sich die Producte, die aus zwei entgegengesetzt drehenden Säuren verschiedener Reihen entstehen. Wenn z. B. die *d*-Camphersäure und die *l*-Isocamphersäure, zu gleichen Theilen zusammengemischt, auskrystallisiren, so entsteht die sogen. Mesocamphersäure von Wreden, von der schon Friedel (loc. cit.) gezeigt hat, dass sie ein durch Krystallisation trennbares Gemisch darstellt. Die somit erhaltene Säure ist nicht optisch inactiv, sondern schwach rechtsdrehend, hat einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als die Componenten, dazu ist der Schmelzpunkt sehr variabel. Sie hat demnach alle charakteristischen Eigenschaften eines Gemenges zweier verschiedenartigen Körper. Dasselbe gilt von der Säure, welche durch Zusammenmischen von *l*-Camphersäure und *d*-Isocamphersäure entsteht. Dazu kommt, dass diese beiden »Mesosäuren« durch Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur leicht von einander getrennt werden.

Dieses Reagenz, das Acetylchlorid, ist mir während dieser Untersuchung von sehr grossem Nutzen bei der Reindarstellung resp. Trennung der Säuren gewesen, so dass ich schon hier seine Wirkung kurz beschreibe, um später Wiederholungen zu vermeiden. Seine Anwendung beruht darauf, dass es bei gewöhnlicher Temperatur die Säuren der Camphersäurereihe in die entsprechenden Anhydride verwandelt, während die der Isocamphersäurereihe intact bleiben. Marsh[1]) hat sich desselben bedient bei der Trennung des Gemenges von *d*-Camphersäure und *l*-Isocamphersäure, das bei der Einwirkung von heissem Wasser aus Camphersäurechlorid entsteht. Statt aber wie Marsh mit Acetylchlorid zu kochen, wobei auch die Säuren der Isoreihe angegriffen werden, habe ich die Einwirkung und auch die nachherige Trennung sich ohne Erwärmung vollziehen lassen. Die zu untersuchende Säure wurde in trocknem Zustande mit 3 — 4 Th. Acetylchlorid übergossen. Wenn die Anhydrisirung, welche sich durch eine bald eintretende Chlorwasserstoffentwicklung kundgiebt, nach ein

[1]) Chem. News 60, 307.

paar Stunden beendigt ist, lässt man die Lösung, welche eventuell Krystalle des Anhydrides enthält, noch eine Stunde stehen und giesst das Product in eine flache Schale, deren Inhalt ohne Erwärmung verdunstet wird, am besten durch Einstellen in die Oeffnung eines gut ziehenden Abzugscanals; der bald erstarrende Inhalt wird öfters umgerührt, um die gebildete Essigsäure entweichen zu lassen. Nachher wird die trockne Masse mit kalter Sodalösung angerührt, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr stattfindet, das zurückbleibende Anhydrid an der Pumpe scharf abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen; es bleibt hierbei fast vollständig rein zurück. Aus dem Filtrate, zu dem man die Waschwässer nicht zufliessen lässt, wird die Isosäure mit Salzsäure in fast reinem Zustande ausgefällt. In dieser Weise kann ein Gemenge zweier Säuren, die zu verschiedenen Camphersäurereihen gehören, quantitativ von einander getrennt werden. Da bei den Umlagerungen der verschiedenen Camphersäuren, die Cis-Form immer in die Cis-Transform, d. h. eine Säure der Camphersäurereihe in eine der Isocamphersäurereihe übergeht und entgegengesetzt, während trotz verschiedenartig variirter Versuche die Verwandlung einer optisch activen Camphersäure in seine Antipode resp. seine racemische Form noch niemals beobachtet wurde, so erhält man gewöhnlich Gemenge, bei deren Trennung die Acetylchlorid-Methode mit Vortheil angewandt werden kann.

Die Umlagerung der Säuren der beiden Reihen in einander in Gegenwart von Wasser bei höherer Temperatur ist ein umkehrbarer Process, denn es entsteht, wenn die Reaction genügend fortschreitet, ein Gemenge, das etwa 50 pCt. von der ursprünglichen Säure und ebensoviel von seinem Umwandlungsproduct enthält. Dieses giebt wieder, unter denselben Umständen behandelt, dasselbe Gemenge, welches somit wieder aus ca. 50 pCt. von beiden Säuren besteht. Weiter ist zu erwähnen, dass bei dieser Umlagerung aus einer bestimmten Säure der einen Reihe immer eine und dieselbe Säure der zweiten Reihe entsteht; es ist mir niemals gelungen, die Bildung einer anderen Säure als diese zu constatiren. Die hierbei thatsächlich begründete Regel lautet: Bei der Umlagerung einer optisch activen Säure der einen Reihe (cis- oder cistrans-) in Gegenwart von Wasser bei höherer Temperatur entsteht immer ca. 50 pCt. derjenigen Säure der anderen Reihe (cistrans- oder cis-), welche das der ursprünglichen Säure entgegengesetzte Drehungsvermögen besitzt. Aus *d*-Camphersäure entsteht somit *l*-Isocamphersäure, aus der *d*-Isocamphersäure *l*-Camphersäure u. s. w. Dass die beiden inactiven Säuren bei ihrer Umlagerung zur Hälfte in einander übergehen werden, lässt sich in Anbetracht ihrer racemischen Natur ziemlich bestimmt voraussagen; diese Versuche stehen zur Zeit noch aus, werden aber später ausgeführt.

Für diese Art von Umlagerungen habe ich eine Methode ausgearbeitet, welche die Reaction in kurzer Zeit vollenden lässt und die Gefährdung des manchmal kostspieligen Materials durch das Zerspringen der Röhren wesentlich vermindert. Beim Erhitzen mit Wasser allein, welches von Jungfleich, Friedel u. a. Autoren angewandt wurde, ist die Anwendung einer höheren Temperatur nöthig, und doch geht die Reaction ziemlich träge von statten, offenbar weil die Säure in der wässrigen Flüssigkeit nicht vollständig aufgelöst wird. Ich wende als Umlagerungsflüssigkeit gleiche Volume Eisessig und reine conc. Salzsäure (spec. Gew. 1.12) an, und zwar auf 1 Theil der umzulagernden Säure 6 Theile dieser Flüssigkeit, und erhitze 4 - 5 Stunden[1]) auf 170—180°. Um ein Beispiel zu geben, beschreibe ich unten die Umwandlung der gewöhnlichen *d*-Camphersäure zu *l*-Isocamphersäure, die unter diesen Umständen zu einem ziemlich leicht zugänglichen Körper geworden ist.

Je 15 g reiner *d*-Camphersäure werden mit 45 ccm Eisessig und 45 ccm reiner conc. Salzsäure in Röhren eingeschmolzen und 4—5 Stunden bei 170—180° erhitzt. Nachher wird der etwas braun gefärbte Inhalt der Röhren, worin das Product theilweise als zähes Oel umherschwimmt, im Wasserbade eingedampft, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, der zurückgebliebene Syrup mit kalter, concentrirter Sodalösung gerieben, bis alkalische Reaction eintritt, und die entstandene gelbliche Lösung von einer kleinen Menge ungelöster flockiger Substanz abfiltrirt. Beim Zusatz von conc. Salzsäure fällt das Gemisch der Säuren (die Mesosäure Wreden's) als zähes Oel aus, welches über Nacht krystallinisch erstarrt. Nach dem Abfiltriren und Trocknen im Vacuum wird das Product in der oben angegebenen Weise mit Acetylchlorid behandelt und die *l*-Isocamphersäure durch Behandeln mit Sodalösung von dem Anhydrid der *d*-Camphersäure getrennt, mit Salzsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol (von etwa 25 pCt.) umkrystallisirt. Wenn man von der in den Mutterlaugen gebliebenen Säure absieht, wird in dieser Weise ca. 40 pCt. der *d*-Isocamphersäure erhalten[2]).

Ausser der Umlagerung, welcher die Säuren der Campher- und und Isocamphersäurereihe bei Gegenwart von wässrigen Flüssigkeiten unterliegen, giebt es noch eine andere Reaction derselben Art, wodurch die Säuren der Isocamphersäurereihe in die der Camphersäurereihe, aber nicht umgekehrt, verwandelt werden können, nämlich

[1]) Ich habe mehrmals die Röhren auch viel längere Zeit erhitzt, bis auf 30 Stunden, ohne dass ein anderes Mengenverhältniss zwischen den Componenten in dem erhaltenen Gemenge, wie das angegebene, zu constatiren war.

[2]) Mit der Bromirung und der Oxydation dieser Isocamphersäure bin ich seit einiger Zeit beschäftigt und soll darüber gelegentlich berichtet werden.

beim trocknen Erhitzen. Hierbei tritt Anhydridbildung ein, und zwar bildet sich aus einer Isocamphersäure diejenige Säure der Campher-säurereihe, welche das umgekehrte Drehungsvermögen besitzt. Aus *l*-Isocamphersäure entsteht somit, wie schon Marsh [1]) nachgewiesen hat, das Anhydrid der *d*-Camphersäure; die *d*-Isocamphersäure geht, wie ich gefunden habe, in das Anhydrid der *l*-Camphersäure und die *i*-Isocamphersäure in jenes der *i*-Camphersäure über.

Auch durch Bromirung können die Säuren der einen Reihe in diejenigen der anderen übergeführt werden. Bis jetzt ist dies nur bei der *d*-Camphersäure und der derselben entsprechenden *l*-Iso-camphersäure studirt worden. Das aus jener Säure leicht erhältliche linksdrehende Bromcampher säureanhydrid (das gewöhnliche) liefert bei der Reaction mit Zinkstaub und Eisessig mehr als 50 pCt. an *l*-Isosäure. Wird das Chlorid der *l*-Isocampher säure wieder mit 1 Molekül Brom im Wasserbade erhitzt, so entsteht, nebst kleinen Mengen einer bromirten Säure, wahrscheinlich Monobromisocampher-säure, viel linksdrehendes (gewöhnliches) Bromcampher säureanhydrid, aus dem wieder, bei der Reduction mit Zinkstaub, ein kleiner Theil *d*-Camphersäure entsteht.

Wie aus dem Gesagten schon erhellt, verlaufen die Umlagerungen der cis-Form in die cistrans-Form und umgekehrt immer in einer bestimmten Richtung und zwar so, dass das Zeichen der optischen Drehung wechselt. In keiner Weise war es aber möglich, durch Erhitzung, die in einzelnen Fällen bis auf 300° gesteigert wurde, die Verwandlung einer optisch activen Säure in die andere derselben Reihe oder die Umlagerung einer Säure der einen Reihe in diejenige der anderen Reihe, welche das Drehungsvermögen desselben Zeichens besitzt, zu bewerkstelligen. Auf diese auffallende Thatsache werde ich in der ausführlichen Publication näher eingehen.

Wie schon oben hervorgehoben, giebt es unter den jetzt bekannten Camphersäuren nur sechs, nämlich zwei rechtsdrehende, zwei links-drehende und zwei inactive Säuren, welche ich als wirkliche stereo-chemische Modificationen gekennzeichnet habe. Nach der Theorie von van't Hoff-Le Bel ist daraus zu schliessen, dass die Campher-säure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Dieser Schluss, der schon früher von verschiedenen Seiten vermuthungsweise ausgesprochen wurde [2]), wird durch die vorliegende Untersuchung that-sächlich begründet und kann als richtig betrachtet werden, bis neue Camphersäuren entdeckt werden, die mit den sechs genannten Säuren nicht identisch sind. In Anbetracht der vielen mit diesen Säuren an-gestellten Umlagerungsversuche erscheint indess diese Möglichkeit zur

[1]) Chem. News 60, 307.

[2]) Vergl. z. B. Brühl, diese Berichte 25, 1797; Stereochemie von van't Hoff-Meyerhoffer, S. 41 und 87.

Zeit ausgeschlossen. Der Umstand, dass zweimal drei zusammengehörige Camphersäuren existiren, zeigt weiter, dass die mit den asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen Gruppen ungleich sind. Die Camphersäure stellt demnach einen der drei möglichen Fälle dar, welche durch die Symbole: a b c C ... C a b d, a b c C ... C a d e oder a b c C ... C d e f veranschaulicht werden können.

Noch ist hervorzuheben, dass die isomeren Camphersäuren eine vollständige Reihe wirklich dargestellter Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen bilden. Eine derartige vollständige Reihe liegt nach van't Hoff[1]) nur in den isomeren Borneolen vor, doch ist die nach der Theorie vorauszusehende Vollständigkeit auch in diesem Falle fraglich. Das Vorkommen zweier asymmetrischen Kohlenstoffatome in der Camphersäure setzt die gleiche Anzahl in dem Moleküle des Camphers voraus; die Borneole müssten demnach drei Kohlenstoffatome dieser Art enthalten, weil auch der Carbonylkohlenstoff beim Uebergang des Camphers in Borneol asymmetrisch wird. Dennoch scheint mir die Annahme van't Hoff's betreffs der möglichen Anzahl der Borneole zutreffend; die Asymmetrie des Camphermoleküles, wie auch die des Borneolmoleküles ist wahrscheinlich auf andere Ursachen zurückzuführen, als einzig auf die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome, weil die betreffenden Verbindungen einen doppelten Ringkern enthalten. Die weitere Begründung dieser Anschauung wird später an anderer Stelle erfolgen.

Die isomeren Camphersäuren stellen auch in einer anderen Hinsicht ein Beispiel, einzig in seiner Art dar; die gegenseitige Lage der an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen Gruppen ist durch den Kohlenstoffring unverrückbar fixirt. Dazu bietet das Vorhandensein der beiden Carboxyle die Möglichkeit, diese Lage der einzelnen Gruppen zu bestimmen, was in den gesättigten Verbindungen mit offener Kette nur vermuthungsweise möglich ist. In der Weinsäurereihe z. B. lässt sich wohl die gegenseitige Reihenfolge voraussehen, welche die Gruppen H, OH, COOH an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen einnehmen, nicht aber mit der gleichen Sicherheit, welche correspondirende Lage sie einnehmen. Bei den Camphersäuren dagegen fällt die optische Isomerie mit der geometrischen Isomerie zusammen, und vermittelst der leicht oder gar nicht eintretenden Anhydrisirbarkeit lässt sich die Lage der Carboxyle und somit auch die Stellung der vierten Gruppe, die die vierte Valenz der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome sättigt, bestimmen. Leider ist zur Zeit die wirkliche Structur der Camphersäure[2]) und somit auch die Natur dieser vierten Gruppe noch unbekannt.

[1]) Stereochemie von W. Meyerhoffer, S. 41.
[2]) Vergl. Aschan, diese Berichte 27, 1445.

Es erübrigt mir noch, über diejenigen der 13 zur Zeit bekannten Camphersäuren zu sprechen, die in der obigen Darstellung keine Berücksichtigung gefunden haben. Eingangs wurde schon erwähnt, dass die in der Einleitung mit 1., 2., 3., 9., 11. und 12. bezeichneten Säuren wirkliche Isomere darstellen. Von den Uebrigen sind schon die Säuren 5. und 10., d. h. die Mesocamphersäure Wreden's und die von Jungfleisch aus *l*-Camphersäure dargestellte Säure, als Gemenge zweier verschiedenartig activen Säuren erkannt werden. Die Untersuchung der 5 übrigen Säuren: 4., 6., 7., 8 und 13. hat nun Folgendes ergeben.

Die zweite inactive Camphersäure von Chautard.

10 g *i*-Camphersäure (Paracamphersäure) wurden nach der Vorschrift Chautards (l. c.) in 20 g absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 5 g concentrirter Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht (3 Stunden), bis eine mit Wasser versetzte Probe ein dickliches Oel abschied. Dieser Körper, welcher von Chautard nicht weiter untersucht wurde, wird durch Ausäthern leicht in fester Form erhalten. Er stellt eine Säure dar, und zwar liegt hier nach der Analyse ein saurer Ester der *i*-Camphersäure vor. Entsprechende Verbindungen der *d*-Camphersäure sind unlängst von Brühl[1]) und auch von Friedel[2]) dargestellt worden.

Nach der ausführlichen Arbeit von Brühl (l. c.), wäre dieser Ester als Ortho-Aethylester der *i*-Camphersäure zu bezeichnen. Aus Ligroïn umkrystallisirt, stellt der Körper grosse glänzende Tafeln dar, welche bis 69—70° schmelzen. — Nach der Angabe Chautards wurde der rohe Ester langsam destillirt, wobei er in das Anhydrid der *i*-Camphersäure und den Diäthylester zerfällt. Die beiden Producte wurden durch Alkohol von einander getrennt, der Diäthylester durch Destillation gereinigt und mit einem Ueberschuss von concentrirter Kalilauge gekocht. Da er nach dreistündigem Kochen noch nicht in Lösung gegangen war, wurde Alkohol zugesetzt und weitere 3 Stunden gekocht, bis kein Aethylester mehr beim Zusatz von Wasser ausfiel. Säuren fällen jetzt aus der alkalischen Lösung eine ölige Säure, die bald erstarrt und nach Auflösen in Eisessig und Ausspritzen mit Wasser in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 95° krystallisirt. Nach der Analyse stellt diese Säure den weiten sauren Aethylester, den Alloäthylester der *i*-Camphersäure, dar. Sie zeichnet sich durch eine ganz auffallende Beständigkeit gegen concentrirte kochende Kalilösung aus, was nach der Arbeit von Brühl (a. a. O.) für die Alloester der *d*-Camphersäure besonders

[1]) Brühl, diese Berichte 25, 1797 ff.
[2]) Friedel, diese Berichte 25, Ref. 107.

charakteristisch ist. Sie musste noch etwa 6 Stunden mit 20 procentiger Kalilösung gekocht werden, ehe sie verseift wurde: erst dann fiel beim Ansäuern die Säure von Chautard sogleich in fester, pulveriger Form aus. Nach Umkrystallisiren aus Wasser zeigte schon die Schmelzpunktsbestimmung, dass keine einheitliche Substanz vorlag. Die Säure fing an bei 184° zu sintern und erst bei 195° wurde sie völlig flüssig. Mit Acetylchlorid in der oben angegebenen Weise behandelt, liess sich die Säure leicht trennen in das Anhydrid der *i*-Camphersäure (Schmp. 221°) und in eine viel spärlicher auftretende und ebenfalls inactive, durch Sodalösung aus dem Reactionsproduct auflösbare Säure, welche nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 191° und die Krystallform der *i*-Isocamphersäure zeigte. Aus dem Anhydride wurde die entsprechende Säure dargestellt, welche den Schmp. 202—203° der *i*-Camphersäure zeigte. Dass die *i*-Isocamphersäure in der anderen Säure vorlag, wurde noch durch eine Löslichkeitsbestimmung und durch ihre beim Erhitzen sich vollziehende Umwandlung in das Anhydrid der *i*-Camphersäure constatirt (Schmelzpunkt des Anhydrids 221°, derjenige der daraus wieder dargestellten Säure 202—203°).

Chautard's zweite inactive Camphersäure ist demnach ein Gemisch, aus etwa $^3/_4$ *i*-Camphersäure und $^1/_4$ *i*-Isocamphersäure. Die Umwandlung der ursprünglichen *i*-Camphersäure in die letztgenannte vollzieht sich wahrscheinlich schon bei dem Kochen mit Schwefelsäure.

Die zweite inactive Camphersäure von Wreden.

Wreden giebt (l. c.) an, dass seine Mesosäure, mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht, in eine neue inactive Säure verwandelt wird, die gegen 160° schmilzt.

4 g Mesosäure (dargestellt durch Zusammenmischen gleicher Theile *d*-Camphersäure und *l*-Isocamphersäure) wurden während 62 Stunden mit 70 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.12) gekocht. Nach Stehen über Nacht hatten sich warzenförmige Krystalle abgeschieden, die nach dem Trocknen zwischen 135—160° schmolzen. Aus der Mutterlauge erhielt man beim Verdunsten feine, bei 105 bis 112° schmelzende Nadeln, welche im Aeusseren der Wreden'schen Mesosäure ähnlich waren. Die ganze erhaltene Menge wurde zusammengemischt und nach dem Trocknen mit Acetylchlorid behandelt. Hierbei wurde sie wieder in *d*-Camphersäure (Schmelzpunkt des Anhydrides 120—121°, Schmelzpunkt der daraus erhaltenen Säure 186 bis 187°) und *l*-Isocamphersäure (Schmp. 171—172°), die wieder zu fast gleichen Theilen wiedergefunden wurden, getrennt.

Durch die Einwirkung der Salzsäure findet somit keine Veränderung des ursprünglichen Säuregemisches statt. Die von Wreden beobachtete Erhöhung des Schmelzpunktes beruht darauf, dass keine

einheitliche Substanz vorlag. Ich habe selbst manchmal gefunden, dass aus der Lösung desselben Gemisches compactere Krystalldrusen zuerst abgeschieden werden, die einen Schmelzpunkt bis auf 154° haben und ziemlich stark rechtsdrehend sind, mithin grösstentheils aus *d*-Camphersäure bestehen.

Die bei 280° aus *d*-Camphersäure entstehende inactive Säure von Jungfleisch.

Nach Jungfleisch (l. c.) soll beim Erhitzen von gewöhnlicher Camphersäure mit wenig Wasser auf höhere Temperatur eine neue inactive oder fast inactive Säure entstehen, die anscheinend nicht weiter untersucht wurde.

Es wurden deshalb 10 g *d*-Camphersäure mit 4 g Wasser und (um die Säure besser aufzulösen) 4 g Eisessig auf 280° erhitzt. Der etwas gelbgefärbte Inhalt wurde zur Trockne verdampft und aus Wasser umkrystallisirt, wobei Mischkrystalle mit dem Aussehen und dem Schmelzpunkt (112°) der Wreden'schen Mesosäure erhalten wurden. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid liess sich die Säure in *d*-Camphersäure (Schmelzpunkt des Anhydrides 220—221°; Schmelzpunkt der daraus dargestellten Säure 186—187°) mit ihrem gewöhnlichen Drehungsvermögen und in *l*-Isocamphersäure (Schmp. 171 bis 172°; Drehungsvermögen mit dem der *l*-Isocamphersäure übereinstimmend) trennen. Es lag also das gewöhnliche Umlagerungsgemisch vor.

Die inactive Camphersäure von Armstrong und Tilden.

Schon die Angaben Armstrongs und Tildens (l. c.) über die Schmelzpunkte der aus Terpentinöl vermittelst eines Camphens und eines Camphers erhaltenen Camphersäure und des daraus durch Erhitzen erhaltenen Anhydrides lassen ziemlich bestimmt voraussagen, dass in dieser Säure die *i*-Camphersäure vorliegt. Die Säure schmilzt nämlich bei 202°, das Anhydrid bei 223° und die daraus regenerirte Säure wieder über 200°. Immerhin liegt, besonders betreffs des Anhydrids, eine Schmelzpunktdifferenz von 2° vor, und es schien mir deshalb geboten, auch diese Säure von neuem zu untersuchen.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Tilden, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche, wurde ich in die Lage gesetzt, eines seiner aus dem Terpentinöl dargestellten Originalpräparate zu benutzen, und zwar den inactiven Campher, der dabei entsteht. Dieser Campher wurde nun mit Salpetersäure oxydirt. Hierbei entstand eine Säure, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 202° besass. Durch Acetylchlorid wurde sie quantitativ in das Anhydrid verwandelt, welches bei 221° schmolz (gleichzeitig schmolz eine am selben Thermometer befestigte

Probe reinen *i*-Camphersäureanhydrids, das aus gleichen Theilen *d*- und *l*-Camphersäureanhydrid dargestellt erhalten wurde). Das Anhydrid ergab wieder, mit Sodalösung gekocht, die ursprüngliche Säure (Schmp. 202—203°). Keine andere Säure liess sich während dieser Versuche in den Mutterlaugen auffinden.

Die Säure von Armstrong und Tilden ist demnach *i*-Camphersäure.

Die inactive Camphersäure von Marsh und Stockdale.

Es wurde nach der Vorschrift der genannten Autoren (l. c.) Pinenhydrochlorid (aus Rechts-Pinen) mit Kaliumacetat und Eisessig auf 250° erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasser übergetrieben und die von Campben durch Destillation getrennten, über 190° siedenden Fractionen, welche einen deutlichen Geruch nach Borneolacetat besassen, mit alkoholischem Kali verseift und das (flüssige) Borneol mit Salpetersäure oxydirt. Die somit erhaltene, allerdings nur in kleiner Menge entstehende Säure wurde weiter von harzartigen Körpern durch Sodalösung befreit und nach dem Ausfällen und Trocknen mit Acetylchlorid behandelt. Hierbei entstand ein Anhydrid, das mittels Soda von den harzigen, nicht anhydrisirten Säuren befreit, bei 221° schmolz. Die daraus dargestellte Säure hatte den Schmp. 202—203° und die Krystallform der *i*-Camphersäure.

Die Säure von Marsh und Stockdale ist demnach auch als *i*-Camphersäure erkannt worden.

Um die Beziehungen zwischen dem Drehungsvermögen der Camphersäuren, die einen einfachen Kohlenstoffring enthalten, und einigen ihrer Derivate, deren Moleküle doppelringig sind, zu studiren, habe ich dargestellt und mit einander verglichen: die beiden Camphersäureanhydride und ihre racemische Form, die beiden Bromanhydride und ihre racemische Form, die beiden Camphansäuren und ihre inactive Verbindung und die beiden Chloranhydride der Camphersäuren. Eigenthümlich erscheint, dass alle diese Derivate, die aus der *d*-Camphersäure stammen, linksdrehend sind, während diejenigen aus der *l*-Camphersäure rechtsdrehend sind. Ueber diese Verbindungen werde ich später ausführlich berichten.

Betreffs der Anhydride der *d*- und *l*-Camphersäure mag schon jetzt erwähnt werden, dass dieselben ein eigenartiges Beispiel optischer Activität darstellen, indem sie in Chloroformlösung bei circa 20° ganz inactiv sind, aber in Benzollösung bei derselben Temperatur eine deutliche Drehung aufweisen. Es bildet diese Thatsache eine interessante Bestätigung der von van't Hoff ausgesprochenen Ansicht, dass trotz des Vorhandenseins asymmetrischer Kohlenstoffatome in einem

Körper gleichwohl keine Drehung zu beobachten sei[1]). »Dann aber wird wohl«, setzt der Autor fort, »durch jegliche Aenderung der Temperatur oder des Lösungsmittels . . . . Drehvermögen erzeugt werden«. Dies ist nun der Fall mit den Anhydriden der beiden activen Säuren der Camphersäurereihe.

379. A. Töhl und F. Framm: Ueber das Sulfopiperidid und die durch Oxydation desselben entstehende Sulfo-δ-amidovaleriansäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Das Sulfurylchlorid[2]), welches nach den Untersuchungen von Behrend[3]) auf die secundären Aminbasen der Fettreihe unter Bildung von Sulfamidderivaten reagirt, wirkt auf das Piperidin in analoger Weise ein. Gemäss der Gleichung

$$4\,C_5H_{11}N + SO_2Cl_2 = SO_2(NC_5H_{10})_2 + 2\,C_5H_{11}N\,.\,HCl$$

erhielten wir das

Sulfopiperidid, $SO_2(NC_5H_{10})_2$,

indem wir in eine durch Kältemischung gekühlte Lösung von 20 g Piperidin in etwa dem zehnfachen Volumen wasserfreien Aethers eine Lösung von 6 g Sulfurylchlorid in viel Aether unter fortwährendem

[1]) van't Hoff-Meyerhoffer, Stereochemie S. 73.

[2]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Vorwurf des Hrn. Willgerodt zurückweisen, der sich darüber beklagt (diese Berichte **27**, 590), dass ich Jodidchloride erhalten habe bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe, also nach einer bis dahin unbekannten Reaction, die ich an einigen, gerade in meinem Besitz befindlichen jodirten Kohlenwasserstoffen prüfte, ohne über irgend ein Jodidchlorid indessen irgend welche näheren Angaben zu machen. Hr. Willgerodt schuldigt mich an, verschwiegen zu haben, dass das Sulfurylchlorid schon längst als Chlorirungsmittel für bestimmte organische und anorganische Körper verwandt worden ist, und giebt hierfür Literatur, allerdings sehr unvollständig an. Jeder kann nun in diesen Berichten **26**, 2940, also wenige Seiten vor der Notiz »über eine neue Bildungsweise der Jodidchloride« (S. 2949), in der ersten von mir über Sulfurylchlorid publicirten Mittheilung den Hinweis auf die bereits bekannte chlorirende Wirkung des Sulfurylchlorids nicht nur, sondern auch eine vollständigere Literatur-Zusammenstellung lesen, als Hr. Willgerodt sie giebt. Für ganz selbstverständig halte ich es, dass bei jeder folgenden kleinen Notiz, also auch heute, nicht die Literatur-Zusammenstellung wiederholt wird.

A. Töhl.

[3]) Diese Berichte **17**, Ref. 9 und Ann. d. Chem. **222**, 116—136.

Umrühren allmählich eintrugen. Nach wiederholten Versuchen können wir diese Mengenverhältnisse als die geeignetsten empfehlen. Bei Anwendung grösserer Mengen wird die etwa 50 pCt. der Theorie betragende Ausbeute erheblich verringert, indem leicht Erwärmung und Gelbfärbung der Lösung eintritt. Die nach beendeter Reaction erhaltene ätherische Lösung, welche das salzsaure Piperidin suspendirt enthält, wurde nach einigem Stehen mit Wasser durchgeschüttelt, die abgehobene ätherische Lösung mit Wasser versetzt und der Destillation im Wasserbade unterworfen. Es scheidet sich so das Sulfopiperidid zum Theil als bald erstarrendes Oel, zum Theil in blättrigen Krystallen aus der wässrigen Lösung ab. Durch Krystallisation aus wässrigem Alkohol gereinigt, bildet es grosse, glänzende, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 93°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, schwer in Wasser.

Durch Kochen mit wässriger Natronlauge ebenso wie mit conc. Salzsäure wird es nicht verändert, dagegen beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° in Schwefelsäure und Piperidin ohne Bildung von Nebenproducten gespalten.

Es ist ohne wesentliche Zersetzung für sich destillirbar. Der Siedepunkt ist 230° (*uncorr.*).

Analyse: Ber. Procente: C 51.72, H 8.62, N 12.07, S 13.79.
Gef. » » 51.36, » 9.03, » 12.07, » 13.56.

Tetrabromsulfopiperidid, $SO_2(NC_5H_8Br_2)_2$,

erhielten wir durch 6—8stündiges Erwärmen einer Eisessiglösung von Sulfopiperidid mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbad.

Die Bromirung erfolgt auch durch Brom bei Gegenwart von Wasser, jedoch wird die Ausbeute, da Nebenreactionen verlaufen, über welche wir demnächst berichten werden, beeinträchtigt. Zur Reinigung des Bromderivates wurde das aus der Eisessiglösung beim Erkalten ausgeschiedene Rohproduct mit Alkohol, in welchem es fast unlöslich ist, ausgekocht und aus Eisessig krystallisirt. Es bildet derbe, glasglänzende Krystalle, die bei 203 — 204° unter Zersetzung schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Es wird gespalten durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bei 140°. Das in der klaren Lösung neben der Schwefelsäure befindliche Spaltungsproduct haben wir bisher nicht isolirt. Höhere Temperatur sowie längeres Erhitzen bewirken die Bildung von kohligen Zersetzungsproducten.

Analyse: Ber. Procente: C 21.90, H 2.92, N 5.10, S 5.83, Br 58.39.
Gef. » » 21.95, » 3.10, » 5.42, » 5.63, » 58.21.

Die Einwirkung von Chlor auf das Sulfopiperidid

in Eisessiglösung führte nicht zu einer dem beschriebenen Bromderivat entsprechenden Chlorverbindung. Nach dem Einleiten von

Chlor im Ueberschuss liess sich aus der Lösung durch Wasser ein weisser pulveriger Körper ausfällen, der nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol in zarten, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 158° erhalten wurde. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, fast unlöslich in Petroläther.

Der Körper, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind, ergab bei der Analyse Werthe, die auf ein Tetrachlorsulfopiperidon, $SO_2[N.(CH_2)_2.(CHCl)_2.CO]_2$, schliessen lassen. Er ist zum Unterschied von Tetrabromsulfopiperidid in warmer Natronlauge löslich.

Analyse:

Ber. Procente: C 30.15, H 3.01, N 7.03, S 8.04, Cl 35.67.
Gef. » 31.62, » 4.86, » 7.10, » 7.53, 7.73, » 35.32, 35.40, 35.33.

Während von den Resultaten der Analyse Stickstoff, Schwefel, Chlor für die angegebene Formel stimmen, wurden bei wiederholten Analysen für Kohlenstoff und Wasserstoff zu hohe Resultate gefunden, wie auch bei der Verbrennung der unten beschriebenen schwefel- und stickstoffhaltigen Säure.

Das Sulfopiperidid wird durch wässrige Permanganatlösung zu der

Sulfo-δ-amidovaleriansäure, $SO_2[NH.(CH_2)_4.COOH]_2$.

oxydirt. In derselben Weise oxydirten Schotten das Benzoylpiperidin zu der Benzoyl-δ-amidovaleriansäure[1]) und Schlömann das Benzolsulfopiperidid, $C_6H_5SO_2.NC_5H_{10}$, zur Benzolsulfon-δ-amidovaleriansäure[2]), $C_6H_5SO_2.NC_5H_9O_2$.

Die von uns erhaltene Säure (Derivat des Sulfamids $SO_2(NH_2)_2$) ist der erste Repräsentant einer Klasse von Säuren, die eventuell durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Amidofettsäuren bezw. Derivate derselben erhalten werden könnten.

Für die Oxydation des Sulfopiperidids wurden 6 g mit etwa 3 L Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und mit einer wässrigen Lösung von 12 g Kaliumpermanganat unter häufigem Umschütteln allmählich versetzt. Das Eintragen des Permanganats nahm etwa 20 Stunden in Anspruch. Aus der von den Manganoxyden filtrirten klaren Lösung erhielten wir durch Eindampfen das leicht lösliche, an der Luft zerfliessende Kalisalz, aus dessen wässriger Lösung durch Salzsäure die freie Säure abgeschieden wurde. Die Ausbeute beträgt 60 pCt. der Theorie.

Die Säure wurde, aus Wasser umkrystallisirt, in Form von kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 165° erhalten.

[1]) Diese Berichte 17, 2545; 21, 2238.
[2]) Schlömann, Inaug.-Dissert. Rostock 1892; Diese Berichte 24, 3687.

Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Eine wässrige Lösung der Säure wurde titrirt mit $^1/_5$ norm. NaOH. Angew. 0.2110 g — Ber. 7.10 ccm — Verbraucht 7.05 ccm.

Analyse: Ber. Procente: C 40.54, H 6.75, N 9.45, S 10.81.
Gef. » » 41.98, » 7.15, » 9.52, » 10.35, 10.03, 10.44.

Aus der Säure wird durch Salzsäure bei 100° Schwefelsäure abgespalten, Wasser spaltet noch nicht bei 120°, hingegen bei 160° bei einstündigem Erhitzen vollständig. Aus der so erhaltenen wässrigen Lösung, welche die schwefelsaure δ-Amidovaleriansäure enthält, wurde nach Ausfällung der Schwefelsäure mit der berechneten Menge titrirten Barytwassers und Eindampfen des Filtrats die von Schotten beschriebene[1]) freie δ-Amidovaleriansäure erhalten.

Das Baryumsalz, $SO_2[NH.(CH_2)_4.COO]_2Ba + ^1/_2 H_2O$, ist sehr leicht in Wasser löslich und scheidet sich beim Eindampfen als pulvrige Masse vom Schmelzpunkt 246° ab.

Analyse des wasserfreien Salzes:
Ber. Procente: Ba 31.78.
Gef. » » 31.64.
Wasserbestimmung: Ber. für $^1/_2 H_2O$.
Procente: 2.04.
Gef. » 2.01.

Das Kupfersalz, $SO_2[NH.(CH_2)_4.COO]_2Cu + ^1/_2 H_2O$, welches sehr schwer löslich ist, wurde durch Fällung der Natriumsalz-Lösung mit der berechneten Menge Kupfersulfat erhalten als blaugrünes Pulver vom Schmelzpunkt 232°.

Analyse des wasserfreien Salzes:
Ber. Procente: Cu 17.71.
Gef. » » 17.77, 17.98.
Wasserbestimmung: Ber. für $^1/_2 H_2O$.
Procente: 2.45.
Gef. » 2.92.

Das Bleisalz, $SO_2[NH.(CH_2)_4.COO]_2Pb + ^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus Wasser in grossen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 198°.

Analyse des wasserfreien Salzes:
Ber. Procente: Pb 41.31.
Gef. » » 41.25.
Wasserbestimmung: Ber. für $^1/_2 H_2O$.
Procente: 1.76.
Gef. » 1.91, 1.95.

Der Methylester, $SO_2[NH.(CH_2)_4.CO.OCH_3]_2$, dargestellt durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in grossen, glänzenden Blättern. Schmelzpunkt 81—82°.

[1]) Diese Berichte 21, 2240.

Durch Natronlauge in der Kälte, durch kohlensaures Natron in der Wärme wird er verseift.

Analyse: Ber. Procente: N 8.61.
Gef. » » 8.83. 8.86.

Der Aethylester, $SO_2[NH.(CH_2)_4.CO.OC_2H_5]_2$, auf dieselbe Weise erhalten, zeigt analoges Verhalten. Er bildet grosse Blätter vom Schmelzpunkt 69°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.95.
Gef. » » 7.51.

Das Anhydrid (Sulfopiperidon), $SO_2[N.(CH_2)_4.CO]_2$, wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid. Aus Aether krystallisirt es in schönen, stark lichtbrechenden Prismen. Schmelzpunkt 141°.

Durch Kochen mit Natronlauge, nicht mit Wasser, wird es in die Säure übergeführt.

Analyse: Ber. Procente: N 10.80.
Gef. » » 11.22.

380. R. Stoermer und O. Burkert: Ueber das Piperidoacetal.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. Juli.)

Aldehyd- oder Ketonabkömmlinge des Piperidins, das am Stickstoff substituirt ist, sind bisher nicht bekannt gewesen. Nachdem durch die Untersuchungen von Fritsch[1]) das Monochloracetal und das Monochloraceton bequem und leicht rein zu erhaltende Körper geworden, lag es nahe, mittels dieser solche Derivate des Piperidins zu erhalten. Da nun das aus Chloracetal erhaltene Piperidoacetal auch als Abkömmling des Amidoaldehyds, über den kürzlich Mehreres veröffentlicht wurde, angesehen werden kann, halten wir es für zweckmässig, um uns ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern, kurz die bisherigen Resultate unserer Arbeit zu veröffentlichen.

Die Einwirkung des Monochloracetals auf Piperidin erfolgt in der Weise, dass zwei Moleküle des letzteren mit einem Molekül des ersteren solange auf dem Sandbade rückfliessend erhitzt werden, bis eine herausgenommene, vom ausgeschiedenen salzsauren Piperidin abfiltrirte Probe beim längeren Erwärmen kein weiteres salzsaures

[1]) Diese Berichte 26, 598 und Habilitationsschrift von P. Fritsch: »Ueber die Chlorirung von Alkohol, Aether und Aceton«. Marburg 1893.

Piperidin mehr abscheidet. Dann wird vom Krystallbrei abgesogen und mit Aether nachgespült und das Filtrat vom Aether befreit. Die Base siedet, zuletzt unter geringer Bräunung, unzersetzt bei 219—221° (uncorr.), ist aber durch wiederholtes Fractioniren nicht rein zu erhalten, vielmehr fielen die Stickstoffbestimmungen immer um mehrere Procent zu hoch aus. Nach vielen vergeblichen Bemühungen gelang es uns, ein reines Product vermittelst des Ferrocyanats zu erhalten. Die Base wird daraus durch Natriumhydroxyd in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und destillirt.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,C_5H_{10}.NH + CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 = C_5H_{10}N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 + C_5H_{11}N.HCl.$$

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{23}NO_2$.

Procente: C 65.67, H 11.44, N 6.97.
Gef. » » 65.66, » 11.49, » 7.30.

Das salzsaure Salz, das äusserst leicht zerfliesslich ist, wurde erhalten, indem wir trockenes Chlorwasserstoffgas unter guter Kühlung in die absolut ätherische Lösung der Base einleiteten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{23}NO_2.HCl$.

Procente: Cl 14.95.
Gef. » » 14.88.

Die Base liefert sehr gut krystallisirende Platin- und Golddoppelsalze. Das Platindoppelsalz, $[C_5H_{10}N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2HCl]_2PtCl_4$, bildet lange orangefarbene Nadeln, die bei 134° schmelzen, das Goldsalz, $C_5H_{10}N.CH_2CH(OC_2H_5)_2HCl.AuCl_3$, das leicht ölig ausfällt, feine hellgelbe Blättchen vom Schmp. 96°.

Analysen: Berechnet für das Platinsalz.

Procente: Pt 23.99, N 3.46.
Gef. » » 24.006, » 3.48.

Berechnet für das Goldsalz.

Procente: Au 36.44.
Gef. » » 36.45.

Die Base reducirt Silberlösung leicht in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst beim Erhitzen, aber nur schwach. Von Additionsproducten wurden bis jetzt dargestellt das Jodmethylat, des sich sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur bildet, das Jodäthylat und das Brompropylat. Die letzteren bilden sich in guter Ausbeute nur im geschlossenen Rohr und bilden tafelförmige Krystalle.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2.JCH_3$.

Procente: J 37.03.
Gef. » » 37.02.

Das Jodmethylat schmilzt bei 119°, das Jodäthylat bei 123°. Auch Allyljodid und Monochloraceton werden leicht addirt.

Mit der Isolirung des Piperidoaldehyds, der, wie es scheint, sich leicht aus dem Acetal durch wasserfreie Oxalsäure bildet, sind wir noch beschäftigt. Das Studium der Einwirkung von Chloraceton auf Piperidin möchten wir uns vorbehalten.

Rostock, Universitätslaboratorium.

381. Ludwig Wolff: Antwort an C. Stoehr.

Eingegangen am 10. Juli.

Von theoretischen Erwägungen geleitet hat Stoehr[1]) vor längerer Zeit einzelne meiner Angaben über Pyrazine und Piperazine in Zweifel gezogen, es aber unterlassen, seine Vermuthungen mit Hülfe des Experimentes auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Auf meine Entgegnung[2]), in der ich solches Vorgehen als unberechtigt zurückwies, liess Stoehr kürzlich eine lange, wenig sachgemässe Erwiderung[3]) folgen.

Ich halte es für überflüssig, hierauf speciell zu antworten.

Nur mit dem Pyrazin hat Stoehr neue Versuche angestellt, deren Resultate mit den von mir erhaltenen nicht übereinstimmen. Meine Antwort beschränkt sich auf eine einfache Zusammenstellung der diesbezüglichen Thatsachen.

Bald nach dem Erscheinen meiner vorläufigen Mittheilung, in der ich den Siedepunkt des Pyrazins bei 115° (730 mm Druck), den Schmelzpunkt bei 55° liegend angab[4]), erfolgte die Veröffentlichung von Stoehr's Versuchen über das Pyrazin, welches durch Destillation von Piperazin über Zinkstaub bereitet war. Stoehr beschreibt die Base als eine bei ca. 138—140° siedende Flüssigkeit, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, und hebt in einer durch meine Mittheilung veranlassten Nachschrift nochmals hervor, dass das Product nicht völlig rein sei, mithin noch nicht den richtigen Siedepunkt zeige. Trotzdem zog er den Schluss, der Siedepunkt des Pyrazins könne mit jenem des Pyridins nicht zusammenfallen.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 439; 48, 18.

[2]) Diese Berichte 26, 1923.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 49, 392.

[4]) Die Siedepunktsbestimmung wurde mit 5 g durch die Analyse als rein erkanntem Pyrazin (aus der Dicarbonsäure) ausgeführt; später habe ich den Versuch mit Pyrazin aus Acetalamin wiederholt und den gleichen Siedepunkt beobachtet. Zur Schmelzpunktbestimmung diente Material, das destillirt und dann aus wenig Wasser in Form von Prismen erhalten worden war.

In seiner letzten Abhandlung macht Stoehr über das Pyrazin [1]) Angaben, die von den soeben erwähnten erheblich abweichen; die Base siedete nun glatt bei 120° und erstarrte zu blättrigen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 47° gefunden wurde (durch eingesenktes Thermometer). Der Bemerkung, dass meine Angaben — Sdp. 115°; Schmp. 55° — zu berichtigen seien, fügt Stoehr den Satz bei: »Meine von theoretischen Gesichtspunkten aus erhobenen Bedenken an diesen Angaben Wolff's, mein Zweifel daran, dass der Siedepunkt des reinen Pyrazins mit jenem des Pyridins zusammenfalle, hat sich demnach vollkommen gerechtfertigt erwiesen, zutreffender, wie man sieht, als die experimentellen Beobachtungen Wolff's.«

Mittlerweile hatten Gabriel und Pinkus [2]) das Pyrazin synthetisch aus Amidoaldehyd dargestellt und den Sdp. 115—116°, den Schmp. 52—53° beobachtet. Da dieselben aber nur sehr kleine Mengen an Base — 2.2 g Quecksilberchloridverbindung — in Händen hatten, so habe ich Hrn. Prof. Gabriel um Wiederholung der Versuche gebeten.

Hr. Gabriel war so freundlich, nach seinem Verfahren nochmals reines Pyrazin (1.7 g) zu bereiten und mir die folgenden Angaben zur Verfügung zu stellen:

»Es siedete vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 115.5—116° bei 747 mm Druck (Faden ganz im Dampf); die Base erstarrte zu einer zähen, weissen Krystallmasse, welche bei 46° an den Wandungen des Schmelzröhrchens zu sintern beginnt, bei 52—53° völlig schmilzt. Beim Erkalten beginnt sie zwischen 51.5—51° wieder zu erstarren (nach Einwerfen eines Krystallstäubchens); die scharfen Ränder der neu entstandenen Krystalle verschwinden wieder zwischen 52—52.5°«.

Obgleich die Versuche von Gabriel mit wenig Material ausgeführt sind, so glaube ich doch aus ihnen eine Bestätigung meiner Angaben ableiten zu dürfen. Für mich ist diese Frage entschieden, denn ich kann mir nicht denken, dass die Differenz von 5° in den Siedepunktsangaben durch die verschieden grossen, zu den Versuchen verwendeten Substanzmengen bedingt sein soll, zumal das Pyrazin ohne jede Zersetzung siedet und ich zu der Bestimmung 5 g reine Base, also eine gewiss ausreichende Quantität, verwendet habe.

Jena, Juni 1894.

[1]) Es standen gegen 40 g der Base, aus der Dicarbonsäure dargestellt, zur Verfügung.

[2]) Diese Berichte 26, 2207.

382. O. Doebner: Ueber die Synthese der α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren, eine specifische Reaction auf Aldehyde.

[Zweite Mittheilung.]

(Unter Mitwirkung von Hrn. A. Felber bearbeitet.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. G. Schulz.)

In einer ersten kurzen Mittheilung[1]) habe ich hervorgehoben, dass die Bildung der α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren durch Erhitzen von Aldehyden, Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung entsprechend der Gleichung

$$RCHO + CH_3CO\,.\,COOH + C_{10}H_7\overset{3}{N}H_2 = H_{10}H_6{<}\begin{matrix}N:C\,.\,R\\ C:CH\\ COOH\end{matrix} + 2\,H_2O + H_2$$

eine specifische Reaction auf Aldehyde sei, welche zur Erkennung und Charakterisirung derselben, zu ihrer Unterscheidung von Ketonen und insbesondere zum Nachweis derselben in ätherischen Oelen sich zweckmässig verwenden lasse. Gleichzeitig wurden die Versuchsbedingungen für die Ausführung der Reaction dort genau angegeben. Zwei Vertreter dieser Gruppe von Säuren, nämlich die Säuren aus Benzaldehyd[2]) und Zimmtaldehyd[3]), wurden bereits früher ausführlich untersucht. Die nachfolgend mitgetheilten Versuche, welche unter Mitwirkung des Hrn. A. Felber[4]) ausgeführt wurden, verfolgten den Zweck, die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction für alle Aldehyde zu prüfen und — unter Verzicht auf eingehendere Bearbeitung dieser in ihren Eigenschaften durchaus analogen Säuren — die zur Charakteristik der wichtigsten Aldehyde dienenden physikalischen Eigenschaften derselben kurz zu präcisiren. Die Reaction tritt in der That bei allen Aldehyden ein mit alleiniger Ausnahme der Polyoxyaldehyde, speciell der Glucosen, wie dies unten näher erörtert wird.

1. Gesättigte Aldehyde der Methanreihe.

α-Methyl-β-naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}N:C\,.\,CH_3\\ C:CH\\ COOH\end{matrix}$,

wird durch dreistündiges Erhitzen von 2 Mol. Brenztraubensäure und 1 Mol. β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung erhalten. Das

---

[1]) Diese Berichte 27, 352.
[2]) Doebner und Kuntze, Ann. d. Chem. 240, 129.
[3]) Doebner und Peters, diese Berichte 23, 1238.
[4]) A. Felber, Inaug.-Dissert., Halle a. S. 1893.

eine Molekül Brenztraubensäure spaltet sich hierbei in Acetaldehyd und Kohlensäure und kann daher auch durch 1 Mol. Acetaldehyd ersetzt werden. Dieselbe Säure bildet sich auch, wenn die genannten Agentien in kalter, ätherischer Lösung zusammentreffen und scheidet sich nach etwa 24 stündiger Einwirkung fast völlig rein aus.

Aus 20 g Brenztraubensäure und 14 g β-Naphtylamin wurden etwa 7 g reiner Säure gewonnen. Die Säure bildet farblose, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 310°, unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, schwer löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aether, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Diese und die analogen Säuren werden am besten aus einer Mischung von Alkohol und Wasser (etwa gleiche Theile) umkrystallisirt. Ferner krystallisiren sie als Chlorhydrate sehr gut aus einer Mischung von Alkohol und concentrirter Salzsäure.

Analyse der α-Methyl-β-naphtocinchoninsäure: Ber. für $C_{15}H_{11}NO_2$.

Procente: C 75.95, H 4.64, N 5.91.

Gef. » » 75.88, » 4.80, » 6.07.

Das Kalium- und Ammoniumsalz, sowie das Baryum- und Calciumsalz krystallisiren aus wenig heissem Wasser in langen, farblosen Nadeln.

Analyse des bei 100° getrockneten Calciumsalzes: Ber. für $(C_{15}H_{10}NO_2)_2Ca$.

Procente: CaO 10.93.

Gef. » » 10.91.

Durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt für sich oder besser mit Aetzkalk wird sie in Kohlensäure und β-Naphtochinaldin, $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\cdots C.CH_3\\ CH:CH\end{matrix}$ (Schmelzpunkt 82°)[1]), gespalten.

Die α-Aethyl-β-naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6<\begin{matrix}N:C.C_2H_5\\ C:CH\\ COOH\end{matrix}$,

durch 3stündiges Erhitzen von je 1 Mol. Propylaldehyd, Brenztraubensäure und β-Naphtylamin erhalten, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 283°.

Aus einer Mischung von Alkohol und concentrirter Salzsäure krystallisirt ihr Chlorhydrat in grossen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Analyse der Säure: Ber. für $2H_2O$.

Procente: H_2O 12.54.

Gef. » » 12.30.

Ber. für $C_{16}H_{13}NO_2$.

Procente: C 76.49, H 5.17.

Gef. » » 76.52, » 5.37.

[1]) Doebner und v. Miller, diese Berichte 17, 1711.

Die Säure spaltet sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt glatt in Kohlensäure und α-Aethyl-β-naphtochinolin, $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\cdots C.C_2H_5\\CH:CH.\end{matrix}$

Letztere Base wird in zollangen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 63° erhalten durch Vermischen ihrer kalten alkoholischen Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung.

Die α-Isopropyl-β-naphtocinchoninsäure,

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}N:C.CH(CH_3)_2\\C:CH\\COOH\end{matrix},$$

entsteht in guter Ausbeute nach dem beschriebenen Verfahren aus Isobutylaldehyd. 10 g des Aldehyds lieferten 18 g der Säure. Dieselbe krystallisirt in fleischgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 266°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO_2$.

Procente: C 76.98, H 5.66, N 5.28.
Gef. » » 76.23, » 6.18, » 5.20.

α-Isopropyl-β-naphtochinolin, durch Erhitzen der Säure mit Aetzkalk erhalten, krystallisirt aus Spiritus oder Petroläther in Blättchen vom Schmelzpunkt 77°.

Analyse des in grüngelben Nadeln krystallisirenden Goldsalzes der Base: Ber. für $C_{16}H_{15}N, ClH + AuCl_3$.

Procente: 1 H_2O 3.05, Au 35.00.
Gef. » » 3.23, » 35.30.

Die α-Isobutyl-β-naphtocinchoninsäure,

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}N:C.C_4H_9\\C:CH\\COOH\end{matrix},$$

aus Isovaleraldehyd gewonnen, krystallisirt aus Essigäther in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 251°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{17}NO_2$.

Procente: C 77.42, H 6.09.
Gef. » » 77.14, » 6.09.

Das aus ihr abgespaltenene α-Isobutyl-β-naphtochinolin, lange Nadeln, schmilzt bei 55°.

α-Hexyl-β-naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6<\begin{matrix}N:CC_6H_{13}\\C:CH\\COOH\end{matrix}$, aus Oenanthol, kleine, fleischfarbene Krystalle vom Schmelzpunkt 291°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{21}NO_2$.

Procente: C 78.17, H 6.84.
Gef. » » 77.99, » 7.10.

Das α-Hexyl-β-naphtochinolin scheidet sich aus alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 83° aus.

2. *Ungesättigte Aldehyde.*

Von der Gruppe der ungesättigten Aldehyde wurden Crotonaldehyd, Tiglinaldehyd, Citronellal und Citral in die β-Naphtocinchoninsäuren übergeführt.

α-Allyl-β-naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N:C.C_3H_5 \\ C:CH \\ \dot{C}OOH \end{matrix}$.

Crotonaldehyd reagirt auf β-Naphtylamin und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung verhältnissmässig träge; es entstehen neben geringen Mengen der Naphtocinchoninsäure indifferente neutrale Producte, von welchen die Säure durch Ausziehen mit Ammoniak getrennt werden muss; aus der filtrirten, ammoniakalischen Lösung wird durch Neutralisiren mit Essigsäure die α-Allyl-β-naphtocinchoninsäure abgeschieden, welche aus viel Weingeist in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 289° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO_2$.

Procente: C 77.56, H 4.94.

Gef. » » 77.48, » 5.20.

Das durch trockne Destillation der Säure gewonnene α-Allyl-β-naphtochinolin krystallisirt aus Weingeist in Nadeln vom Schmelzpunkt 78°.

α-Crotonyl-β-naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N:C.C_4H_7 \\ C:CH \\ \dot{C}OOH \end{matrix}$.

Weit glatter als Crotonaldehyd reagirt der diesem homologe Tiglinaldehyd, $\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ \dot{C}H=\dot{C}H.CHO \end{matrix}$, auf β-Naphtylamin und Brenztraubensäure in erhitzter alkoholischer Lösung. In einer Ausbeute von etwa 100 pCt. des Tiglinaldehyds wird die α-Crotonyl-β-naphtocinchoninsäure erhalten, welche durch Behandlung mit Aether von syrupösen Nebenproducten befreit und durch Krystallisiren aus 96procentigem Weingeist rein erhalten wird. Dieselbe bildet feine, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 226°. Sie enthält ein Molekül Krystallwasser, welches sie bei 120° abgiebt.

Analyse: Ber. Procente: $1H_2O$ 6.10.

Gef. » » 6.22.

Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2$.

Procente: C 77.97, H 5.42, N 5.06.

Gef. » » 78.12, » 6.63, » 5.07.

Das Silbersalz bildet ein weisses, schwer lösliches Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}NO_2Ag$.

Procente: Ag 28.12.

Gef. » » 28.53.

Das Chlorhydrat stellt gelbe, concentrisch gruppirte Nadeln dar.

Das durch Destillation der Säure erhaltene α-Crotonyl-β-naphtochinolin bildet ein dickes braunes Oel, dessen Platinsalz aus heissem Wasser in gelben Blättchen krystallisirt. Das Salz verliert bei 120° 3 Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente: $3H_2O$ 5.82.

Gef. » » 6.04.

Ber. für $(C_{17}H_{15}NO_2, HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 22.22.

Gef. » » 22.77.

Der zu diesen Versuchen erforderliche Tiglinaldehyd (Sdp. 118°) wurde nach dem Verfahren von Lieben und Zeisel aus Propylaldehyd und Acetaldehyd durch Condensation mit einer 27procentigen Natriumacetatlösung dargestellt. Andererseits wurde aus einem durch trockne Destillation des Guajakharzes gewonnenen, noch unreinen Tiglinaldehyd dieselbe Naphtocinchoninsäure erhalten und damit die von Herzig[1]) bereits nachgewiesene Identität des bei der Destillation des Guajakharzes neben Guajacol auftretenden, früher als Guajacen oder Guajol bezeichneten Körpers mit dem synthetisch dargestellten Tiglinaldehyd bestätigt.

Citronellal-β-naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N:C.C_9H_{17} \\ C:CH \\ COOH \end{matrix}$,

aus Citronellaöl.

Bereits in der ersten Mittheilung wurde darauf hingewiesen, dass die Synthese der β-Naphtocinchoninsäuren ein sehr brauchbares Mittel zum Nachweis von Aldehyden in ätherischen Oelen sei. In dem von Andropogon nardus herstammenden Citronellaöl findet sich nach den Beobachtungen von Dodge[2]) das Citronellal, ein zur Reihe des Crotonaldehyds gehöriger ungesättigter Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, welcher von Kremers[3]) auch im Oel von Eucalyptus maculata var. citriodora, sowie von Semmler[4]) im »deutschen Melissenöl« (von Melissa officinalis) aufgefunden wurde.

Es gelingt ohne Schwierigkeit, diesen Aldehyd in Form seiner β-Naphtocinchoninsäure in diesen ätherischen Oelen, in welchen er

[1]) Herzig, Monatshefte f. Chem. 1882, 120.

[2]) Dodge, Amer. Chem. Journ. 11, 456; diese Berichte 23, Ref. 175.

[3]) E. Kremers, Amer. Chem. Journ. 14, 203; diese Berichte 25, Ref. 644.

[4]) Semmler, diese Berichte 24, 208.

mit Terpenen und anderen Bestandtheilen gemischt ist, nachzuweisen. Zu meinen Versuchen diente ein von Schimmel & Co. in Leipzig bezogenes Citronellaöl, welches zwischen 180° und 240° siedete. Zunächst wurde zum Vergleich die Säure aus reinem Citronellal (Sdp. 202—207°) — ebenfalls von Schimmel & Co. bezogen — dargestellt und hierauf direct das Oel der Reaction unterworfen.

Um die Bildung der α-Methyl-β-naphtocinchoninsäure zu vermeiden, wurde — da der Gehalt jener Fraction an Citronellal nicht bekannt war — ein erheblicher Ueberschuss des Oels angewandt. 100 g des Citronellaöls (Fraction 180—240°) wurden mit 12 g Brenztraubensäure und 20 g β-Naphtylamin in absolutem Alkohol gelöst und 3 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt. Aus der erkalteten Mischung hatte sich reichlich die Citronellal-β-naphtocinchoninsäure krystallinisch ausgeschieden. Die Säure wurde mit Aether ausgewaschen, sodann aus einer heissen Mischung von Alkohol und conc. Salzsäure umkrystallisirt. Aus dem grüngelbe, lange Nadeln bildenden Chlorhydrat wurde die Säure durch Lösen desselben in Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure als käsiger, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag abgeschieden und aus verdünntem Alkohol nochmals umkrystallisirt. Die Menge der so gewonnenen Säure betrug 9.5 g.

Die Säure bildet farblose Nadeln vom Schmp. 225°.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure: ber. für $C_{23}H_{25}NO_2$

Procente:	C	79.54	H	7.20,
Gef.	»	78.95	»	7.21.

Das Silbersalz der Säure stellt ein weisses, schwer lösliches Pulver dar.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{24}NO_2Ag$.

Procente:	Ag	23.78.	
Gef.	»	»	24.42.

Durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt entsteht unter Kohlensäureabspaltung das Citronellal-β-naphtochinolin, eine aus verdünntem Alkohol oder Petroleumäther in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 53° krystallisirende Base.

Das Platinsalz der Base bildet gelbe Blättchen.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{25}N, HCl)_2PtCl_4$.

Procente:	Pt	19.13.	
Gef.	»	»	19.33.

Ebenso wie im Citronellaöl wird sich mittels des soeben beschriebenen Verfahrens der Citronellaldehyd auch in den anderen in Betracht kommenden ätherischen Oelen mit Leichtigkeit nachweisen lassen.

Citral-β-Naphtocinchoninsäure $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N : C . C_9H_{16} \\ C : CH \\ COOH \end{matrix}$

Der dem Citronellaldehyd nach Zusammensetzung und Vorkommen sehr nahe stehende Aldehyd Citral oder Geranial, $C_{10}H_{16}O$, lässt sich in Form seiner β-Naphtocinchoninsäure ebenfalls leicht erkennen. Das Citral ist seither im Apfelsinenschalenöl, Citronenöl und Lemongrasöl aufgefunden und aus dem im indischen Geraniumöl enthaltenen zugehörigen Alkohol, dem Geraniol, von Semmler[1]) durch Oxydation erhalten worden. Das zu dem Versuche verwandte Citral aus Citronenöl war von Schimmel & Co. bezogen und zeigte genau den Sdp. 225°.

20 g Citral, 12 g Brenztraubensäure und 20 g β-Naphtylamin, in alkoholischer Lösung drei Stunden erhitzt, ergaben 14 g der Citral-β-naphtocinchoninsäure. Letztere krystallisirt aus heissem Spiritus in citrongelben Blättern vom Schmp. 197° und enthält $^1/_2$ Molekül Wasser fester gebunden, welches selbst bei 150° noch nicht entweicht.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{23}NO_2 + {}^1/_2H_2O$.

Procente: C 77.96, H 6.78.

Gef. » » 77.53, 77.73, » 6.62, 6.67.

Das salzsaure Salz der Säure krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Nadeln.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für $C_{23}H_{22}NO_2Ag$.

Procente: Ag 23.89.

Gef. » » 24.48.

Die durch Erhitzen der Säure gewonnene Base bildet ein braunes Oel, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Nachweis des Citronellals neben Citral im Citronenöl.

Um die Ausbeute an Citral-β-naphtocinchoninsäure aus Citronenöl zu ermitteln und festzustellen, ob die Reaction überhaupt zu quantitativen Bestimmungen von Aldehyden in ätherischen Oelen brauchbar ist, wurde das von Schimmel & Co. unter der Bezeichnung Oleum Citri Ia Pharm. G. III in den Handel gebrachte Präparat der Reaction unterworfen. Dies Oel hatte den Sdp. 187—200°, konnte demnach nur verhältnissmässig wenig Citral (Sdp. 225°) enthalten, musste vielmehr der Hauptsache nach aus Terpenen bestehen.

120 g des Ol. Citri wurden mit 12 g Brenztraubensäure und 20 g β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung drei Stunden digerirt. In der erkalteten Flüssigkeit schied sich der grösste Theil der β-Naphtocinchoninsäure aus, einen kleinen Theil lieferte noch die

[1]) Diese Berichte 23, 1098; 24, 202.

etwas eingeengte Lösung. Es wurden 11 g der rohen Säure gewonnen. Schon durch den Schmp. (etwa 190 bis 230°) erwies sich letztere als ein Gemenge verschiedener Körper und liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in der That leicht in zwei Säuren zerlegen, nämlich in eine etwa 1/4 der Gesammtmenge bildende schwer lösliche Säure vom Schmp. 197°, welche sich als identisch mit Citral-β-naphtocinchoninsäure erwies und in eine leichter lösliche Säure (etwa 3/4) vom Schmp. 225°, die als Citronellal-β-naphtocinchoninsäure sich durch Eigenschaften und Analyse ergab.

Letztere Säure verlor bei 150° 1 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{25}NO_2 + H_2O$.

Procente: H_2O 4.93, C 75.48, H 6.85.

Gef. » » 4.89, » 75.20, » 6.06.

Durch diese Resultate ist das Vorkommen des Citronellaldehyds im Oleum Citri, und zwar in nicht unerheblicher Menge erwiesen. Eine genauere quantitative Bestimmung eines Aldehyds in einem ätherischen Oel dürfte sich mittels der Naphtocinchoninsäurereaction nicht realisiren lassen, da dieselbe nicht in theoretischer Ausbeute verläuft und ein Ueberschuss von Brenztraubensäure und β-Naphtylamin im Verhältniss zur Menge des Aldehyds die Bildung der α-Methyl-β-Naphtocinchoninsäure veranlasst, welche sich den betreffenden β-Naphtocinchoninsäuren beimischt. Immerhin dürften sich aber annähernd brauchbare Anhaltspunkte über den Aldehydgehalt in ätherischen Oelen durch vorherige Feststellung der Ausbeute an der betreffenden Alkylnaphtocinchoninsäure aus dem reinen Aldehyd und nachherige vergleichende Bestimmungen der Ausbeuten aus bestimmten Mengen des zu untersuchenden Oeles erzielen lassen.

3. Oxyaldehyde.

In der ersten Mittheilung wurde bereits erwähnt, dass die als Aldehyde aufgefassten Zuckerarten, wie Dextrose, Galactose nicht die entsprechenden β-Naphtocinchoninsäuren lieferten. Diese Beobachtung war geeignet, Zweifel an der Aldehydnatur der Zuckerarten zu erwecken, sofern die Reaction als eine ohne Einschränkung für alle Aldehyde gültige erwiesen werden konnte. Andererseits aber konnte möglicherweise die eigenartige Structur der Zuckerarten, speciell die Anhäufung von Hydroxylgruppen dem Zustandekommen der Reaction hinderlich sein. Um diese Fragen experimentell zu entscheiden, habe ich einige Oxyaldehyde, welche den Zuckerarten nahe stehen, der Reaction unterworfen, nämlich Aldol, $CH_3CHOHCH_2CHO$, und Glycerose, $CH_2OHCHOHCHO$. Es zeigte sich, dass das Aldol, bei welchem die Hydroxylgruppe nicht an einem der Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoffatom sich befindet, ganz normal die entsprechende β-Naphtocinchoninsäure liefert, dass dagegen Glycerose, welche in der α-

und β-Stellung je ein Hydroxyl enthält, die Reaction nicht eingeht, vielmehr wurde blos α-Methyl-β-naphtocinchoninsäure erhalten. Dies Resultat macht es wahrscheinlich, dass die Gegenwart mehrerer Hydroxylgruppen, insbesondere einer solchen in der α-Stellung, die Reaction erschwert oder überhaupt verhindert, sodass also das Versagen der Reaction bei den Zuckerarten nicht als ein Argument gegen die Aldehydnatur derselben angesehen werden kann. Die im Uebrigen bei allen Aldehyden anwendbare Reaction ist demnach als allgemeine Reaction auf Aldehyde nur mit der angedeuteten Einschränkung gültig.

Die α-Oxypropyl-β-naphtocinchoninsäure,

$$C_{10}H_6\begin{cases}N:C\,.\,CH_3\,.\,CHOH\,.\,CH_3\\ C:CH\\ COOH\end{cases},$$

aus Aldol auf beschriebene Weise dargestellt, krystallisirt aus Weingeist in farblosen Nadeln vom Schmp. 234°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO_3$.

Procente: C 72.60, H 5.34.

Gef. » » 73.15, » 5.65.

Die durch Erhitzen der Säure neben Kohlensäure sich bildende Base (α-Oxypropyl-β-Naphtochinolin) stellt ein gelbbraunes Oel dar.

α-Furfuryl-β-naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6\begin{cases}N:C\,.\,C_4H_3O\\ C:CH\\ COOH\end{cases}$,

aus Furfurol in guter Ausbeute erhalten, krystallisirt aus Spiritus in grossen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 275°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{11}NO_3$.

Procente: C 74.74, H 3.80.

Gef. » » 74.47, 74.72, » 4.10, 3.90.

Das Chlorhydrat bildet braungelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{11}NO_3$, HCl.

Procente: Cl 10.96.

Gef. » » 11.51.

α-Furfuryl-β-naphtochinolin bildet sich glatt beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt und krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 94°.

4. *Aromatische Aldehyde.*

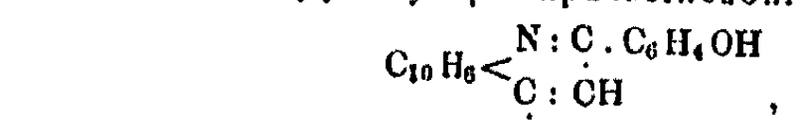
Aus der Gruppe der Aldehyde der aromatischen Reihe ist die α-Phenyl-β-Naphtocinchoninsäure aus Benzaldehyd[1]) (Schmp. 296°) und die α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure aus Zimmtaldehyd[2]) (Schmp. 305°) bereits bekannt. Nachstehend sind

[1]) Doebner u. Kuntze, Ann. d. Chem. 249, 129.

[2]) Doebner u. Peters, Diese Berichte 23, 1238.

die β-Naphtocinchoninsäuren aus einigen anderen aromatischen Aldehyden, namentlich solchen, welche im Pflanzenkörper auftreten, beschrieben.

o-Oxyphenyl-β-naphtocinchoninsäure,



aus Salicylaldehyd.

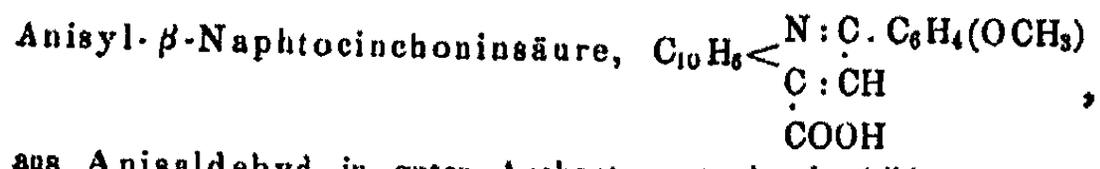
Die Reaction verläuft in heisser alkoholischer Lösung nahezu quantitativ, während in ätherischer Lösung indifferente Nebenproducte entstehen. 10 g Salicylaldehyd, 10 g Brenztraubensäure und 14 g β-Naphtylamin lieferten nach 3 stündigem Erhitzen in alkoholischer Lösung 22 g der Säure, welche sich sofort rein in grossen farblosen Krystallen abscheidet. Schmp. 226°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{13}NO_3$.

Procente: C 76.18, H 4.12.
Gef. » » 75.92, 75.87, » 4.92, 4.29.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in langen, citrongelben Nadeln.

Die durch Erhitzen der Säure unter Abspaltung von Kohlensäure entstehende Base krystallisirt aus Spiritus in zolllangen, farblosen Nadeln vom Schmp. 217°.

Anisyl-β-Naphtocinchoninsäure, 

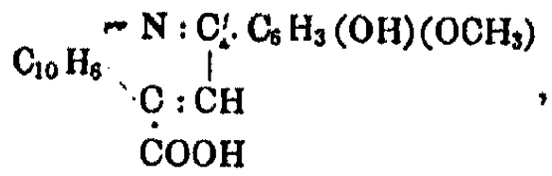
aus Anisaldehyd in guter Ausbeute entstehend, bildet farblose prismatische Krystalle, in Alkohol schwer löslich, bei 283° schmelzend.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{15}NO_3$.

Procente: C 76.59, H 4.56.
Gef. » » 76.48, » 4.74.

Die durch Erhitzen der Säure entstehende Base bildet concentrisch gruppirte, farblose Nadeln von Schmelzpunkt 184°.

Vanillyl-β-Naphtocinchoninsäure,



aus Vanillin erhalten, bildet citronengelbe, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 288°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{15}NO_4$.

Procente: C 73.04, H 4.05, N 4.06.
Gef. » » 73.13, » 4.23, » 4.26.

Das Chlorhydrat der Säure bildet orangegelbe Nadeln. Eine krystallinische Base konnte aus der Säure nicht erhalten werden, da letztere bei höherer Temperatur sich tiefer zersetzt.

Piperonyl-β-Naphtocinchoninsäure,

$$C_{10}H_6\begin{cases}N:C\,.\,C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2\\ C:CH\\ COOH\end{cases},$$

aus Piperonal gewonnen, bildet gelbe, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 292°.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{13}NO_4$.

Procente: C 73.47, H 3.78.

Gef. » » 73.28, » 4.30.

Die durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt gewonnene Chinolinbase stellt concentrisch gruppirte Nadeln dar, die bei 178° schmelzen.

Cumyl-β-Naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6\begin{cases}N:C\,.\,C_6H_4\,.\,C_3H_7\\ C:CH\\ COOH\end{cases}$,

aus Cuminol bildet citronengelbe, in Alkohol ziemlich lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 255°. Das Chlorhydrat krystallisirt aus alkoholischer Salzsäure in langen, schwefelgelben, seideglänzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{19}NO_2$.

Procente: C 80.93, H 5.54.

Gef. » » 80.47, » 5.50.

Durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt wird die entsprechende Chinolinbase gewonnen, welche aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 150° krystallisirt.

Analyse des Platinsalzes: Ber. für $(C_{23}H_{19}N,HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 29.06.

Gef. » » 29.29.

Hrn. Dr. O. Kaltwasser und Hrn. P. Sauer bin ich für thatkräftige Unterstützung bei der Ausführung vorstehender Versuche zu bestem Danke verpflichtet.

383. Emil Fischer und Hans Thierfelder: Verhalten der verschiedenen Zucker gegen reine Hefen.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die älteren Versuche über die Vergährbarkeit der verschiedenen Zucker sind sämmtlich mit der gewöhnlichen Hefe der Bierbrauer ausgeführt. Eine Zusammenstellung der hierbei gewonnenen Resultate findet sich in der Abhandlung von Stone und Tollens in Liebig's Ann. 249, 257. Nach ihrer eigenen Beobachtung ist ausser Traubenzucker und Fruchtzucker die Galactose noch völlig, die Arabinose dagegen gar nicht vergährbar; auch Sorbose soll von gewöhnlicher Bierhefe, allerdings langsam und unvollständig, vergohren werden. Durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Hansen wissen wir jetzt, dass die in der Industrie früher benutzten Hefen sämmtlich Gemenge waren, welche durch rationelle Züchtung in eine grössere Anzahl scharf definirter Arten geschieden werden können. Das Verhalten einer Anzahl rein gezüchteter Hefen gegen Traubenzucker, Rohrzucker, Maltose und Milchzucker ist von Hansen selbst geprüft worden. Nach seinen Beobachtungen, welche in der Monographie von A. Jörgensen, die Mikroorganismen der Gährungsindustrie, S. 131 zusammengestellt sind, hat man es bei den Saccharomyceten mit 3 verschiedenen Klassen zu thun, von welchen die erste und zahlreichste ausser dem Traubenzucker auch Rohrzucker und Maltose vergährt; dahin gehören die Arten Saccharomyces cerevisiae I, S. Pastorianus I, II, III, S. ellipsoideus I, II. Die zweite Klasse umfasst die Arten, welche Trauben- und Rohrzucker, aber nicht die Maltose vergähren (S. Marxianus, S. Ludvigii, S. exiguus). Die dritte Klasse wird nur von einer einzigen Species (S. membranaefaciens) repräsentirt, welche auffallenderweise überhaupt keine alkoholische Gährung verursacht. Milchzucker wird von keinem der erwähnten Saccharomyceten verändert. Von sonstigen Erfahrungen auf diesem Gebiete ist hervorzuheben, dass S. apiculatus Traubenzucker, *d*-Mannose und *d*-Fructose (Cremer[1]), aber nicht Galactose (F. Voit[2])) und ebenso wenig Rohrzucker, Milchzucker und Maltose (Hansen, Amthor[3])) vergährt. Endlich wurden von Duclaux[4]), Adametz[5]), Grotenfelt[6]), Beyerinck[7]),

[1]) Zeitschr. f. Biol. 29, 525. [2]) Zeitschr. f. Biol. 29, 149.
[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, 563.
[4]) Annal. Instit. Pasteur 1, 573.
[5]) Centralbl. f. Bact. u. Parask. 5, 116.
[6]) Fortschr. der Mediz. 1889, 121.
[7]) Centralbl. f. Bact. u. Parask. 6, 44.

Kayser[1]) noch einige Hefen beschrieben, welche den Milchzucker vergähren.

Alle zuvor erwähnten Angaben beschränken sich auf die natürlichen Zucker. Ueber das Verhalten der übrigen synthetisch gewonnenen Producte liegen bisher nur Beobachtungen vor, welche mit Benutzung gewöhnlicher Bierhefe angestellt wurden[2]). Dieselbe lässt unverändert die optischen Antipoden des Traubenzuckers, Fruchtzuckers, der Mannose, der Galactose, sowie die beiden optisch isomeren Gulosen; sie verändert ebenso wenig die verschiedenen Heptosen und Octosen, dagegen vergährt sie die Mannononose[3]) und Glycerose, während die nahe verwandte Gluconononose[4]) wieder nicht gährungsfähig ist.

Wie die Zusammenstellung zeigt, ist das Beobachtungsmaterial bei Weitem am grössten bei den Hexosen und führt hier zu dem Schluss, dass die Gährfähigkeit in naher Beziehung zum geometrischen Bau des Moleküls steht, mithin geradezu als eine stereochemische Frage bezeichnet werden darf.

Von diesem Gesichtspunkt aus schien es uns erwünscht, die früheren Versuche mit rein gezüchteten Hefen zu wiederholen und noch auf einige andere Zucker auszudehnen.

Wir benutzten dafür 12 verschiedene Hefen. Die 8 Arten S. cerevisiae I, S. Pastorianus I, II, III, S. ellipsoideus I, II, S. Marxianus, S. membranaefaciens wurden uns von Hrn. E. Chr. Hansen in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt. 2 weitere verdanken wir dem Vorstande der Versuchs- und Lehrbrauerei in Berlin. Die eine als »Brauereihefe«[5]), die andere als »Brennereihefe«[6]) bezeichnet, sind beide von P. Lindner isolirt worden. Eine 11te, energisch wirkende Art wurde uns als S. productivus von Hrn. Beyerinck in Delft gütigst überlassen; endlich haben wir eine morphologisch noch nicht scharf definirte Species geprüft, welche Milchzucker leicht vergährt und deshalb im Folgenden als Milchzuckerhefe bezeichnet wird.

Da die Bereitung der künstlichen Zucker zum Theil recht mühsam ist und die Versuche vielfach variirt werden mussten, so

---

[1]) Annal. Instit. Pasteur 1891, 395.

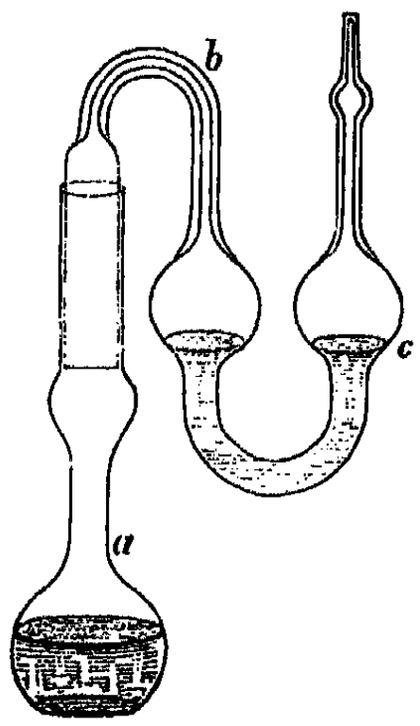
[2]) E. Fischer, diese Berichte 23, 375, 389, 2620, 2230, 2234; 24, 533, 527; 25, 1259.

[3]) E. Fischer, diese Berichte 23, 2238.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 270, 106.

[5]) Sie ist in der Literatur als Hefe No. 19 oder als Hefe Frohberg beschrieben, vergl. Irmisch, Wochenschrift f. Brauerei 1891, No. 39—46, P. Lindner, ebenda 1893, 692; 1894, 381.

[6]) Sie ist in der Literatur als Hefe No. 128, Rasse 2 bekannt; vergl. Zeitschr. f. Spiritusindustr. 1892. 304.



Natürliche Grösse

haben wir zur Ersparung von Material ein kleines Gährgefäss von beistehender Form benutzt. Das Kölbchen a, welches einen Inhalt von ca. 1 ccm hat, wurde mit Wattebausch verschlossen, sterilisirt und darauf zu 2 Drittel mit einem Gemisch gefüllt, welches aus gleichen Volumina 20procentiger, wässriger Zuckerlösung und Hefedecoct bestand. Das letztere war aus gut gewaschener und scharf abgepresster, reiner Hefe durch Kochen mit der vierfachen Menge Wasser und wiederholtes Filtriren gewonnen und mit einer kleinen Menge Citronensäure versetzt. Zu der sorgfältig sterilisirten Flüssigkeit wurde dann mit Hülfe eines mit Oese versehenen Platindrahtes von der auf Bierwürzegelatine rein cultivirten Hefeart ungefähr 0.013 g unter den üblichen Cautelen zugesetzt und das Gährkölbchen durch Aufsetzen des ebenfalls sterilisirten und bis zur Marke c mit Barytwasser gefüllten Ableitungsrohres b geschlossen. Da der Aufsatz in den Hals des Gährgefässes eingeschliffen war, so konnte durch Einreiben mit etwas Vaselin und Aufgiessen von Paraffin leicht ein luftdichter Verschluss erzielt werden. Die so beschickten Apparate blieben dann 3—10 Tage im Brutschrank bei einer Temperatur von 24—28° stehen.

In allen Fällen, auch wenn der Zucker nicht gährbar ist, beobachtet man bei dieser Versuchsanordnung die Entwicklung einer kleinen Menge von Kohlensäure, welche die Oberfläche des absperrenden Barytwassers mit einer dünnen Schicht von Carbonat überzieht. Da diese Erscheinung sogar dann eintritt, wenn kein Zucker in der Flüssigkeit enthalten ist, so wird sie offenbar von der geringen Menge von Kohlenhydrat veranlasst, welches in der Hefe selbst und in dem aus ihr bereiteten Decoct vorhanden ist. Ganz anders gestaltet sich der Vorgang, wenn das Material leicht gährbar ist. Das vorgelegte Barytwasser wird nicht allein sehr stark getrübt, sondern auch völlig durch den Ueberschuss der Kohlensäure neutralisirt und schliesslich verschwindet der Zucker ganz. In der Mitte stehen diejenigen Fälle, wo das Material erst in gährungsfähigen Zucker verwandelt werden muss, wie bei den später erwähnten Beispielen von Glucosiden, und wo infolgedessen die Gährung langsam erfolgt und mit einer beschränkten Menge von Hefe wahrscheinlich nicht zu Ende geführt werden kann. Indessen ist auch hier die Menge der entwickelten Kohlensäure immer so gross, dass man über den wirklichen Eintritt der Gährung nicht im Zweifel sein kann.

Tabelle[1]).

	d-Mannose	*d*-Fructose	*d*-Galactose	*d*-Talose	*l*-Mannose	*l*-Gulose	Sorbose	*l*-Arabinose	Rhamnose	*α*-Glucoheptose	*α*-Glucooctose	Rohrzucker	Maltose	Milchzucker	Methyl-glucosid[2])	Aethyl-glucosid[2])	Glucose-resorcin	Glucose-pyrogallol	Glucoseäthyl-mercaptal
S. Pastorianus I . . .	†††	†††	†††	—	—	—	—	—	—	—	—	†††	†††	—	†	†	—	—	—
S. Pastorianus II . . .	†††	†††	††[3])	—	—		—	—	—	—	—	†††	†††	—					
S. Pastorianus III . . .	†††	†††	†††	—	—		—	—	—	—	—	†††	†††	—					
S. cerevisiae I	†††	†††	†††	—	—		—	—	—	—	—	†††	†††	—					
S. ellipsoideus I . . .	†††	†††	††	—	—		—	—	—	—	—	†††	†††	—					
S. ellipsoideus II . . .	†††	†††	†[3])	—	—		—	—	—	—	—	†††	†††	—					
S. Marxianus	†††	†††	†††	—	—		—	—	—	—	—	†††	†††	—					
S. membranaefaciens . .	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—					
Brauereihefe	†††	†††	†††	—	—	—	—	—	—	—	—	†††	†††	—	†	†	—	—	—
Brennereihefe	†††	†††	†	—	—	—	—	—	—	—	—	†††	†††	—	†	†	—		—
S. productivus	†††	†††	—	—	—	—	—	—	—		—	†	†††	—	†		—		—
Milchzuckerhefe . . .	††	†††	†	—	—		—	—	—	—	—	†††	—	†††	—				

[1]) Erklärung der Zeichen:

††† bedeutet keine Reduction der Fehling'schen Lösung nach 8 Tagen, also vollständige Vergährung.

†† » eine ganz schwache Reduction nach 8 Tagen, also fast vollständige Vergährung.

† » deutliche Reduction nach 8 Tagen, aber unzweifelhafte Gährung.

— » keine Gährung.

[2]) Die Prüfung auf völlige Vergährung wurde hier unterlassen, da der Nachweis der Glucoside, welche erst nach der Hydrolyse reduciren, durch die Anwesenheit des Hefeglycogens zu sehr erschwert wird.

[3]) Nach 14 Tagen war der Zucker ganz verschwunden.

Von Monosacchariden kamen zur Verwendung: *d*-Mannose, *d*-Fructose, *d*-Galactose, *d*-Talose, *l*-Mannose, *l*-Gulose, Sorbose, *l*-Arabinose, *α*-Glucoheptose, *α*-Glucooctose, von Disacchariden Rohrzucker, Maltose und Milchzucker. Anhangsweise haben wir noch Methyl- und Aethylglucosid, sowie Glucose-Resorcin, Glucose-Pyrogallol und Glucoseäthylmercaptal in einigen Fällen geprüft. Die *d*-Glucose ist so oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, dass wir sie nicht in den Kreis unserer Experimente zogen.

Soweit die Versuche Wiederholungen älterer darstellen, ergiebt sich eine völlige Uebereinstimmung unserer Resultate und der früheren Beobachtungen.

Nur in Bezug auf die Sorbose besteht ein Widerspruch; sie erwies sich als gährungsunfähig, während Stone und Tollens ihr ein allerdings unvollkommenes Gährungsvermögen zuschreiben. Der Grund für das abweichende Resultat von Stone und Tollens wird in der Thätigkeit von Spaltpilzen, welche der Hefe beigemengt waren, zu suchen sein. Reine Hefe lässt Sorbose unberührt.

Die negativen Ergebnisse der Versuche mit Glucose-Pyrogallol, Glucose-Resorcin, Glucoseäthylmercaptal sind nicht etwa auf eine Schädigung der Hefe durch freigewordenes Pyrogallol u. s. w. zurückzuführen; denn, als nach einigen Tagen den Kölbchen etwas Traubenzucker zugefügt wurde, trat alsbald lebhafte Gährung ein.

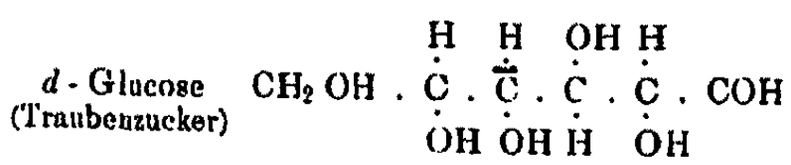
Auffallend ist das Verhalten der Milchzuckerhefe, welche den Milchzucker leicht und vollständig, dagegen die Galactose langsam und innerhalb 8 Tagen nur theilweise vergohren hat.

Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich, im Verein mit den älteren Beobachtungen, dass von den 9 bekannten Aldohexosen 2, die *d*-Glucose und die *d*-Mannose sehr leicht, die *d*-Galactose etwas schwerer vergährbar ist. Bei allen übrigen war keine Wirkung der Hefe zu bemerken. Ebenso scharf ist der Unterschied bei den Ketosen, wo nur die *d*-Fructose gährfähig ist, während Sorbose und nach früheren Versuchen auch *l*-Fructose unverändert bleiben.

Da die Configuration aller dieser Zucker mit Ausnahme der Sorbose festgestellt ist, so lässt sich ihre Beziehung zur Gährfähigkeit mit Benutzung der chemischen Formeln darstellen. In den nachstehenden Betrachtungen ist die *d*-Fructose nicht mehr berücksichtigt, da sie geometrisch mit dem Traubenzucker zusammenfällt.

Die Configurationsformeln der drei gährfähigen Aldosen sind:

d-Glucose (Traubenzucker)



d-Mannose $CH_2OH \cdot \overset{H}{\overset{|}{C}} \cdot \overset{H}{\overset{|}{C}} \cdot \overset{OH}{\overset{|}{C}} \cdot \overset{OH}{\overset{|}{C}} \cdot COH$ (OH OH H H)

d-Galactose $CH_2OH \cdot \overset{H}{\overset{|}{C}} \cdot \overset{OH}{\overset{|}{C}} \cdot \overset{OH}{\overset{|}{C}} \cdot \overset{H}{\overset{|}{C}} \cdot COH$ (OH H H OH)

Weitere Veränderung in der Stellung der Hydroxyle an den vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen hebt das Gährvermögen auf. Ein treffliches Beispiel dafür bietet die *d*-Talose, welche zur Galactose in demselben Verhältniss steht, wie die Mannose zur Glucose. Da aber schon Galactose schwieriger vergährt, als die beiden anderen, so genügt die kleine weitere geometrische Verschiebung, um der Talose das Gährvermögen gänzlich zu nehmen. Die Hefen sind mithin in Bezug auf die Configuration des Moleküls sehr wählerisch; aber die Mehrzahl derselben zeigt den gleichen Geschmack, nur einige sind besonders empfindlich, wie S. apiculatus, welcher sogar die Galactose verschmäht. Dieses Resultat muss umsomehr überraschen, als dieselben Hefen von viel grösseren Veränderungen des Moleküls nicht berührt werden, da sie ja, wie aus den älteren Versuchen bekannt ist, die Glycerose und die Mannononose vergähren.

Dass Mikroorganismen allgemein von zwei optisch isomeren Verbindungen die eine Form bevorzugen, ist durch die Untersuchungen von Pasteur und Anderen längst bekannt; aber bei den Hefen und Zuckerarten liegt doch die Sache etwas anders, da es sich hier nicht allein um den Gegensatz zwischen optischen Antipoden handelt, sondern von einer grossen Anzahl geometrischer Formen nur einige dem Bedürfniss der Zelle Genüge leisten. Dieselbe Beobachtung wird man voraussichtlich auch bei anderen Mikroorganismen, ferner in anderen Gruppen organischer Substanzen wiederfinden, und vielleicht sind sehr viele chemische Processe, die im Organismus sich abspielen, von der Geometrie des Moleküls beeinflusst. Unter diesen Umständen lohnt es sich wohl, der Ursache jener Erscheinung nachzuspüren, und es liegt nahe, die Erklärung zunächst auf stereochemischem Gebiet zu suchen.

Unter den Agentien, deren sich die lebende Zelle bedient, spielen die verschiedenen Eiweissubstanzen die Hauptrolle. Sie sind ebenfalls optisch activ, und da sie aus den Kohlenhydraten der Pflanze synthetisch entstehen, so darf man wohl annehmen, dass der geometrische Bau ihres Moleküls, was die Asymmetrie betrifft, im Wesentlichen dem der natürlichen Hexosen ähnlich ist. Bei dieser Annahme wäre es nicht schwer zu verstehen, dass die Hefezellen mit ihrem asymmetrisch geformten Agens nur in die Zuckerarten

eingreifen und gährungserregend wirken können, deren Geometrie nicht zu weit von derjenigen des Traubenzuckers abweicht. Allerdings bestehen auch für die natürlichen Hexosen feine Unterschiede in dem Protoplasma der einzelnen Hefen, wie namentlich das Verhalten des S. apiculatus gegen Galactose beweist. Diese Erfahrung deutet darauf hin, dass Gewöhnung oder Zuchtwahl die Gährwirkung einer Hefenart verändern können, und wir haben selbst den kühnen Versuch unternommen, eine solche chemische Umzüchtung vorzunehmen.

S. Pastorianus I. wurde mit Hefedecoct als Nährmaterial und einem Gemisch von *l*-Mannose und Traubenzucker in der früher beschriebenen Weise behandelt und nach je 2, 3 oder 8 Tagen die Flüssigkeit erneuert. Dabei wurde die Menge des Traubenzuckers, welche anfangs 50 pCt. des gesammten Zuckers betrug, immer mehr verringert. Die Hefe vermehrte sich unter den gegebenen Bedingungen recht gut und vergährte den Traubenzucker, selbst wenn seine Menge auf 0.5 pCt. der gesammten Lösung herabgemindert war, mit Leichtigkeit. Sobald aber derselbe ganz fehlte, blieb auch jede Gährwirkung aus. Die *l*-Mannose wurde also auch trotz der Gelegenheit zur Anpassung, welche der Hefe im Laufe von 3 Monaten und manchem Generationswechsel geboten war, nicht angegriffen und das Resultat des Versuchs ist ein rein negatives. Das schliesst aber nicht aus, dass derselbe unter veränderten Verhältnissen wiederholt erfolgreich ausfällt.

384. C. Liebermann: Weitere Untersuchungen über die Allozimmtsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Juni vom Verfasser.)

Der Antheil der Abfallsäuren aus der technischen Spaltung der Cocaïnnebenalkaloïde, welcher mir bisher hauptsächlich zur Allozimmtsäuredarstellung gedient hatte und eine dunkle, halbflüssige, theerige Masse darstellt, wurde diesmal der Winterkälte ausgesetzt und der dabei fest ausgeschiedene Antheil durch Absaugen beseitigt. Dadurch war das rückständige Oel derartig an Allozimmtsäure angereichert[1], dass letztere nach einem gegen früher sehr vereinfachten Verfahren gewonnen werden konnte.

Zu dem Zwecke wurde das Oel mit seinem 6—8fachen Volum Ligroïn ausgeschüttelt, die abgehobene Ligroïnlösung, welche jetzt die

[1]) Das Oel enthält ca. 10 pCt. Allozimmtsäure, neben einigen anderen Säuren, und hauptsächlich Ester der Zimmtsäure, Allozimmtsäure u. A.

Allozimmtsäure enthält, klar filtrirt und mit Anilin versetzt. Das Ganze erstarrt alsbald zu den schönen, nadelförmigen Krystallen des allozimmtsauren Anilins. Den Anilinzusatz unterbricht man, sobald eine schnell filtrirte Probe mit Anilin keine krystallinische Ausscheidung mehr giebt. Das so ausfallende Anilinsalz färbt sich an der Luft vorübergehend schön roth, wohl in Folge eines geringen Furfurolgehalts des Ausgangsmaterials; auf Thonplatten abgesaugt verschwindet diese Färbung sehr rasch. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol war das Salz schneeweiss und absolut rein. Der grossen Gefälligkeit der Braunschweiger Chininfabrik verdanke ich $1^1/_2$ Kilo so hergestellten Anilinsalzes, wofür ich derselben auch an dieser Stelle meinen besten Dank abstatte.

Aus dem Anilinsalz wurde durch Zusatz von Salzsäure und Ausäthern die Allosäure gewonnen. 500 g des ersteren lieferten dabei 370 g = 74 pCt. Allosäure; theoretisch sollten nach der früher von mir festgestellten Formel des Salzes $(C_9H_8O_2)_2 . C_6H_7N$ 76 pCt. = 380 g Säure erhalten werden; der Rest von 10 g (= 2 pCt.) stellt den beim Arbeiten nicht besonders vermiedenen Verlust dar. Die Säure war so rein (Schmelzpunkt scharf 68°), dass sie, als sie nach dem Abdestilliren des Aethers in grossen Massen und demgemäss langsamer zum Erstarren kam, im Innern der Masse schöne Krystalldrusen ausbildete.

Das reine Anilinsalz eignet sich auch gut zum Aufbewahren der Säure, die sich übrigens in reinem Zustand, gegen Licht geschützt, auch für sich sehr gut und dauernd hält.

Einmal im Besitz so grosser Mengen Säure konnte ich jetzt auch Versuchen näher treten, welche ich früher bei beschränktem Material, wegen zu grosser Verluste durch Umlagerung, hatte aufgeben müssen.

Namentlich hatte ich die Darstellung von Allozimmtsäureanhydrid und Allozimmtsäuredibromid ins Auge gefasst, letzteres, um es dann auf seine Spaltbarkeit in optisch active Modificationen zu untersuchen.

Allozimmtsäureesterdibromid und Allozimmtsäuredibromid.

Die Addition von Brom zum Allozimmtsäuremethylester war mir schon früher[1]) gelungen. Ich hatte aber höchstens 10 bis 30 pCt. der theoretischen Ausbeute an dieser Verbindung erhalten, während der Rest zu Zimmtsäuredibromid geworden war. Inzwischen hat J. Wislicenus[2]) gelegentlich seiner Controverse mit Fittig über die Bromide der Angelica- und Tiglinsäure ein etwas abgeändertes Verfahren zur Gewinnung des Dibromids der labileren Säure gegeben, welches unter Ausschluss von Licht und Wärme zugleich auf Ver-

[1]) Diese Berichte 24, 1108. [2]) Ann. d. Chem. 272, 17.

wendung stark überschüssigen Broms, in dessen Schwefelkohlenstofflösung die Säure eingetragen wird, beruht. Dieses Verfahren wurde jetzt für die Darstellung des Dibromids des Allozimmtsäuremethylesters benutzt und zwar mit bestem Erfolge; die Ausbeute stieg sogleich auf 40—50 pCt. der theoretischen. Die Substanz zeigte die früher angegebenen Eigenschaften und gab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_9H_7(CH_3)Br_2O_2$.

Procente: Br 49.69.

Gef. » » 49.00.

Die günstige Wirkung der neuen Bromirungsart beruht wohl darauf, dass der Bromüberschuss eine schnellere Bromaddition an den Allozimmtsäureester veranlasst und dadurch wenigstens ein Theil des Letzteren der Umlagerung in Zimmtsäureester entzogen wird. Constatirt wurde wenigstens, dass Allozimmtsäureesterdibromid selbst nicht mehr besonders zur Umlagerung neigt. — Es wurde noch festgestellt, dass das Allozimmtsäuremethylesterdibromid bei geeigneter Behandlung ganz in derselben Weise und mit ähnlicher Ausbeute in Phenylpropiolsäure übergeht, wie Zimmtsäureesterdibromid.

An Allozimmtsäure selbst Brom zu addiren war mir früher nicht gelungen; so gut wie Alles hatte sich in Zimmtsäuredibromid umgewandelt, während das Derivat der Allosäure nur in zweifelhaften Spuren vorhanden war. Daher wurde, wie eben der Ester, so jetzt auch die Säure dem modificirten Verfahren von Wislicenus unterworfen und zwar unter genauer Einhaltung der von ihm (l. c.) angegebenen Verhältnisse. Als zweckmässig erwies es sich aber, in einem Gefässe nicht mehr als 8 g Allosäure auf einmal zu verarbeiten. Demnach wurden 8 g Säure, in 64 g frisch destillirten Schwefelkohlenstoffs gelöst, zu 24 g reinem Brom in 50 g Schwefelkohlenstoff im Laufe von 2 Stunden zugegeben; statt des darauf folgenden 20stündigen Stehens dieser Mischung genügte es auch einige Stunden im Maull'schen Schüttelapparat bei Lichtabschluss durchzuschütteln. Das hierauf vom Schwefelkohlenstoff und Bromüberschuss wie bei Wislicenus befreite Product bildete eine weisse Krystallmasse vom nahezu theoretischen Gewicht, die aus Zimmtsäuredibromid und der neuen Verbindung bestand. Durch Extraction mit kaltem Schwefelkohlenstoff blieb das in diesem Lösungsmittel unlösliche Zimmtsäuredibromid zurück im Betrage von etwa 60 pCt. der Gesammtmasse. Der in Schwefelkohlenstoff lösliche Theil bildete nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein zähes Oel, welches nach einiger Zeit oder beim Einrühren eines vorräthigen Krystalls der neuen Verbindung zu nadelförmigen Krystallen erstarrte. Diese wurden noch zweimal mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen, wobei noch kleine Mengen Zimmtsäuredibromid zurückblieben; dann wurde die neue Verbindung entweder mit etwas Petroläther ausgekocht, wobei sie als schneeweisses

Pulver hinterblieb, oder in wenig Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt. Die Verbindung schmilzt in reinem Zustand bei 91—93°; wie die Analyse zeigt, ist dieselbe Allozimmtsäuredibromid:

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_2 . Br_2$.

Procente: Br 51.95, C 35.06, H 2.57.

Gef. » » 52.15, » 33.95, » 3.11.

Um die Natur der Verbindung als Allozimmtsäuredibromid noch besser zu sichern, wurde sie durch Sättigen ihrer methylalkoholischen Lösung mit Salzsäure in den Methylester übergeführt. Das Product erwies sich mit dem früher beschriebenen Allozimmtsäureesterdibromid vollständig identisch und ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_9H_7O_2(CH_3)Br_2$.

Procente: Br 49.69, C 37.27, H 3.10.

Gef. » » 48.75, » 37.56, » 3.73.

Allozimmtsäuredibromid unterscheidet sich in seinen äusseren Eigenschaften aufs Schärfste von dem stereoisomeren Zimmtsäuredibromid; die Schmelzpunktsdifferenz beider beträgt 110°; in Schwefelkohlenstoff und in Benzol ist Zimmtsäuredibromid fast unlöslich, die Alloverbindung sehr leicht schon in der Kälte löslich. Die chemischen Eigenschaften des Allozimmtsäuredibromids fallen mit denen des Zimmtsäuredibromids zusammen. In nichtüberschüssiger Soda löst es sich klar; mit überschüssiger, wie durch Kochen mit Wasser spaltet es Bromstyrol ab. Die erstere Lösung entfärbt Kaliumpermanganat nicht momentan aber leichter als Zimmtsäuredibromid. Ueberhaupt zerfällt die Alloverbindung etwas leichter. Zur Umlagerung in Zimmtsäuredibromid erwies sie sich weder in Benzol am Licht noch beim Kochen mit Jod in Schwefelkohlenstoff geneigt. Bei der obigen Verarbeitung der Allozimmtsäure wurden c. 30 pCt. Allozimmtsäuredibromid, der Rest als Zimmtsäuredibromid erhalten.

Allozimmtsäuredichlorid, $C_9H_8O_2Cl_2$.

Mit denselben Vorsichtsmaassregeln wie das Dibromid lässt sich auch das Dichlorid der Allozimmtsäure darstellen, durch Eintragen der Säure in das anderthalbfache des theoretischen Gewichts Chlor enthaltenden Schwefelkohlenstoff. Auch hier bilden sich daneben grosse Mengen Zimmtsäuredichlorid. Von letzterem wird das Allochlorid durch Extraction mit kaltem Schwefelkohlenstoff getrennt. Zur Entfernung allfallsig unveränderter Allozimmtsäure wird es in viel Alkohol gelöst und durch Wasser als Oel ausgefällt, Allozimmtsäure bleibt dabei in Lösung.

Es gelang mir bisher nicht, das Allodichlorid in krystallisirter Form, sondern nur als zähes Oel mit Anzeichen von Krystallisation zu erhalten, das offenbar noch nicht ganz rein war. Bei der Analyse ergab sich:

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_2Cl_2$.

Procente: Cl 32.42.

Gef. » » 31.39.

Bromstyrol aus Allozimmtsäuredibromid.

Eine etwas genauere Kenntniss dieses Bromstyrols im Vergleich zu dem aus Zimmtsäuredibromid entstehenden schien mir von Interesse, zumal man nach den stereochemischen Ansichten von Wislicenus hier wohl das Auftreten eines Isomeren erwarten durfte. 8 g Allozimmtsäuredibromid lieferten bei 1½ stündigem Kochen mit Wasser etwa 2 g Bromstyrol[1]), welches durch Destillation mit Wasserdampf und Trocknen mit Chlorcalcium gereinigt wurde. Aeusserlich und in Bezug auf sein Erstarren in der Kältemischung unterscheidet es sich in nichts von dem aus Zimmtsäuredibromid erhältlichen Bromstyrol. Es schmolz etwas zu niedrig, bei ca. $+2^0$, statt $+7^0$, doch verhielt sich auch Bromstyrol aus Zimmtsäuredibromid bei derselben nicht völlig erschöpfenden Reinigung ebenso. Am charakteristischsten für Bromstyrol ist sein Dibromid; dasselbe krystallisirt aus Ligroïn beim Verdunsten des letzteren in schönen seideglänzenden Nadeln, welche bei 36—38° schmelzen[2]). Das Bromstyrol aus Allozimmtsäuredibromid ergab ein hiermit genau identisches, bei 36–38° schmelzendes Bromstyroldibromid.

Analyse: Ber. für C_8H_7Br, Br_2.

Procente: Br 69.97.

Gef. » » 69.50.

Bei dieser Gelegenheit hielt ich es auch nicht für unnütz, Bromstyrol aus optisch activem Zimmtsäuredibromid in derselben Richtung und in Bezug auf das Nichtvorhandensein von optischer Activität zu prüfen. 9 g Zimmtsäuredibromid $[\alpha]_D = +62^0$ wurden für den Versuch geopfert. Ich erhielt das Bromstyrol nicht ganz so rein, da es schon bei 0° schmolz, das Dibromid aber wieder mit den richtigen Eigenschaften und Schmelzpunkt. Das Bromstyrol zeigte, wie zu erwarten, kein Drehungsvermögen.

An der Identität der Bromstyrole aus diesen drei Provenienzen ist daher kein Zweifel.

Zerlegung des Allozimmtsäuredibromids in optisch active Componenten.

Während für Maleïnsäuredibromid, der Theorie nach, die Nichtspaltbarkeit in optisch active Moleküle prognosticirt werden muss, sollte das Allozimmtsäuredibromid, auch wenn es, wie wahrscheinlich, die maleïnoïde Formel besitzt, der Theorie nach in optisch Isomere

[1]) Zimmtsäuredibromid lieferte unter denselben Bedingungen etwa die gleiche Menge.

[2]) Ann. d. Chem. 195, 142.

spaltbar sein, da seine beiden asymmetrischen Kohlenstoffe ungleichwerthig sind. Ich erwartete diese Activität indessen sehr gering zu finden, in der Annahme, dass sich die Drehungsrichtungen der beiden Kohlenstoffe hier zum Theil aufheben würden. Die ersten mit Strychnin vorgenommenen Spaltungsversuche ergaben denn auch in der That eine Zerlegung in, und zwar recht schwach drehende Componenten; da aber Allozimmtsäuredibromid viel leichter zersetzlich ist, als Zimmtsäuredibromid, und daher unter der Behandlung mit Strychnin in Alkohol sehr stark unter Bromwasserstoffabspaltung leidet, so ging ich alsbald dazu über, die Spaltung mit Cinchonidin in Benzol zu versuchen, die Hirsch[1]) in meinem Laboratorium bei dem Zimmtsäuredibromid so gute Resultate gegeben hatte.

Bei diesen Versuchen stand, wenn sie zu einem irgend abschliessenden Ergebniss führen sollten, eine sehr langwierige Arbeit mit einer grossen Zahl von Ansätzen und Krystallisationen in Aussicht, wie dies meine Arbeiten über die Spaltung des Zimmtsäuredibromids[2]) gezeigt haben.

Es handelte sich hier aber auch noch um den Verbrauch ganz beträchtlicher Mengen Allosäure. Dennoch erschien mir die Erweiterung unserer Kenntnisse nach dieser Richtung erwünscht, und ich habe demnach 226 g Allozimmtsäure, wie oben in Antheilen von 8 g, in Dibromid verwandeln lassen, wobei 140 g Allozimmtsäuredibromid neben 324 g Zimmtsäuredibromid erhalten wurden. Für die Ansätze mit Cinchonidin wurde wie folgt verfahren:

4 Th. feingepulvertes Cinchonidin wurden in ca. 100 Th. Benzol in der Wärme gelöst und beim Abkühlen unter fleissigem Umschütteln zum Ausfallen gebracht. Hierbei scheidet es sich sehr fein vertheilt aus, was für die weitere Verarbeitung durchaus erforderlich ist. Zu dieser erkalteten Mischung wird eine Lösung von 5 Th. Allozimmtsäuredibromid in 50 Th. Benzol möglichst schnell zugegeben. Alles löst sich rasch bis auf einen geringen Theil Cinchonidin, der dann auch etwas Cinchonidinsalz zur Ausscheidung bringt. Jetzt muss schnell durch ein bereit gehaltenes, gut laufendes Filter filtrirt werden. Die Ausscheidung des gewünschten Salzes aus dem Filtrat beginnt bald, vollzieht sich aber doch langsam und ist erst nach 24 Stunden im Wesentlichen beendigt. Die Krystallisation erfolgt dabei in feinen, concentrisch angeordneten Nadeln.

Die Ausscheidung enthält meist etwa $^1/_2$—$^1/_3$, bisweilen aber auch weniger, der angesetzten Säure, in der Form des Salzes $C_9 H_8 Br_2 O_2 + C_{19} H_{22} N_2 O$, welches meist einen geringen Ueberschuss mit ausgeschiedenen Cinchonidins enthält.

[1]) Diese Berichte 27, 888. [2]) Diese Berichte 26, 249, 832, 1665.

Diese Zusammensetzung des Salzes beweisen die zahlreich ausgeführten quantitativen Zerlegungen desselben in Säure und Basis, sowie die folgende Brombestimmung des Salzes:

Analyse: Ber. für $C_9H_8Br_2O_2$, $C_{19}H_{22}NO_2$.
Procente: Br 26.58.
Gef. » » 24.12 .

Die Verarbeitung des ausgeschiedenen Salzes auf die Säure geschieht, indem man dasselbe mit kalter Salzsäure und Aether aufnimmt, die ätherische Lösung abhebt, mit Chlorcalcium trocknet und sie verdunstet. Die freigemachte Säure ist Allozimmtsäuredibromid, das von etwaigen kleinen Mengen Zimmtsäuredibromid wie oben befreit wird.

Der erste Anschuss ergiebt stets — ganz wie bei Zimmtsäuredibromid und Cinchonidin — nach links drehende Säure. Je nach der Langsamkeit und Menge der Ausscheidung betrug die Drehung derselben $[\alpha]_D = -13^0$, -21^0 oder -30^0. In der Benzollösung befindet sich die entsprechende Menge rechtsdrehender Säure. Diese Benzolmutterlaugen werden so verarbeitet, dass man sie mit verdünnter Salzsäure schüttelt, das nun das Allodibromid enthaltende Benzol abhebt, dasselbe mit Wasser schüttelt, dann trocknet und abdestillirt. Die Säure leidet immer etwas bei dieser Behandlung, was man an dem Auftreten des Geruchs nach Bromstyrol beim Verjagen der letzten Antheile Benzol erkennt.

Setzt man die Linkssäure unter den obigen Verhältnissen von neuem an, so giebt sie höher linksdrehende Säure u. s. w.; die erste, schwach drehende Rechtssäure (z. B. $[\alpha]_D = +7^0$ oder $+10^0$) giebt bei neuem Ansatz zunächst nochmals eine geringe Ausscheidung des Salzes der Linkssäure. Die weitere Anreicherung der Rechtssäure ist nach diesem Verfahren nicht ausführbar, weil, wahrscheinlich durch das Abdestilliren so grosser Mengen Benzol, das Allozimmtsäuredibromid immer mehr, nach 3—4 Wiederholungen sogar der Hauptmenge nach, zerfällt, und zwar in die Glaser'sche α-Bromzimmtsäure. Letztere wurde dabei vollständig rein erhalten und durch ihre Eigenschaften, sowie durch die Analyse identificirt.

Berechnet für $C_9H_7BrO_2$: Procente: Br 35.24.
Gef. » » 35.06.

Auf die Weiterverfolgung der Rechtssäure habe ich daher verzichtet und nur die, wie ersichtlich, leichter verfolgbare Linkssäure weitgehend durch immer wieder erneuerte Ansätze derselben Art gespalten. Da aber jeder folgende Ansatz, mit Reinigung, Polarisation, nothwendigem Verlust etc., nur ca. $^1/_4$ der verwendeten Säure in Form stärker drehender zurückergiebt, so sieht man, dass der Aufsuchung der höchst polarisirenden Säure materiell gewisse Grenzen gesteckt sind.

Ich verzichte darauf, an dieser Stelle eine tabellarische Uebersicht aller so ausgeführten Fractionirungen des Allozimmtsäuredibromids zu geben; sie verliefen, nur mit umgekehrtem Vorzeichen, ganz ähnlich wie sie für das Zimmtsäuredibromidstrychnin in meiner resp. Hartmann's und meinen Arbeiten (l. c.) mitgetheilt sind. Erwähnen möchte ich nur, dass in ununterbrochener, 4—5 wöchentlicher Fractionirung ungefähr 40 Fractionen ausgeführt wurden, um das Material möglichst nach + und — zu zerlegen und namentlich zur höchst polarisirenden Linkssäure zu gelangen.

Allgemein konnte constatirt werden, dass der ausgeschiedenen Linkssäure stets ein genau gleicher Drehungsbetrag an in den Mutterlaugen vorfindlicher Rechtssäure entsprach. Das Drehungsvermögen stieg übrigens sehr rasch, z. B. gleich anfangs auf $[\alpha]_D = -30^0$, oft, wenn geringe Ausscheidung stattfand, um 20 und mehr Grade für jede Einzeloperation. Die höchste beobachtete Polarisation betrug $[\alpha]_D = -83.2^0$.

Ob damit die Höchstpolarisation erreicht[1]) oder wahrscheinlicher nahezu erreicht ist, kann noch nicht sicher angegeben werden, da an dieser Stelle des Zeit- und Materialverlustes wegen die Arbeit vorläufig abgebrochen wurde. Beiläufig sei erwähnt, dass diese spec. Drehung beträchtlich höher als die am Zimmtsäuredibromid beobachtete ist.

Die optisch-activen Alloziumtsäuredibromide zeigten, gereinigt, bis auf die optische Activität genau die gleichen Eigenschaften, welche oben für die inactive Ausgangssubstanz angegeben worden sind.

Linksallodibromid $[\alpha]_D = -71^0$ ergab:

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_2.Br_2$.

Procente: Br 51.95.

Gef. » » 52.20.

Mit diesen Versuchen sind an Stelle des bis vor Kurzem allein bekannten inactiven Zimmtsäuredibromids jetzt die zwei theoretisch möglichen stereoisomeren racemischen Säuren und die zugehörigen 4 activen Componenten bekannt. Danach lassen sich jetzt auch einige Fragen beantworten, welche ich in einem früheren Stadium[2]) dieser Arbeit aufgeworfen habe. So ergiebt sich aus der ungemein grossen äussern Verschiedenheit des Allo- vom Zimmtsäuredibromid, dass das inactive Zimmtsäuredibromid, wie damals auch auf andere Weise sehr wahr-

[1]) Polarisirt wurden durchgehends alkoholische Lösungen, welche 15 bis 20 Gew.-Proc. Allozimmtsäuredibromid enthielten; für die höchsten Polarisationen wurde die Säure nochmals ganz besonders gereinigt, bis zum Schmelzpunkt 91—93°. Die polarisirte Säure war, wie übrigens immer, vollständig stickstoff- (d. h. alkaloïd-) frei.

[2]) Diese Berichte 26, 250.

scheinlich[1]) gemacht wurde, nur seine beiden nachgewiesenen activen Componenten, nicht auch die beiden activen Stereoisomeren enthält.

Auch die ebendort behandelte Frage, ob noch 2 weitere racemische Zimmtsäuredibromide, nämlich aus Rechtszimmtsäuredibromid und Linksallozimmtsäuredibromid und umgekehrt existiren, habe ich der Beantwortung näher gebracht. Gleiche Gewichte + Zimmtsäuredibromid ($[\alpha]_D = +64^0$) und — Allozimmtsäuredibromid ($[\alpha]_D = -70^0$) wurden in Aether gelöst[2]) mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade blieb eine Masse zurück, die aus Krystallen und einem Oel bestand, welches dann beim Erkalten fest wurde. Falls die beiden Componenten unverbunden geblieben waren, mussten sie sich nun mit kaltem Schwefelkohlenstoff leicht quantitativ und mit ihren früheren Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit, Drehungsvermögen) begabt zurückerhalten lassen. Der Versuch zeigte, dass Letzteres thatsächlich der Fall ist. Beide Säuren wurden nahezu quantitativ jede mit der ihr zukommenden Drehungsrichtung und mit ihren so scharf verschiedenen Eigenschaften zurückerhalten. Zimmtsäuredibromid und Allozimmtsäuredibromid bilden also unter sich keine racemische Verbindung.

Allozimmtsäureanhydrid, $(C_9H_7O)_2O$.

Bisher hat man kein Mittel, das Radical der Allozimmtsäure leicht in andere Verbindungen zu übertragen. Wie wünschenswerth ein solches wäre, geht schon daraus hervor, dass sich unter den regelmässig auftretenden Cocaïnnebenalkaloïden, den Spaltungsproducten nach zu schliessen, auch ein Allocinnamylcocaïn befinden muss, welches man vielleicht, wie es beim Cinnamylcocaïn der Fall war, erst dann in der Pflanze auffinden wird, wenn man auf synthetischem Wege seine näheren Eigenschaften kennen gelernt hat.

Meine, diese Ber. **27**, S. 284, mitgetheilten Erfahrungen über eine bei niedriger Temperatur verlaufende Zimmtsäureanhydridbildung hatten es nun wahrscheinlich gemacht, dass sich auf demselben Wege aus der Allosäure Allozimmtsäureanhydrid ohne Umlagerung würde gewinnen lassen. Dies ist in der That der Fall.

5 Theile Allozimmtsäure werden zu dem Zweck mit 8 Theilen Essigsäureanhydrid auf dem Sandbade 10 Minuten lang gekocht und hierauf das überschüssige Essigsäureanhydrid bei nicht über 100°

[1]) Diese Berichte **26**, 1665.

[2]) In einem besonderen Versuch war festgestellt worden, dass sich hochdrehendes Rechts- mit hochdrehendem Linkszimmtsauredibromid in alkoholischer Lösung sofort racemisch verbindet. Dies geht daraus hervor, dass sich die Mischung gegen Strychnin wieder ganz wie inactives Zimmtsäuredibromid verhält, nämlich ganz allmählich Strychninsalz des Rechtszimmtsäuredibromids von niedriger Polarisation abscheidet.

verjagt. Man löst darauf in Aether und schüttelt mit Soda durch, um freie Allosäure zu entfernen. Beim Verdunsten des sorgfältig getrockneten Aethers bleibt das Allozimmtsäureanhydrid als ein auch in der Kälte nicht erstarrendes farbloses Oel zurück. 20 g Allozimmtsäure gaben 15 g Anhydrid. Dass es dasjenige der Allozimmtsäure war, bewies seine Wiederzerlegung mit alkoholischem Kali, welche fast reine Allozimmtsäure ergab.

Für sich erhitzt und ebenso bei monatelangem Stehen im Exsiccator geht Allozimmtsäureanhydrid zum grossen Theil in Zimmtsäureanhydrid über.

Allocinnamylcocaïn, $C_9H_{13}(C_9H_7O)(CH_3)NO_3$.

Man stellt zuerst Allocinnamylecgonin dar. 3 Theile Allozimmtsäureanhydrid, 2 Theile Ecgonin und 1 Theil Wasser werden hierzu auf dem siedenden Wasserbade 2 Stunden erhitzt. Dies geschieht unter fortwährendem Rühren oder Schütteln behufs Mischung der anfangs vorhandenen 2 Schichten, welche allmählich zu einer homogenen, klaren Flüssigkeit werden. Zur Entfernung des unverbrauchten Anhydrids und der freien Säure wird mit Aether ausgeschüttelt; die dabei in den Aether übergegangene Säure erwies sich noch als unveränderte Allosäure. Das in Aether unlöslich gebliebene Oel wird hierauf zur Entfernung freien Ecgonins mehrmals mit ganz kleinen Mengen Wasser behandelt.

Die Ausbeute an so entstandenem Allocinnamylecgonin ist unbefriedigend, entsprechend den beträchtlichen zurückgewonnenen Mengen an unverbundener Allozimmtsäure und Ecgonin. Zur Ueberführung in das entsprechen Cocaïn wird das Allocinnamylecgonin mit absolutem Methylalkohol aufgenommen und mit Salzsäuregas gesättigt 36 Stunden stehen gelassen. Hierauf verjagt man schnell in der Wärme den Alkohol und die Salzsäure (oder giesst auf Eis aus), nimmt mit wenig Wasser auf, filtrirt durch ein Nassfilter und fällt aus dem Filtrat die Base mit Sodalösung. Sie wurde nur als Oel erhalten. 9 g Ecgonin gaben nur circa 1 g Allocinnamylcocaïn. Platinchlorid fällt aus dessen salzsaurer Lösung einen charakteristischen, ledergelben Niederschlag, das salzsaure Allocinnamylcocaïnplatinchlorid, $(C_{19}H_{23}NO_4 . HCl)_2PtCl_4$, welches bei 80° getrocknet ergab:

Analyse: Ber. Procente: Pt 18.25.
Gef. » » 18.19.

Durch wässrige Säuren wird Allocinnamylcocaïn in Ecgonin, Methylalkohol und Allozimmtsäure gespalten.

Zur Krystallform der Allozimmtsäure.

Während der letzten Jahre war ich vielfach bemüht, festzustellen, ob sich die Isozimmtsäure gegenüber der Allosäure als eine selbst-

ständige Form aufrecht erhalten lässt oder ob ihre von der Allosäure abweichenden Eigenschaften (erniedrigter Schmelzpunkt, leichtere Löslichkeit in Ligroïn, grössere Lichtempfindlichkeit) sich nicht doch vielleicht auf spurenweise Verunreinigungen der Allosäure, die allerdings in der Analyse gar nicht mehr zum Vorschein kämen, zurückführen lassen. Die genannten Eigenschaftsänderungen wären ja damit leicht in Einklang zu bringen und lassen sich theilweise ebenso an nicht ganz reiner Allosäure wahrnehmen. Nicht so ist dies bezüglich der von Dr. Fock gemessenen Krystallformen der Allo- und Isozimmtsäure der Fall, die sich nicht aufeinander zurückführen liessen.

Diese Zweifel veranlassten mich zu fortgesetzten Versuchen, die einschlägigen technischen Rohsäuren durch verschiedene Krystallisations- und andere Mittel zu reinigen, natürlich unter Vermeidung von Anilin, da dieses der Umlagerung der Iso- in die Allosäure verdächtig ist.[1]) Es ist mir aber nie wieder gelungen, tadellos reine und messbare Krystalle der Isozimmtsäure zu erlangen. Dadurch halte ich aber die Frage nach der selbstständigen Existenz der Isozimmtsäure keineswegs für entschieden oder spruchreif; zumal gegenwärtig für die Zwecke der Cocaïnfabrication ganz andere Cocablätter zur Verwendung kommen als früher.[2]) Dagegen habe ich aus meinen Versuchen die Ueberzeugung erlangt, dass auf diesem Wege die Entscheidung wohl nicht leicht herbeizuführen sein dürfte.

Ich habe mich daher bemüht, der Frage auf einem anderen Wege näher zu treten, welchen die jetzt reichlicher zugängliche Allosäure zuliess. Es schien mir nämlich angezeigt, zu versuchen, durch neue Krystallisationsarten der Allosäure auch aus solchen Mitteln, welche wegen der Leichtlöslichkeit der Säure grössere Materialmengen beanspruchen und daher früher vermieden werden mussten, vielleicht zu solchen neuen Krystallausbildungen zu gelangen, die über die krystallographischen Verhältnisse der Säure neues Licht verbreiten könnten. Diese Versuche haben, wie mir Hr. Dr. A. Fock, der sich den krystallographischen Messungen wieder bereitwilligst unterzog, freundlichst mittheilt, auch zu dem Resultat geführt, dass eine grosse Zahl neuer Flächen aufgefunden wurden. Definitive Schlüsse hat auch Hr. Fock aus seinen Messungen noch nicht zu ziehen vermocht, dagegen scheint sich wenigstens die Möglichkeit zu ergeben, dass die gemessenen Krystallformen der Iso- und Allosäure sich vielleicht doch auf einander zurückführen liessen.

[1]) Bei Hindurchführung durch das Anilinsalz geben alle Fractionen stets, wenn auch nicht quantitativ, so doch leicht und reichlich, reine Allosäure.

[2]) Die Ecgoninspaltung der Nebenalkaloïde gestattet nämlich jetzt noch vortheilhaft die Verarbeitung auch solcher Blättersorten, die sehr arm an eigentlichem Cocaïn sind.

Die Herstellungsweisen für die Krystalle waren folgende: Aus reiner Allozimmtsäure wurden zunächst kleinere Krystalle gewonnen durch Stehenlassen einer für gewöhnliche Temperatur etwas übersättigten Lösung der Säure in Benzol. Diese wurden zum Weiterwachsen einzeln an Haaren befestigt in eine bei gewöhnlicher Temperatur gerade gesättigte Benzollösung der Allosäure eingehängt. Die Lösung befand sich, gegen Licht geschützt, in mit Filtrirpapier überbundenen Reagensgläsern mit flachem Boden, die sie zu etwa $^1/_5$ füllte. Unter diesen Umständen findet die Verdunstung, namentlich auch weil das Benzol ein ungemein grosses Gewicht Säure gelöst enthält, höchst langsam statt. Die Krystalle wuchsen allseitig sehr gleichmässig, im Gegensatz zu den früher durch Umkrystallisiren aus heissem oder durch Verdunsten aus kaltem Ligroïn (diese Berichte 24, 1104) erhaltenen. Jeden zweiten Tag wurden Krystalle abgeerntet, um ein Zusammenwachsen zu verhüten. Alle Krystalle zeigten scharf den Schmelzpunkt der Allozimmtsäure, 68° (siehe die Messungen ad I.).

Die Krystallisationsart für die Messungen ad II und III unterschied sich nur durch die Wahl des Lösungsmittels. Es wurde eine für gewöhnliche Temperatur gesättigte Lösung von Allozimmtsäure in absol. Aether angewandt, dem zur Erhöhung des Lösungsvermögens und zur Erschwerung der Verdunstung ca. 5 pCt. Eisessig zugesetzt waren. Verfahren sonst wie oben. Schmelzpunkt der Krystalle 68°. 2 verschiedene Ernten.

Hr. Dr. Fock, welchem ich auch an dieser Stelle für seine fortgesetzten Bemühungen meinen Dank aussprechen möchte, theilt mir gütigst Folgendes mit:

Allozimmtsäure.

I. Krystallsystem: monosymmetrisch

$a : b : c = 1.5972 : 1 : 1.0300$

$\beta = 88^0\,38^1/_2'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\,\infty P\infty$, $m = \{110\}\,\infty P$, $c = \{001\}\,0P$, $q = \{011\}\,\breve{P}\infty$, $s = \{101\}\,-P\infty$, $p = \{111\}\,-P$, $r = \{\bar{1}01\}\,+P\infty$, $t = \{401\}\,+4P\infty$.

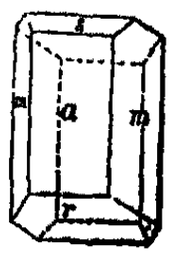


Fig. 1.

Die Gestalt der Allozimmtsäure scheint sich je nach der Herkunft und den näheren Krystallisationsverhältnissen leicht zu ändern. Die zuerst[1]) erhaltenen Krystalle waren tafelförmig nach dem Orthopinakoïd und zeigten einzig die in der Fig. 1 wiedergegebenen Formen. Andere Präparate hatten dann einen gänzlich veränderten Habitus. Die Individuen waren prismatisch nach der Symmetrieaxe und überdies regelmässig nur an einem Ende ausgebildet,

[1]) Diese Berichte 23, 2511.

so dass hiernach die Annahme von Hemimorphie nahe gelegt wurde (Fig. 2). Das Hemidoma t $\{\bar{4}01\}$, welches an diesen Krystallen neu aufgefunden wurde und meist die Grösse des Orthopinakoïds erreichte, erschien ferner stets mit einer mehr oder minder starken Krümmung behaftet. Eine noch stärkere Krümmung, derart, dass eine sichere Bestimmung des Zeichens nicht mehr zu erreichen war, aber zeigten zwei Hemipyramiden bezw. ein Klinodoma und eine Hemipyramide (wahrscheinlich $\{011\}$ und $\{111\}$).

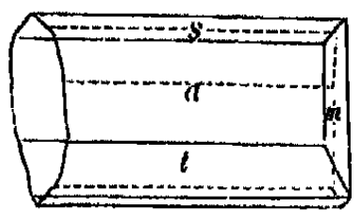


Fig. 2.

Noch spätere Krystallisationen hatten dann wieder den Habitus der Fig. 1; ausser den angegebenen Formen wurde aber jetzt das Klinodoma q $\{011\}$ aufgefunden und zwar zum Theil von vorherrschender Ausdehnung.

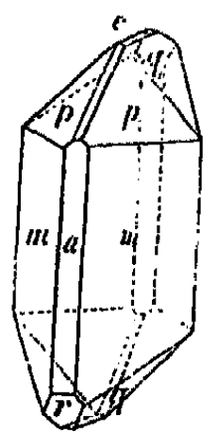


Fig. 3.

Das letzte und vollkommenste Präparat[1]) zeigte schliesslich ein ganz neues Aussehen. Die Krystalle waren kurz prismatisch nach der Verticalaxe, 6—8 mm gross, sowie gleichmässig und allseitig ausgebildet (Fig. 3). An den besseren Individuen konnten, mit Ausnahme des Hemidomas t $\{\bar{4}01\}$, die sämmtlichen angegebenen Formen aufgefunden werden, wenn auch die Basis c, sowie die Hemidomen r und s meist nur ganz untergeordnet erschienen. Die Flächen der Hemipyramide p $\{111\}$ erwiesen sich nur an einigen wenigen Krystallen als vollständig eben, bei der Mehrzahl dagegen mehr oder minder gekrümmt, und die gleiche Neigung zu Krümmungen machte sich auch bei den Flächen des Klinodomas stark bemerkbar.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	64° 6′	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	58° 9′	—
$a : s = (100) : (101)$	56° 14′	—
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	73° 50′	73° 44′
$m : s = (110) : (101)$	72° 38′	72° 51′
$m : c = (110) : (001)$	ca. 89½°	89° 17′
$a : c = (100) : (001)$	» 88½°	88° 38½′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	91° 48′	91° 41′
$q : a = (011) : (100)$	89° 7′	89° 3′
$q : m = (011) : (110)$	52° 0′	51° 55′

[1]) Siehe oben.

	Beobachtet	Berechnet
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	53° 19′	53° 11′
$q : r = (011) : (\bar{1}01)$	54° 18′	54° 21′
$q : s = (011) : (101)$	53° 50′	53° 58½′
$p : p = (111) : (1\bar{1}1)$	81° 10′	81° 8½′
$p : a = (111) : (100)$	65° 13′	65° 1½′
$p : r = (111) : (\bar{1}01)$	—	71° 43½′
$p : m = (111) : (110)$	39° 4′	39° 10′
$p : m = (111) : (\bar{1}10)$	71° 0′	70° 55′
$a : t = (\bar{1}00) : (\bar{4}01)$	23° 15′	23° 7′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Durch die Prismenflächen (110) und (110) tritt je eine optische Axe geneigt aus.

II. Die zuletzt erhaltenen vollkommensten Krystalle der Allozimmtsäure hatten im Grossen und Ganzen das Aussehen der früher unvollständig beschriebenen Isozimmtsäure. Diese[1]) wurde geschildert als aus prismatischen Gebilden bestehend, deren Endflächen sich als ein Klinodoma und eine vordere Hemipyramide charakterisiren, aber so stark gekrümmt sind, dass eine Messung unmöglich wird. Von den Flächen der Prismenzone konnten dagegen die Prismen $\{110\}$ und $\{120\}$, sowie das Pinakoïd $\{010\}$ bestimmt werden. Jene Formen schliessen nun aber andere Winkel ein, als wir sie in der Prismenzone der Allozimmtsäure finden, so dass also eine Uebereinstimmung zunächst nicht in die Augen springt.

Giebt man indessen dem Prisma (110) das Zeichen n (310) und dem Prisma (120) das Zeichen l (530), so lässt sich die Identification mit der Allozimmtsäure durchführen, wie die nachstehende Tabelle zeigt, in der die berechneten Werthe aus den Beständen der Allozimmtsäure hergestellt sind.

	Beobachtet	Berechnet
$a : n = (100) : (310)$	= 27° 35′	28° 2′
$a : l = (100) : (530)$	= 46° 13′	46° 10′

Direct erweisen lässt sich diese Identität nicht, da ja die Bestimmung der Krystallform der angeblichen Isozimmtsäure eine unvollständige geblieben ist; aber sie erscheint möglich und selbst wahrscheinlich; zumal wenn man die grosse Formveränderlichkeit der Allozimmtsäure, sowie die Krümmung der Flächen und den ganzen Habitus mit in Betracht zieht.

[1]) Diese Berichte 23, 146.

Für eine solche Identität spricht ferner noch der Umstand, dass bei der angeblichen Isozimmtsäure schon früher beobachtet wurde, dass durch eine der Prismenflächen eine optische Achse austritt und somit auch hinsichtlich der optischen Orientirung Uebereinstimmung herrscht.

Schliesslich darf in dieser Hinsicht wohl noch darauf hingewiesen werden, dass sich die angebliche Isozimmtsäure ebenso wie die Allozimmtsäure durch jeglichen Mangel an Spaltbarkeit auszeichnet; während die von Haushofer untersuchte Erlenmeyer'sche Isozimmtsäure sich durch eine vollkommene Spaltbarkeit charakterisirte.

III. Die Krystalle sind ebenso wie die zuletzt beschriebenen von allseitiger guter Ausbildung und besitzen auch im Allgemeinen den gleichen Habitus. Ein Unterschied macht sich nur darin bemerkbar, dass von den Endflächen das Doma q $\{011\}$ stets vorherrscht, während die Hemipyramide mehr zurücktritt. Ausserdem wurde als eine neue Form das abgeleitete Prisma n mit dem Zeichen $\{210\} \infty P 2$ beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
a : n = (100) : (210) =	38° 50′	38° 37′

Die abgeleiteten Prismen $\{310\}$ und $\{530\}$, deren Auffindung für die Identificirung der früher als Isozimmtsäure beschriebenen Substanz mit der Allozimmtsäure natürlich noch wichtiger sein würde, konnten dagegen nicht beobachtet werden.

Meinem Assistenten Hrn. H. Finkenbeiner sage ich für seine bewährte Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

385. C. Liebermann: Zur Abhandlung von Einhorn und Willstätter über die technische Darstellung von Cocaïn aus seinen Nebenalkaloïden.

(Eingegangen am 12. Juli).

Vor sechs Jahren haben Giesel und ich [1]) ein Verfahren angegeben, durch welches man aus den bis dahin als sehr lästig betrachteten Nebenalkaloïden des Cocaïns, welche wir [2]) als acylirte Ecgoninmethylester erkannt hatten, in leichtester Weise, nämlich durch Kochen mit wässrigen Mineralsäuren, Ecgonin und zwar rein und quantitativ erhält.

[1]) Diese Berichte 21, 3196. [2]) Diese Berichte 21, 2343.

Dieses, s. Z. patentirte[1]), Verfahren lieferte der Technik zum ersten Mal und versieht sie gegenwärtig mit nicht unerheblichen Mengen Ecgonin. Letzteres wird dann in Cocaïn nach zwei technisch etwa gleichwerthigen Verfahren übergeführt, entweder nach Giesel und mir[1]), indem man zuerst Benzoylecgonin und daraus dessen Methylester, oder nach Einhorn und Klein[2]), indem man zuerst Ecgoninmethylester und daraus dessen Benzoylproduct darstellt.

Diese Ergänzung von Einhorn und Willstätter's bezüglichen Angaben im vorletzten Heft der »Berichte« (S. 1523) scheint mir nothwendig, weil ihre Angaben sonst leicht zu Missverständnissen führen könnten, sowohl bezüglich Giesel's und meiner Priorität in der Erkennung der Cocanebenalkaloïde als acylirter Ecgoninmethylester, als auch bezüglich der Cocaïnfabrication, welche nach der Darstellung von Einhorn und Willstätter als eine althergebrachte und allgemein übliche erscheinen könnte, in der aber doch, auch abgesehen von unserer Cocaïnsynthese, das erst von Giesel und mir der Technik als Grundlage für die Cocaïnfabrication zugänglich gemachte Ecgonin (aus den Nebenalkaloïden) die wesentlichste Rolle spielt.

Einhorn und Willstätter haben nun »zwecks Vereinfachung der technischen Darstellung des Cocaïns aus den Nebenalkaloïden« sich die Aufgabe gestellt, »aus den letzteren direct Ecgoninmethylester abzuspalten«.

Die Abänderung, welche sie dazu an unserem Verfahren anbringen, besteht höchst einfach darin, dass sie die Nebenalkaloïde, statt wie wir mit wässrigen, mit methylalkoholischen Mineralsäuren spalten.

Wenn nun Einhorn und Willstätter dieses Verfahren, nach seinem Scheitern beim Reichspatentamt, jetzt vor das wissenschaftliche Publicum der Berichte bringen, so veranlasst mich dies, nun auch hier festzustellen: dass ihr Verfahren lediglich das von Giesel und mir herrührende ist, und dass auch die von ihnen behauptete Vereinfachung unseres Verfahrens nicht vorliegt.

Da nämlich Ecgonin, wie längst und durch Einhorn selbst bekannt, unter dem Einfluss von Mineralsäuren und Methylalkohol sich in Ecgoninmethylester verwandelt, so ist die Entstehung des letzteren bei Einhorn und Willstätter's Versuchsanordnung die einfache Folge der Abspaltung von Ecgonin aus den Nebenalkaloïden bei unserem Verfahren. Ob dabei, wie Einhorn behauptet, aber keineswegs bewiesen hat, einzelne Moleküle Ecgoninmethylester noch directer aus den Nebenalkaloïden herstammen, ist wohl höchst gleichgültig.

Aber auch eine Vereinfachung des technischen Verfahrens, wie man sie wohl gelegentlich in der Zusammenziehung zweier getrennter

[1]) D. R.-P. No. 47602 v. 1. 6. 1889. [2]) Diese Berichte 21, 3335.

Operationen in eine erblicken kann, liegt in der Einhorn-Willstätter'schen Abänderung unseres Verfahrens nicht vor. Und zwar zunächst deshalb nicht, weil es sich hier, auch im technischen Betriebe, nur um Operationen in relativ kleinem Maassstabe, nicht um Massenbewältigung, handelt, und dann, weil das erst rein isolirte Ecgonin sich ohne grössere Mühen und Kosten und gleich leicht und quantitativ für sich esterificiren lässt, wie dasjenige Ecgonin, welches sich in ein und derselben Reaction bildet und esterificirt.

Im Gegentheil giebt in solchen Fällen oft gerade die Trennung in zwei Operationen die grössere Gewähr für die Reinheit des Endproducts, auf welche es bei pharmaceutischen Producten, wie Cocaïn, doch in erster Linie ankommt.

386. D. Vorländer: Ueber die Einwirkung von Malonester auf Benzylidenaceton.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.)

(Eingegangen am 10. Juli.)

Ebenso wie Ketone und Säureester sich unter dem Einfluss von Natriumäthylat condensiren, so sollte man erwarten, dass gewisse Ketonsäureester intramolecular Alkohol abspalten, um in ringförmige Verbindungen überzugehen. So könnten z. B. δ-Ketonsäureester hydrirte Abkömmlinge des Benzols liefern, aus γ-Acetylbuttersäureester — als einfachster Fall — würde das Dihydroresorcin von Merling[1]) entstehen:

$$\begin{matrix} CH_2 . CO . CH_3 \\ | \\ CH_2 . CH_2 . CO . OC_2 H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 . CO . CH_2 \\ | \\ CH_2 . CH_2 . CO \end{matrix} + C_2 H_5 OH.$$

Die δ-Ketonsäuren gehören zu den schwieriger zugänglichen Körpern. Ein Weg zu ihrer Darstellung ist jedoch durch die Arbeiten von Claisen[2]), Michael[3]) und Auwers[4]) über Addition von Malonester an ungesättigte Säureester gegeben. Durch Anlagerung von Malonester an ungesättigte Ketone mussten δ-Ketonsäuren leicht zu erhalten sein.

In dieser Absicht liess ich Natriummalonester auf Benzylidenaceton einwirken und erhielt wider Erwarten eine Verbindung $C_{15} H_{16} O_4$,

[1]) Ann. d. Chem. 278, 20.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 35, 413; Komnenos, Ann. 218, 161.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. [II] 35, 349; 45, 55; 49, 20.
[4]) Diese Berichte 24, 307.

d. h. Malonester + Benzylidenaceton — Alkohol, welche bereits Michael und Freer vor einigen Jahren[1]) aus Acetessigester und Zimmtsäureester dargestellt haben.

Die Constitution des Körpers ergiebt sich nun als Derivat eines theilweise hydrirten Diphenyls:

$$C_6H_5 . CH<\begin{matrix}CH & . CO\\ CH_2 & . CO\end{matrix}>CH_2,$$
$$\dot{C}OOC_2H_5$$

einerseits entstanden durch Alkoholabspaltung aus dem primären, aber nicht isolirten Additionsproduct von Malonester an Benzylidenaceton, dem δ-Ketonsäureester:

$$C_6H_5 . CH<\begin{matrix}CH . COOC_2H_5\\ CH_2 . CO . CH_3\end{matrix},$$
$$\dot{C}OOC_2H_5$$

andererseits aus:

$$C_6H_5 . CH<\begin{matrix}CH . CO . CH_3\\ CH_2 . COOC_2H_5\end{matrix}.$$
$$\dot{C}OOC_2H_5$$

Die Identität der Verbindung — ich nenne sie Phenyldihydroresorcylsäureester — mit Michaels $C_{15}H_{16}O_4$ folgt aus dem directen Vergleich beider und aus der Untersuchung der Spaltungsproducte.

Phenyldihydroresorcylsäureester.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Natriummalonester (1 Mol.) Benzylidenaceton (1 Mol.), so löst sich letzteres bald auf, die Flüssigkeit erwärmt sich, und nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung des Natriumsalzes des Phenyldihydroresorcylsäureesters. Nach 12 stündigem Stehen oder nach 2—3 stündigem Kochen reagirt die Mischung neutral; das Natriumsalz hat sich in Gestalt eines dicken Breies zu Boden gesetzt und ist nach dem Absaugen, Auswaschen mit absol. Alkohol und Trocknen im Vacuum analysenrein.

Analyse: Ber. Procente Na 8.16.
Gef. » » 8.50, 8.02.

Aus der wässrigen, neutralen Lösung des Salzes fällen Mineralsäuren — partiell auch Essigsäure — den Ester, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Aus der vom Natriumsalz abgesaugten Mutterlauge kann man durch Abdestilliren des Alkohols, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Fällung mit Schwefelsäure eine weitere, nicht unerhebliche Menge des Esters gewinnen, sodass die Ausbeute 83 pCt. der Theorie beträgt. 30 g Benzylidenaceton lieferten 44.5 g, berechnet 53.4 g.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [II] 43, 390.

Der Ester krystallisirt aus Alkohol in büschelförmigen, aus viel siedendem Wasser in kleinen, verzweigten, weissen Nadeln, die bei 143° schmelzen (Schmp. 144—145°, Michael). Er löst sich leicht in Aceton und Essigäther; reichlich in Chloroform, Benzol und Eisessig; kaum in Petroläther und kaltem Wasser.

Analyse: Ber. Procente: C 69.23, H 6.15.
Gef. » » 69.05, » 6.39.

Moleculargewicht in Naphtalinlösung:

Ber. 260.
Gef. 259.

Die wässrige Lösung des Esters reagirt sauer. Er wird von ätzendem und kohlensaurem Alkali leicht aufgenommen. Zur Neutralisation ist 1 Mol. Natriumhydroxyd erforderlich.

Titrirung in alkoholischer Lösung:

Ber. Procente: NaOH 15.38.
Gef. » » 14.87.

Silbernitrat fällt aus der neutralen Lösung das weisse, leicht zersetzliche Silbersalz:

Analyse: Ber. Procente: Ag 29.43.
Gef. » » 28.67.

Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid braun gefärbt.

Phenylhydrazin und Hydroxylamin wirken leicht ein; die Producte sind amorph. Mit 1 Mol. Phenylhydrazin erhielt ich einen kaum als einheitlich zu betrachtenden Körper, der zwischen 90° und 110° zusammensinterte. Mit 2 Mol. entsteht eine gelbe, sich an der Luft scharlachroth färbende Verbindung, die aber bei Versuchen, sie zu reinigen, verharzte. Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet sie durch Wasser leicht zersetzliche grüne Salze, die sich in Alkohol mit blauer Farbe lösen.

Durch Verseifung des Esters mit Sodalösung und nachfolgende Fällung mit Schwefelsäure erhält man eine in Blättchen krystallisirende Säure, die gegen 98° schmilzt (95° Michael), jedoch schon bei dieser Temperatur Kohlensäure verliert, um in einen neuen Körper von sauren Eigenschaften überzugehen. Das erste Verseifungsproduct muss man als die freie Phenyldihydroresorcylsäure betrachten. Dieser Auffassung entspricht ihre Natur als zweibasische Säure. Die Titration ergiebt dies, wenn auch nur annähernd, da eine Reinigung der Verbindung nicht möglich war:

Ber. Procente: NaOH 34.34.
Gef. » » 30.45.

Sie verliert Kohlensäure und es entsteht Phenyldihydroresorcin:

$$C_6H_5 . CH<\begin{matrix}\dot{C}OOH\\CH_2 . CO\end{matrix}>CH_2 \rightarrow C_6H_5 . CH<\begin{matrix}CH_2 . CO\\CH_2 . CO\end{matrix}>CH_2.$$

Phenyldihydroresorcin.

Das Phenyldihydroresorcin stellt man am besten dar durch etwa 10stündiges Kochen des Phenyldihydroresorcylsäureesters (1 Th.) mit einer Lösung von 2 Th. kohlensaurem Natrium (+ 1 Mol. Wasser) in 6 Th. Wasser am Rückflusskühler. Aus der Sodalösung scheidet sich die Verbindung, gemischt mit Phenyldihydroresorcylsäure, auf Zusatz von Schwefelsäure anfangs als Oel ab, erstarrt jedoch bald. Man fällt fractionirt, um die ersten unreineren Theile gesondert abzuscheiden. Die Phenyldihydroresorcylsäure zersetzt man durch längeres Kochen mit Wasser, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört. Das Phenyldihydroresorcin krystallisirt aus viel siedendem Wasser, nöthigenfalls nach Zusatz von Thierkohle, in glänzenden, weissen Blättchen, ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigäther und warmem Eisessig, weniger in Aether, Benzol und Chloroform, gar nicht in kaltem Wasser und Petroläther. Die Ausbeute beträgt bis zu 90 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. Procente: C 76.60, H 6.38.
Gef. » » 76.58, » 6.42.

Mol.-Gewicht in Naphtalinlösung:

Ber. 188.
Gef. 210.

Beim Erhitzen färbt sich die Verbindung bei etwa 150° roth und schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung gegen 184° (184—185°, Michael). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

Die warme wässrige Lösung reagirt sauer. Die Neutralisation erfordert 1 Mol. Natriumhydroxyd.

Titrirung der alkoholischen Lösung:

Ber. Procente: NaOH 21.27.
Gef. » » 20.96.

Das Natriumsalz krystallisirt nach dem Eindampfen der neutralen Lösung in strahligen Aggregaten.

Beim Erhitzen des Phenyldihydroresorcins mit Zinkstaub erhält man ein Destillat, welches intensiv den charakteristischen Geruch nach Diphenyl zeigt; der Kohlenwasserstoff selbst konnte durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden werden, Schmp. 70°.

Dioxim. Bringt man eine alkoholische Lösung der Verbindung (1 Mol.) zu einer mit der äquivalenten Menge Soda versetzten wässrigen Lösung von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin, so scheidet sich beim Abdampfen des Alkohols das Dioxim zum grössten Theil als Oel ab, beim Waschen mit Wasser erstarrend. Der andere Theil krystallisirt aus der alkoholisch-wässrigen Flüssigkeit beim Erkalten aus. Schmp. 177°, sintert gegen 170°.

Analyse: Ber. Procente: N 12.84.
Gef. » » 13.13, 12.87.

(Für ein Monoxim berechnet sich 6.9.)

Das Dioxim ist in Alkalilauge, nicht in kohlensaurem Natrium löslich. Es verpufft beim Erhitzen über der Flamme und reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung. Von Alkohol und Aceton wird es leicht aufgenommen, kaum von kaltem Wasser, Aether, Petroläther, Chloroform und Benzol.

β-Phenyl-γ-acetylbuttersäure.

Das Phenyldihydroresorcin wird bei anhaltendem Kochen mit Säuren oder Alkalien zersetzt unter Wasseraufnahme:

$$C_6H_5 . CH<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CH_2 . CO\end{matrix}>CH_2 + \begin{matrix}OH\\H\end{matrix} = C_6H_5 . CH<\begin{matrix}CH_2 . COOH\\CH_2 . CO . CH_3\end{matrix}.$$

Diese Constitution hat bereits Michael der einbasischen Säure $C_{12}H_{14}O_3$ gegeben auf Grund ihres Verhaltens als Ketonsäure und ihrer Reduction zu einem Lacton. Ich erhielt dieselbe Säure sowohl aus Phenyldihydroresorcylsäureester durch 2tägiges Kochen mit Salzsäure (spec. Gew. 1.1), wobei Alkohol und Kohlensäure entweichen, als auch aus Phenyldihydroresorcin. Im ersteren Fall entsteht eine nicht unbeträchtliche Menge eines braunen Harzes, im letzteren Fall verläuft die Spaltung glatter. Nach dem Erkalten der eingedampften, salzsauren Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen lange Prismen aus, die bei 83° schmelzen (83—84°, Michael):

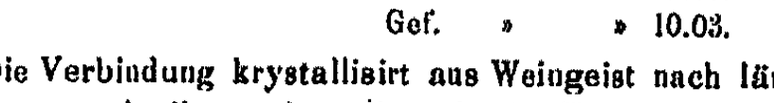
Analyse: Ber. Procente: C 69.90, H 6.79.
Gef. » » 69.53, » 6.78.

Titrirung:
Ber. Procente: $Ba(OH)_2$ 41.51.
Gef. » » 41.66.

Die Säure wird von Aceton, Essigäther, Alkohol und Eisessig leicht aufgenommen, löst sich auch in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser, kaum in Petroläther. Sie reagirt im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verbindungen nicht mit Eisenchlorid, ein Unterschied, den die angegebenen Constitutionsformeln zum Ausdruck bringen.

Wie Benzylidenaceton reagiren auch andere ungesättigte Ketone leicht mit Malonester. Das Dibenzylidenaceton verbindet sich sogar mit 2 Mol. Malonester. Eine Condensation durch Alkoholabspaltung tritt jedoch nur dann glatt ein, wenn die Gruppe . CO . CH_3 vorhanden ist. Die Methylgruppe ermöglicht die Ringschliessung, denn Benzylidenacetophenon bildet kein dem Benzylidenaceton entsprechendes Product.

An die Stelle des Malonesters kann Cyanessigester treten. Durch Einwirkung des letzteren auf Benzylidenaceton entsteht in guter Ausbeute:



das Nitril der Phenyldihydroresorcylsäure.

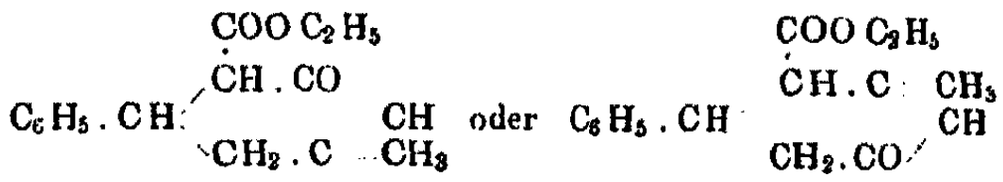
Analyse: Ber. Procente: N 6.57.
Gef. » » 6.70.
Natriumsalz: Ber. Procente: Na 9.79.
Gef. » » 10.03.

Die Verbindung krystallisirt aus Weingeist nach längerem Stehen in Prismen, schmilzt nach vorhergehender Rothfärbung und Zersetzung gegen 175° und giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Acetessigester dagegen reagirt anders. Mit Benzylidenaceton erhält man keinen Körper von sauren Eigenschaften, sondern neben einem Oel einen Ester von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_3$, Benzylidenaceton + Acetessigester — H_2O, der aus Alkohol in kurzen, harten Prismen krystallisirt und bei 94° schmilzt[1]). Er giebt mit Eisenchlorid nach einigen Minuten eine grüne Färbung.

Analyse: Ber. Procente: C 74.42, H 6.98.
Gef. » » 74.15, » 7.06.

Seine Constitution könnte durch



veranschaulicht werden.

Die Condensation mit Acetessigester gehört offenbar zu den Reactionen der 1.5-Diketone, deren näheres Studium Knoevenagel[2]) in Aussicht gestellt hat.

Die Fortsetzung meiner Untersuchungen wird dieses Gebiet nicht berühren.

[1]) Vergl. Michael, Journ. prakt. Chem. 49, 23.
[2]) Diese Berichte 26, 1085.

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

Inhaltsangabe zu No. 14.

Seite

Sitzung vom 28. Juli 1894 . . 2059

Mittheilungen:

387. **Classen, Alex.**, Quantitative Analyse durch Elektrolyse . 2060
388. **Zaloziecki, R.**, Ueber terpenartige Kohlenwasserstoffe im Erdöl 2081
389. **Ahrens, Felix B.**, Ueber die Einwirkung von Piperidin auf Acetessigester 2088
390. —, Ueber die Einwirkung von Chloroform und Aetzkali auf Piperidin 2090
391. **Bredt, J.**, Ueber die Constitution des Camphers. II. 2092
392. **Hantzsch, A.**, Bemerkungen über Stereoisomerie der benzoldiazosulfonsauren Salze . 2099
393. **Bruner, L.**, Ueber die Schmelzwärmen einiger organischen Verbindungen . . 2102
394. **Haeussermann, C. u. Teichmann, H.**, Zur Kenntniss der Diphenole. I. 2107
395. **Staedel, W.**, Abkömmlinge des Diphenylmethans und Benzophenons 2109
396. —, Notiz über *m*-Nitrobenzylalkohol 2112
397. **Aschan, Ossian**, Ueber eine neue Spaltungsreaction des Bromcamphersäureanhydrids 2112
398. **Kühling, O.**, Ueber die Oxydation des Tolualloxazins . 2116
399. **Herzig, J.**, Ueber die Aetherificirung der aromatischen Hydroxylgruppe 2119
400. **v. Pechmann, H.** und **Seeberger, L.**, Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *s*-Benzoylphenylhydrazin 2121
401. **Schunck, E.** und **Marchlewski, L.**, Zur Kenntniss des Anthrachinonoxims . . 2125
402. **Michael, Arthur**, Ueber die Einwirkung von Natriummalonäthylester auf Benzalaceton 2126
403. — und **Tissot, G.**, Ueber die Brommesaconsäure . . 2130

Seite

404. **Otto, Robert**, Löslichkeit des Phenylhydrazins in wässerigen Lösungen der Alkalisalze von Sulfinsäuren, Sulfonsäuren, Fettsäuren und Gallensäuren 2131
405. **Balbiano, L.**, Ueber die Oxydation der Camphersäure . 2133
406. **Dressel, O.** und **Kothe, R.**, Ueber Sulfirungen in der Naphtalinreihe 2137
407. **Rehländer, P.**, Ueber einige Oxazoline und Thiazoline der Anissäurereihe 2154
408. **Banse, Guido**, Ueber einige Abkömmlinge des *p*-Cyantoluols 2161
409. **Lehmann, M.**, Ueber einige geschwefelte Abkömmlinge des Propylamins 2172
410. **Hinsberg, O.**, Ueber die Einwirkung von Phosphortri- und -Pentachlorid auf *o*-Toluylendiamin 2178
411. — und **König, F.**, Ueber einige hydrirte Chinoxaline 2181
412. — und **Funcke, Fr.**, Ueber die Aldehydinreaction . . 2187
413. **Werner, Alfred** und **Buss, H.**, Ueber Benzhydroximsäurechlorid 2193
414. **Meldola, R. u. Streatfeild, J. W.**, Notiz über Paradinitrodiazoamidobenzol 2201
415. **Fischer, Emil** und **Hunsalz, Paul**, Ueber den Hydrazinoacetaldehyd. II. (Hydrazinoäthanal) 2203
416. **Haeussermann, C. u. Grell, Fr.**, Zur Kenntniss der Dinitrotoluole 2209
417. **Gaess, F. u. Ammelburg, A.**, Ueber das Verhalten einiger Nitro-*β*-diazonaphtaline . . 2211
418. **Kossel, A.** und **Neumann, Albert**, Darstellung und Spaltungsproducte der Nucleïnsäure (Adenylsäure) . . . 2215
419. **Erlenmeyer, E. jun.** und **Knight, N.**, Ueber die Entstehung von Oxylactonen aus Phenylbrenztraubensäure . . 2222

		Seite
420.	**Jannasch, P.** und **Rose, E.**, Ueber Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd . . .	2227
421.	**Damerow, F.**, Synthese des 3-Aethylisochinolins . . .	2232
422.	**Reissert, Arnold**, Ueber hydrirte Naphtinoline . .	2244
423.	**Schall, C.**, Zur Existenz stereomerer Carbodiphenyl- und Ditolylimide. Entgegnung auf die Ansicht der Herren W. v. Miller und J. Plöchl	2260
424.	**Bodländer, G.**, Das Gasbaroskop und dessen Anwendung für die Stickstoffbestimmung nach Dumas und für die Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer . .	2263
425.	**Wagner, Georg**, Zur Oxydation cyklischer Verbindungen	2270
426.	**Harries, C. D.**, Aethanhydrazoäthan	2276
427.	**Rimbach, E.**, Ueber das Verhältniss der Saccharimetergrade zu Kreisgraden für Natriumlicht	2282
428.	**v. Laszczynski, St.**, Ueber die Löslichkeit einiger anorganischer Salze in organischen Flüssigkeiten . .	2285
429.	**Biltz, H.**, Phenylhydrazone des Salicylaldehyds . . .	2288
430.	**Koenigs, W.** und **Hoerlin, J.**, Ueber das Cinchotin oder Hydrocinchonin	2290
431.	**Gattermann, L.** u. **Rüdt, H.**, Ueber die Condensation aromatischer Alkohole mit Nitrokohlenwasserstoffen . . .	2293
432.	**Tafel, Julius**, Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Alkohol . . .	2297
433.	**Kann, Moses** und **Tafel, Julius**, Ueber α-Phenyläthylamin (Amino-1^1-äthylbenzen)	2306
434.	**Senfter, Ludwig** u. **Tafel, Julius**, Ueber γ-Phenylpropylamin (Amino-1^3-propylbenzen) und seine Ueberführung in Allylbenzol (Propenyl-1^1-benzen)	2309
435.	— —, Zur Kenntniss der γ-Amidovaleriansäure (Amino-4-pentansäure) und des Methylpyrrolidons	2313
436.	**Beckh, Walter** und **Tafel, Julius**, Zur Kenntniss des Diazoamidobenzols . . .	2315
437.	**Schöpff, M.**, Ueber symmetrisches Diamidoacridon .	2316
438.	—, Condensationen mit Formaldehyd	2321
439.	**Willgerodt, C.**, Ueber die Existenz der Metajodoso-, der Metajodo- und der *p*-Jodosobenzoësäure	2326
440.	**Knoevenagel, E.**, Ueber Derivate des 1,3-Diketocyclohexans (Dihydroresorcins) .	2337
441.	—, Ueber eine Darstellungsweise der Glutarsäure . .	2345
442.	—, Synthese des symmetrischen Carvacrols	2347
443.	**Beckmann, Ernst**, Ueber Campherpinacon	2348
444.	**Witt, Otto N.** und **Helmolt, Hans von**, Ueber die Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe [III. Mitthlg.]	2351
445.	— und **Buntrock, Arthur**, Ueber die Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe [IV. Mitthlg.]	2358
446.	**Lesser, Rudolf**, Zur Kenntniss der Monosulfosäuren des Phenyl-β-Naphtylamins und der aus ihnen entstehenden Azofarbstoffe	2368
447.	**Witt, Otto N.** und **Schmitt, Georg**, Ueber naphtylirte Benzolsulfamide und Toluolsulfamide	2376
448.	**Brühl, J. W.**, Studien über Tautomerie	2378
449.	**Aschan, Ossian** und **Brühl, J. W.**, Tautomerisation von Oxymethylenverbindungen .	2398
450.	**Stobbe, Hans** u. **Kloeppel, Edmund**, Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzaldehyd und Bernsteinsäurediäthylester	2405
451.	**Manasse, O.**, Ueber eine Synthese aromatischer Oxyalkohole	2409
452.	**Paal, C.** und **Vanvolxem, L.**, Ueber die Constitution der Söderbaum-Widman-schen Phendihydroaci- und Thiomiazine	2413
453.	— und **Commerell, O.**, Synthesen von Cumothiazonderivaten	2427

		Seite
454.	**Wagner, Georg**, Synthese ungesättigter Alkohole	2434
455.	**Einhorn, Alfred** und **Willstätter, Richard**, Ueber das Methylbetaïn des Anhydroecgonins	2439
456.	— und **Frey, Carl**, Zur Kenntniss des Eugenols und Isoeugenols	2455
457.	— u. **v. Hofe, Christian**, Ueber die Phenacyl- und Acetonyleugenole	2461
458.	— und **Meyenberg, Alex.**, Ueber die Hexahydroanthranilsäure und die Hexahydrosalicylsäure	2466
459.	**Dieckmann, W.**, Reduction des β-Ketohexamethylencarbonsäureesters zur Hexahydrosalicylsäure	2475
460.	**Fischer, Emil** u. **Beensch, Leo**, Ueber einige synthetische Glucoside	2478
461.	—, Ueber einige Osazone und Hydrazone der Zuckergruppe	2486
462.	**Gabriel, S.** und **Posner, Theodor**, Zur Kenntniss des o-o_1-α-Tricyandibenzyls	2492
463.	**Busch, Max**, Ueber eine neue Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und primären Hydrazinen	2507
464.	**Semmler, F. W.**, Ueber Linaloolen, $C_{10}H_{18}$	2520
465.	**Jannasch, P.** u. **Weiler, M.**, Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monobrommesitylen	2521
466.	**Ingle, Harry**, Ueber Paradiacetylbenzol	2526
467.	**Hantzsch, A.** u. **Freese, H.**, Schwefelhaltige Begleiter der Anilinbasen und deren Farbenreactionen	2529
468.	**Blau, Fritz**, Zur Constitution des Nicotins [IV. Mittheilg.]	2535
469.	**Loth, Franz** und **Michaelis, A.**, Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige organische Verbindungen	2540
470.	**Klieeisen, J.**, Ueber die Thionylverbindungen substituirter Phenylhydrazine und der Hydrazinbenzoësäuren	2549
471.	**Michaelis, A.**, Ueber die o- und n-Chlorphosphine der aromatischen Reihe	2556
472.	**Kunz, Ph.**, Ueber die o-Chlorphosphine des Phenols und der Naphtole	2559
473.	**Knauer, W.**, Ueber die o-Chlorphosphine der zweiatomigen Phenole	2565
474.	**Michaelis, A.** u. **Schulze, G.**, Ueber die n-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine [II. Mittheilg.]	2572
475.	**Tiemann, Ferd.**, Zur Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol	2580
476.	**Bamberger, Eugen**, Ueber Stereomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der Isodiazokörper	2582
477.	—, Ueber die »stereoisomeren« Diazoamidoverbindungen von A. Hantzsch	2596
478.	—, Zur Constitution der Diazobenzolsäure	2601
479.	**Wolffenstein, Rich.**, Ueber Conium-Alkaloïde	2611
480.	—, Ueber Coniin	2615
481.	**Gradenwitz, H.**, Zur Kenntniss der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°	2621
482.	**Heuck, R.**, Ueber Furalcyanacrylsäure und deren Derivate	2624
483.	**Täuber, Ernst**, Ueber die einseitige Diazotirung des Benzidins	2627
484.	**Bistrzycki, A.** u. **Oehlert, G. J.**, Ueber Condensationsproducte von o-Aldehydsäuren mit Phenolen [I. Mittheilg.]	2632
485.	**Gernhardt, V.**, Berichtigung	2640
	Berichtigungen	2641
	Referate: Siehe nachstehend.	
	Bericht über Patente von Ulrich Sachse: Siehe nachstehend.	

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Ahrens, F. B. 2088. 2090.
Ammelburg, A. 2211.
Aschan, O. 2112. 2398.
Balbiano, L. 2133.
Bamberger, E. 2582. 2596. 2601.
Banse, G. 2161.
Beckh, W. 2315.
Beckmann, E. 2348.
Beensch, L. 2478.
Biltz, H. 2288.
Bistrzycki, A. 2632.
Blau, F. 2535.
Bodländer, G. 2263.
Bredt, J. 2092.
Brühl, J. W. 2378. 2398.
Bruner, L. 2102.
Buntrock, A. 2358.

Busch, M. 2507.
Buss, H. 2198.
Classen, A. 2060.
Commerell, O. 2427.
Damerow, F. 2232.
Dieckmann, W. 2475.
Dressel, O. 2137.
Einhorn, A. 2439. 2455. 2461. 2466.
Erlenmeyer, E. jun. 2222.
Fischer, E. 2208. 2478. 2486.
Freese, H. 2529.
Frey, C. 2455.
Funcke, F. 2187.
Gabriel, S. 2492.
Gaess, F. 2211.
Gattermann, L. 2293.
Gernhardt, V. 2640.
Gradenwitz, H. 2621.
Grell, F. 2209.
Haeussermann, C. 2107. 2209.
Hantzsch, A. 2099. 2529.
Harries, C. D. 2276.
Helmolt, H. v. 2351.
Herzig, J. 2119.
Heuck, R. 2624.
Hinsberg, O. 2178. 2181. 2187.
Hoerlin, J. 2290.
v. Hofe, Ch. 2461.
Hunsalz, P. 2203.
Ingle, H. 2526.
Jannasch, P. 2227. 2521.
Kann, M. 2306.
Kliesisen, J. 2549.
Kloeppel, E. 2405.
Knauer, W. 2565.
Knight, N. 2222.
Knoevenagel, E. 2337. 2345. 2347.
König, F. 2181.
Koenigs, W. 2290.
Kossel, A. 2215.
Kothe, R. 2137.
Kübling, O. 2116.
Kunz, Ph. 2559.
v. Laszczynski, St. 2285.
Lehmann, M. 2172.
Lesser, R. 2363.
Loth, F. 2540.
Manasse, O. 2409.
Marchlewski, L. 2125.
Meldola, R. 2201.
Meyenberg, A. 2466.
Michael, A. 2126. 2130.
Michaelis, A. 2540. 2556. 2572.
Neumann, A. 2215.
Oehlert, G. J. 2632.
Otto, R. 2131.
Paal, C. 2413. 2427.
v. Pechmann, H. 2121.
Posner, Th. 2492.
Rehländer, P. 2154.
Reissert, A. 2244.
Rimbach, E. 2282.
Rose, E. 2227.
Rüdt, H. 2293.
Schall, C. 2260.
Schmitt, G. 2370.
Schöpff, M. 2316. 2321.
Schulze, G. 2572.
Schunck, E. 2125.
Seeberger, L. 2121.
Semmler, F. W. 2520.
Senfter, L. 2309. 2313.
Staedel, W. 2109. 2112.
Stobbe, H. 2405.
Streatfeild, J. W. 2201.
Täuber, E. 2627.
Tafel, J. 2297. 2306. 2309. 2313. 2315.
Teichmann, H. 2107.
Tiemann, F. 2580.
Tissot, G. 2130.
Vanvolxem, L. 2413.
Wagner, G. 2270. 2434.
Weiler, M. 2521.
Werner, A. 2193.
Willgerodt, C. 2326.
Willstätter, R. 2489.
Witt, O. N. 2351. 2358. 2370.
Wolffenstein, R. 2611. 2615.
Zaloziecki, R. 2081.

Referate.

Seite

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Lea, M. Carey, Umwandlungen von mechanischer in chemische Energie. [Dritte Abhandl.]. Die Wirkung von scheerendem Zwang [Fortsetzung] 539

Deeley, R. M., Die Oxyde der Elemente und das periodische Gesetz 539

Aston, E. u. Ramsay, W., Die Molecularformeln einiger Flüssigkeiten, bestimmt durch ihre moleculare Oberflächenenergie . . . 539

Seite

Walker, J., Die Siedepunkte homologer Verbindungen. I. Einfache und gemischte Aether 540

Pickering, S. U., Prüfung einiger neuer Gefrierpunktsbestimmungen 540

Zehnder, L., Ueber Natriumstickstoff 541

Kayser, H. u. Runge, C., Ueber die Spectra von Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismuth 541

— —, Beiträge zur Kenntniss der Linienspectra 541

Rydberg, J. R., Beiträge zur Kenntniss der Linienspectra . . 541

Seite

Kawalki, W., Untersuchungen über die Diffusionsfähigkeit einiger Elektrolyte in Alkohol. Ein Beitrag zur Lehre von der Constitution der Lösungen 541
Büry, O., Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn E. Pringsheim über »Das Kirchhoff'sche Gesetz und die Strahlung der Gase« 542
Paschen, F., Ueber die Emission von Gasen 542
Dieterici, C., Ueber die Beziehung von Gefrierpunktsdepression und osmotischem Druck von Lösungen 542
Steiner, P., Ueber die Absorption des Wasserstoffs in Wasser und in wässrigen Lösungen . . . 542
Völlmer, B., Die elektrische Leitfähigkeit von einigen Salzen in Aethyl- und Methylalkohol . . 543
Richarz, F., Ueber die elektrischen und magnetischen Kräfte der Atome 544
Lea, C., Eine neue Methode zur Bestimmung der relativen Affinitäten gewisser Säuren 545
Lehmann, O., Eine neue Erscheinung beim Durchgang der Elektricität durch schlecht leitende Flüssigkeiten 545
Dühring, U., Vertheidigung der ursprünglichen Fassung des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen gegenüber Herrn S. Young 545
Déguisne, C., Ueber die Frage nach einer Anomalie des Leitvermögens wässriger Lösungen bei 4° 545
Roloff, M., Beiträge zur Kenntniss der photochemischen Wirkung in Lösungen 545
Nickel, E., Ueber graphochemisches Rechnen. Theil VII: Ueber todte Räume im graphoprocentischen Felde (mit besonderer Berücksichtigung der Kalknatrongläser) 546
Jahn, H. u. Möller, G., Ueber die dispersionsfreie Molecularrefraction einiger organischer Verbindungen 547
Thomsen, J., Experimentelle Untersuchungen zur Feststellung des Verhältnisses zwischen den Atomgewichten des Sauerstoffs und Wasserstoffs 547
Arrhenius, S., Ueber die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen 548

Seite

Noyes, A. A., Die Wasserstoffionabspaltung bei dem sauren Kaliumtartrat 548
— u. Clement, A. A., Löslichkeit des sauren Kaliumtartrats bei Gegenwart anderer Salze . 548
Jones, H. C., Ueber die Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser in Gegenwart von Essigsäure 549
Natanson, L., Ueber die kinetische Bedeutung der Dissipationsfunction 549
Dühring, U., Prioritätsreclamation gegenüber Herrn E. Colot und Herrn S. Young, betreffend das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen 549
Thorpe, T. E. u. Rodger, J. W., Ueber die Beziehung zwischen der inneren Reibung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur . . 549
Penfield, S. L. und Minor jr., J. C., Ueber die chemische Zusammensetzung und die bezüglichen physikalischen Eigenschaften des Topas 550
Foerster, F., Ueber die Einwirkung von Säuren auf Glas . 550
—, Ueber die Erscheinungen bei der Verwitterung der Gläser und bei der Zersetzung derselben durch Wasser 550
Stohmann, F. u. Langbein, H., Calorimetrische Untersuchungen. 31. Ueber die thermischen Vorgänge bei der Bildung einiger Aminsäuren und Nitrile . . . 551
Cohn, G., Regelmässigkeiten von Siede- und Schmelzpunkten . . 551
Herfeldt, G., Zur Kenntniss des chlorchromsauren Kaliums . . 552
Löwenthal, S., Zur Kenntniss der chlor- und amidochromsauren Salze 552
Arctowski, H., Ueber die künstliche Darstellung von Hämatit . 553
Smith, E. F. u. Wallace, D. L., Doppelbromüre von Palladium . 553
— u. Sargent, G. W., Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Molybdänsäure . . 553
Kehrmann, F. und Böhm, E., Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren. VI. Spaltungsproducte der Phosphorluteowolframsäure 554
Cossa, A., Ueber die Andersonsche Reaction 554

Seite

Gennari, G., Spectrochemie des Cumarons und des Indens . . 555
Montemartini, C., Dimorphismus des Kaliumfluorborats 555
Alvisi, U., Untersuchungen über die complexen anorganischen Säuren [Vorläufige Mittheilung] . . . 555
Carrara, G., Ueber die Affinitätscoëfficienten der Alkylsulfide zu den Alkyljodiden 556
Angeli, A., Ueber ein neues, explosives Gemenge 556
Miolati, A., Ueber die Stabilität der Imide zweibasischer Säuren . 557
Hartog, P. J. und Sims, W. E., Thionylbromid 558
Shenstone, W. A. u. Beck, C. R., Ueber die Herstellung von Platinchlorür und über die Einwirkung von Chlor auf Quecksilber . . 558
Hodgkinson, W. R. u. Limpach, L., Einige Beziehungen zwischen der Constitution und den physikalischen Constanten bei aromatischen Aminen 558
Deeley, R. M., Ein neues Atomdiagramm und eine neue periodische Anordnung der Elemente . 559
Reed, L., Ueber die capillare Trennung gelöster Substanzen . 559
Baker, H. B., Der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Beförderung chemischer Einwirkung. [Vorläufige Mittheilung] 560
Shields, J., Die relativen Stärken oder Aviditäten einiger Verbindungen von schwach saurer Natur 560
Bloxam, W. P., Die Sulfide und Polysulfide des Ammoniums . . 560
Goyder, G. A., Stibiotantalit, ein neues Mineral 562
Jackson, D. H., Ueber Hyponitrite 562
Pendlebury, W. H. u. Killop, Mc., Die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat . . . 562
Perkin, W. H., Die magnetische Drehung des Chlorwasserstoffs in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie von Chlornatrium und von Chlor 562
Brauner, R., Ueber Fluorplumbate und freies Fluor 563
Perkin, W. H., Die magnetische Drehung einiger halogenhaltiger Abkömmlinge von fetten Säuren, sowie der Essigsäure und der Propionsäure, des Phosgens und des Chlorkohlensäureäthers . . 564

Seite

Holt, W. u. Sims, W. E., Ueber die Oxydation der Alkalimetalle 565
Bailey, G. H., Verflüchtigung von Salzen beim Verdampfen. [Vorläufige Mittheilung] 565
Titherley, A. W., Die Amide von Natrium, Kalium und Lithium . 566
Divers, E. u. Haga, T., Oximidosulfonate oder Sulfazotate . . 567

Organische Chemie.

Claus, Ad., Ueber Stereoisomerie und die sogen. stereochemische Isomerie 569
Willgerodt, C., Berichtigungen der Ansichten V. Meyer's über Jodoso- und Jodoverbindungen . 570
v. Hoessle, C. H., Notiz über den Paraoxybenzoësäuremethylester 570
Brühl, J. W., Berichtigung . . 570
v. Meyer, E., Notiz über Phenylisoxazolonimid 570
Claus, Ad., Ueber die Constitution des Benzols 570
Claus, Ad., und Reinhard, K., Parabromchinolin. III. *p-ana-γ*-Tribromchinolin und *o-p-ana-γ*-Tetrabromchinolin 571
Claus, Ad. und Ammelburg, Alf., Metaanadibromchinolin. IV. *m-ana-γ*-Tribromchinolin und V. *o-m-ana*-Tribromchinolin . . . 572
Vaubel, W., Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom 573
Donath, Ed., Ueber invertirende Wirkungen des Glycerins . . . 574
Walter, J., Zur Darstellung des Chinolins 574
Wurgaft, J., Condensation von Aldehyden mit α-Naphtohydrochinon und α-Naphtochinon. [Vorläufige Mittheilung] 574
Bechert, C., Ueber die Condensation von Aldehyden und Cyaniden 575
Vaubel, W., Der Benzolkern. II. 576
Lebedeff, J., Umwandlung der Elaïdinsäure in Isoöl- und Oelsäure 576
Saytzeff, N., Umwandlung der Brassidinsäure in Isoeruka- und Erukasäure 577
Joukowsky, M., Oxydation der Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung . . 577
Talanzeff, S., Zur Geschichte der Behensäure 577

Seite

Saytzeff, M. C. u. Alex., Ueber die Einwirkung von Natriumbisulfit und schwefliger Säure auf Oel- und Erukasäure 577
— Alex., Zur Frage nach der Constitution der Oelsäure, Erukasäure und der mit ihnen isomeren Säuren 577
Deninger, A., Ueber *o*-Oxydiphenylamin 578
Walter, R., Ueber synthetische Versuche mittels Natrium und Nitrile 578
Marchlewski, S., Zur Constitution der Anilinverbindungen der Glucose 579
Henry, L., Ueber die Hydrate der Alkylamine 579
Anderlini, F., Einwirkung des Aethylendiamins auf einige Bicarbonsäuren. Einwirkung des Aethylendiamins auf die Anhydride zweibasischer Säuren . . 580
Ampola, G., Ueber eine Verbindung der Pikrinsäure mit Anethol 580
Magnanini, G. u. Bentivoglio, F., Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bernsteinsäure in Gegenwart von Chlorcalcium . 580
Biginelli, P., Metaoxyacetophenon und Abkömmlinge desselben . . 580
Tassinari, G., Ueber Diacidanilide. [II. Mittheilung] . . 581
Pellizari, G. und Cuneo, G., Untersuchungen über das Guanidin. IV. Amidoguanidin und seine Abkömmlinge 582
Anderlini, F., Ueber die Anhydride der Korksäure, Azelaïn- und Sebacinsäure 588
Pellizari, G., Guanazol und seine Abkömmlinge 583
— und Cuneo, G., Urazol und Triazol 584
Daccomo, G., Ueber die chemische Natur der Filixsäure 584
Tarugi, N., Ueber die Nitrocampher 585
Zanetti, C. U. und Levi, E., Synthese von Pyrrolverbindungen aus Nitrosoketonen 585
Purgotti, A., I. Ueber das 2.4-Dinitrophenylhydrazin und über das Pikrylhydrazin und ihre Abkömmlinge. II. Wirkung des Hydrazinhydrats auf Chloranil . 586
Guareschi, J., Ueber das β-Cyan-γ-phenylpseudocarbostyril . . . 589
Balbiano, L., Ueber eine Platinverbindung des Glyoxalins . . 589

Seite

Biginelli, P., Ueber carboxylirte Cumarine 589
Angeli, A., Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminocampher 590
Moody, G. T., Untersuchungen über Umwandlungen in Isomere. Orthoxylolsulfonsäuren . . . 591
—, Untersuchungen über Umwandlungen in Isomere. Phenetolsulfosäuren 591
Meldola, R., Einwirkung der salpetrigen Säuren auf 1-Amido-2-naphtol; eine Berichtigung . 592
Hodgkinson, W. R. u. Coote, A. H., Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Mono- und Dicarbonsäuren bei hohen Temperaturen 592
Meldola, R., Die Darstellung von 2.4-Dinitro-α-naphtylamin aus seinen Acetyl- und Valerylabkömmlingen 592
Hall, J. A., Nitroabkömmlinge des Phenolphtaleïns 593
Travers, M. W., Ein Verfahren zur Darstellung von Acetylen . 593
Kipping, F. St., Entstehung des 2.6-Dimethyl-1-ketohexaphens aus Dimethylpimelinsäure 594
Perkin jun., W. H., Ueber Sulfocamphylsäure 594
Fenton, H. J. H., Die Oxydation von Weinsäure bei Gegenwart von Eisen 595
Meldola, R. und Burls, F. B., Ueber eine Metaazoverbindung . 595
Kipping, F. St. u. Pape, W. J., Die Entstehung neuer halogenhaltiger Campherabkömmlinge durch Einwirkung der Hitze auf Sulfonchloride 596
Chapman, A. C., Ueber Hopfenöl. [Vorläufige Mittheilung] . . . 596
Kipping, F. St., Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptylchlorid 597
Leicester, J., Die Einwirkung von Chinonen auf Metanitranilin und Nitroparatoluidin. [Vorläufige Mittheilung] 597
Thudichum, J. L. W., Einwirkung von Benzoylchlorid auf Harn bei Gegenwart von Alkali. Bildung von Benzoylabkömmlingen des Urochroms 598
Kipping, F. St., Die Umwandlung von α-Hydrindon in Hydrocarbostyril 598
Dunstan, W. R. u. Luxmoore, C. M., Die Eigenschaften der

Seite

Benzaldoxime und einiger ihrer Abkömmlinge 599
Armstrong, H. E. u. Lapworth, A., Ueber die Wirkung von Säurechloriden und Nitraten auf einander 600
Jalowetz, E., Ueber die präexistirenden Kohlenhydrate des Malzes 600
Henriques, R., Ueber die Vulkanisation des Kautschuks . . 601
Leichmann, G., Ueber eine schleimige Gährung der Milch . 601
Dennstedt, M. und Ahrens, C., Ueber das Hamburger Leuchtgas 601
Roberts, Ch. F., Ueber die blaue Jodstärke 602

Analytische Chemie.

Vedrödi, V., Die Zersetzung der Albuminate durch die Hydrate der Alkalien 603
Borntträger, H., Ueber eine einfache Aufarbeitung der Molybdänrückstände, sowie über einige Erfahrungen bei der Phosphorsäurebestimmung mittels der Molybdänmethode 603
Schall, C., Zur Dampfdichtebestimmung und über ein Verfahren, ohne Luft- oder Wasserluftpumpe zu evacuiren 604
Schjerning, H., Ueber die quantitative Trennung der in Bierwürze enthaltenen, amorphen, stickstoffhaltigen organischen Verbindungen 604
Fleitmann, Th., Ueber die quantitative Bestimmung der gewöhnlichsten Beimischungen des im Handel vorkommenden Reinnickels oder Walznickels 604
Barbéra, A. G., Ein neues Ureometer mit Quecksilber 605
Garbutt, L., Mittheilung über eine Bürettenform für schnelle Titration 605
Mitchell, C. A., Analyse des Wassers aus dem Zem-Zem-Brunnen in Mekka 605
Lunge, G. u. Lwoff, A., Nachweisung und Bestimmung sehr kleiner Mengen von Stickstoffsäuren 605
Rüdorff, Fr., Quantitative Analyse durch Elektrolyse . . . 607
Killing, C., Zur gewichtsanalytischen Bestimmung reducirender Zucker mittels Fehling'scher Lösung 607
Wagner, P., Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken und unaufgeschlossenen, mineralischen Phosphaten 608
Thörner, W., Beitrag zur Untersuchung der Fette und Fettsäuren 608
Thomälen, H., Ueber die von Rüdorff empfohlenen Methoden der quantitativen Analyse durch Elektrolyse 608
Weber, C. O., Zur Analyse der Kautschukwaaren 609
Filsinger, F., Zur Untersuchung des Leinöls 610
Kyll, Th., Ein Kaliapparat und ein Absorptionsapparat . . . 610
van Lookeren-Campagne, C. J. Bericht über Indigountersuchungen 610

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Abrens, C. 601.
Alvisi, U. 555.
Ammelburg, Alf. 572.
Ampola, G. 580.
Anderlini, F. 580. 583.
Angeli, A. 556. 590.
Arctowski, H. 553.
Armstrong, H. E. 600.
Arrhenius, S. 548.
Aston, E. 539.
Bailay, G. H. 565.
Baker, H. B. 560.
Balbiano, L. 589.
Barbéra, A. G. 605.
Bechert, C. 575.
Beck, C. R. 558.
Bentivoglio, F. 580.
Biginelli, P. 580. 589.
Bloxam, W. P. 560.
Borntträger, H. 603.
Böhm, E. 554.
Brauner, B. 563.
Brühl, J. W. 570.
Burls, F. B. 595.
Bury, O. 542.
Carrara, G. 556.
Chapman, A. C. 596.
Claus, Ad. 569. 570. 571. 572.
Clement, A. A. 548.
Cohn, G. 551.
Coote, A. H. 592.
Cossa, A. 554.
Cuneo, G. 582. 584.
Daccomo, G. 584.
Deeley, R. M. 539. 559.
Déguisne, C. 545.
Deninger, A. 578.
Dennstedt, M. 601.
Dieterici, C. 542.
Divers, E. 567.
Donath, Ed. 574.
Dunstan, W. R. 599.
Dühring, U. 545. 549.
Fenton, H. J. H. 595.
Filsinger, F. 610.
Fleitmann, Th. 604.
Foerster, F. 550.

Garbutt, L. 605.
Gennari, G. 555.
Goyder, G. A. 562.
Guareschi, J. 589.
Haga, T. 567.
Hall, J. A. 598.
Hartog, P. J. 558.
Henriques, R. 601.
Henry, L. 579.
Herfeldt, G. 552.
Hodgkinson, W. R. 558. 592.
Hoessle, C. H. v. 570.
Holt, W. 565.
Jackson, D. H. 562.
Jahn, H. 547.
Jalowetz, E. 600.
Jones, H. C. 549.
Joukowsky, M. 577.
Kawalki, W. 541.
Kayser, H. 541.
Kehrmann, F. 554.
Killop, Mc. 562.
Killing, C. 607.
Kipping, F. St. 594. 596. 597. 598.
Kyll, Th. 610.
Langbein, H. 551.
Lapworth, A. 600.
Lea, M. C. 589. 545.
Lebedeff, J. 576.
Lehmann, O. 545.
Leicester, J. 597.
Leichmann, G. 601.
Levi, E. 585.
Limbach, L. 558.
van Lookeren-Campagne, C. J. 610.
Löwenthal, S. 552.
Lunge, G. 605.
Luxmoore, C. M. 599.
Lwoff, A. 605.
Magnanini, G. 580.
Marchlewski, S. 579.
Meldola, R. 592. 595.
v. Meyer, E. 570.
Minor jr. J. C. 550.
Miolati, A. 557.
Mitchell, C. A. 605.
Montemartini, C. 555.
Moody, G. T. 591.
Möller, G. 547.
Natanson, L. 549.
Nickel, E. 546.
Noyes, A. A. 548.
Pape, W. J. 596.
Paschen, F. 542.
Pellizari, G. 582. 588. 584.
Pendlebury, W. H. 562.
Perkin, W. H. 563. 564.
— jun., W. H. 594.
Penfield, S. L. 550.
Pickering, S. U. 540.
Purgotti, A. 586.
Ramsay, W. 589.
Reed, L. 559.
Reinhard, K. 571.
Richarz, F. 544.
Roberts, Ch. F. 602.
Rodger, J. W. 549.
Roloff, M. 545.
Runge, C. 541.
Rüdorff, Fr. 607.
Rydberg, J. R. 541.
Sargent, G. W. 558.
Saytzeff, M. C. 577.
—, Alex. 577.
—, N. 577.
Schall, C. 604.
Schjerning, H. 604.
Shenstone, W. A. 558.
Shields, J. 560.
Sims, W. E. 558. 565.
Smith, E. F. 558.
Steiner, P. 542.
Stohmann, F. 551.
Talanzeff, S. 577.
Tarugi, N. 585.
Tassinari, G. 581.
Thomsen, J. 547.
Thomälen, H. 608.
Thorpe, T. E. 549.
Thudichum, J. L. W. 598.
Thörner, W. 608.
Titherley, A. W. 566.
Travers, M. W. 598.
Vaubel, W. 573. 576.
Vedrödi, V. 608.
Völlmer, B. 543.
Wagner, P. 608.
Walker, J. 540.
Wallace, D. L. 558.
Walter, J. 574.
—, R. 578.
Weber, C. O. 609.
Willgerodt, C. 570.
Wurgaft, J. 574.
Zanetti, C. U. 585.
Zehnder, L. 541.

Sitzung vom 23. Juli 1894.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. G. Pulvermacher aus Rositz, sowie Hrn. Prof. Prescott aus Amerika, der der Sitzung als Gast beiwohnt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Büsdorf, Hans,
Scheitlin, Emil,
Ehret, Herm., } München;
Lehmann, Dr. Max, Pomritz;
Albahary, J., Berlin;
Buisson, Otto,
Buss, Friedr.,
Flebbe, Julius,
Görtz, Dr. A., } Darmstadt;
Schönherr, K.,
Schorlemmer, K.,
Grützner, Dr. B.,
Höhnel, M.,
Kassner, O., } Breslau;
Braun, R.,
Klimont, Dr. J., Wien;
Elich, Dr. E., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Bodewig, Dr. Anton, Biebrich (durch H. Reinhardt und K. Albrecht);
Ward, Delancy W., Columbia College, City,
Woltereck, H. C., 35 Wallstr., City, } New York (durch C. F. Chandler und Ch. E. Colby);
Jansen, Dr. Rob., 16 The Groves, Victoriapark, Manchester (durch S. Gabriel und Th. Posner);

Künnmann, Otto, } Labor. für angew. Chemie, München
Beermann, Heinr., } (durch C. Mai und R. Weinland);
Gerichten, E. E. Heinr., Chem. Inst., Göthestr., Strassburg i. E. (durch R. Fittig und Fr. Fichter).

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

387. Alex. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

(XI. Abhandlung.)

(Eingegangen am 28. Juni.)

I. Ueber das Messen der Stromstärke.

Die Chemiker haben es bekanntlich bislang vorgezogen, die chemischen Wirkungen des Stromes zur Messung desselben zu benutzen und die Stromstärke in Cubikcentimeter Knallgas auszudrücken. Ich habe bereits an anderer Stelle[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass das zu diesem Zwecke benutzte Knallgasvoltameter zu wissenschaftlichen Messungen unbrauchbar ist und dass die Spannung, welche das Instrument für sich verlangt, grösser sein kann, als die des Versuches. Ferner habe ich darauf hingewiesen, dass vergleichende Angaben mit dem Knallgasvoltameter (bei Strommessung ohne Einschaltung der Zelle) nur dann denkbar sind, wenn stets Schwefelsäure von derselben Concentration angewendet wird und die Platinelektroden gleiche Form und gleichen Abstand besitzen. Parallelversuche mit zwei Apparaten verschiedener Construction zeigten[2]), dass die Werthe Differenzen von 25 pCt. und mehr aufwiesen. Zur Messung der Stromstärke wurde nun bislang in der Art verfahren, dass die Messung vor Einschaltung und nicht, wie es selbstverständlich ist, unter gleichzeitiger Einschaltung der Zersetzungszelle in den Stromkreis geschah. Obwohl diese Art der Messung erfahrungsgemäss nicht ganz zu verwerfen ist, wenn genaue Angaben über Form und Abstand der Elektroden von einander und Concentration der Flüssigkeiten gemacht werden[3]), ist dieselbe dennoch als unzweckmässig zu bezeichnen, weil man

---

[1]) Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl. S. 53.
[2]) Classen, Diese Berichte 21, 2896.
[3]) Classen, Analyse durch Elektrolyse, S. 53.

bei Wiederholung der Versuche Anderer genöthigt ist, die Angaben entweder genau zu befolgen, was nicht immer durchgeführt werden kann — da bald schalen-, tiegel- oder kegelförmige Elektroden etc. vorgeschlagen werden (nach Geschmack und Belieben) — oder erst die Versuchsbedingungen zu ermitteln, unter welchen die Methoden für Elektroden abweichender Gestalt angewendet werden können. Die Literatur der letzten Jahre weist nun über Strommessungen Angaben auf, welche geradezu unglaublich erscheinen. So giebt ein Autor[1]), welcher sich die Aufgabe gestellt hatte, die Methoden Anderer einer kritischen Prüfung zu unterziehen, die Stromstärke bald mit einem Knallgasvoltameter, ohne Angabe über Form und Concentration der Säure, bald mit einem Ampèremeter von ganz verschiedenem Widerstand (indess ohne jede bezügliche Angabe) und endlich in Anzahl der angewendeten Elemente an. Der Strom, dessen Intensität für die meisten Fälle ganz unzureichend war, wurde nun vom Genannten in die Zelle geschickt, welche bald Tiegel-, bald Schalen- oder Kegelform, sämmtlich von unbekannter Oberfläche, besass. Das Fehlschlagen von Versuchen erklärte sich dann einfach dadurch, dass die Methoden, um deren Bestätigung es sich handelte, unausführbar, bezw. von dem Erfinder mit falschen Analysen-Resultaten ausgeschmückt waren. Wenn die bislang beliebte Art der Strommessung, bei Mangel an Sachkenntniss, zu derartigen Auswüchsen und Verwirrungen führen kann, so dürfte der Zeitpunkt gekommen sein, mit diesem System endgiltig zu brechen und in der Folge nur noch das Verhältniss der Stromstärke zur Polfläche der Elektrode, aus welcher die Abscheidung erfolgt, die Stromdichte, N. D_{100}, bezogen auf 100 qcm Elektrodenoberfläche und die Spannung anzugeben, deren Kenntniss die Anwendung einer Methode für jede beliebige Elektrodenform ermöglicht. Derartige Angaben liegen bereits von verschiedenen Autoren vor[2]). Wendet man bei der Strommessung ein Knallgasvoltameter oder Ampèremeter an und schaltet an Stelle des Messinstrumentes die Zelle mit dem Elektrolyten ein, so geht selbstverständlich nicht mehr der ursprünglich gemessene Strom durch die Zelle, sondern ein anderer, dem Widerstand des Elektrolyten entsprechender.

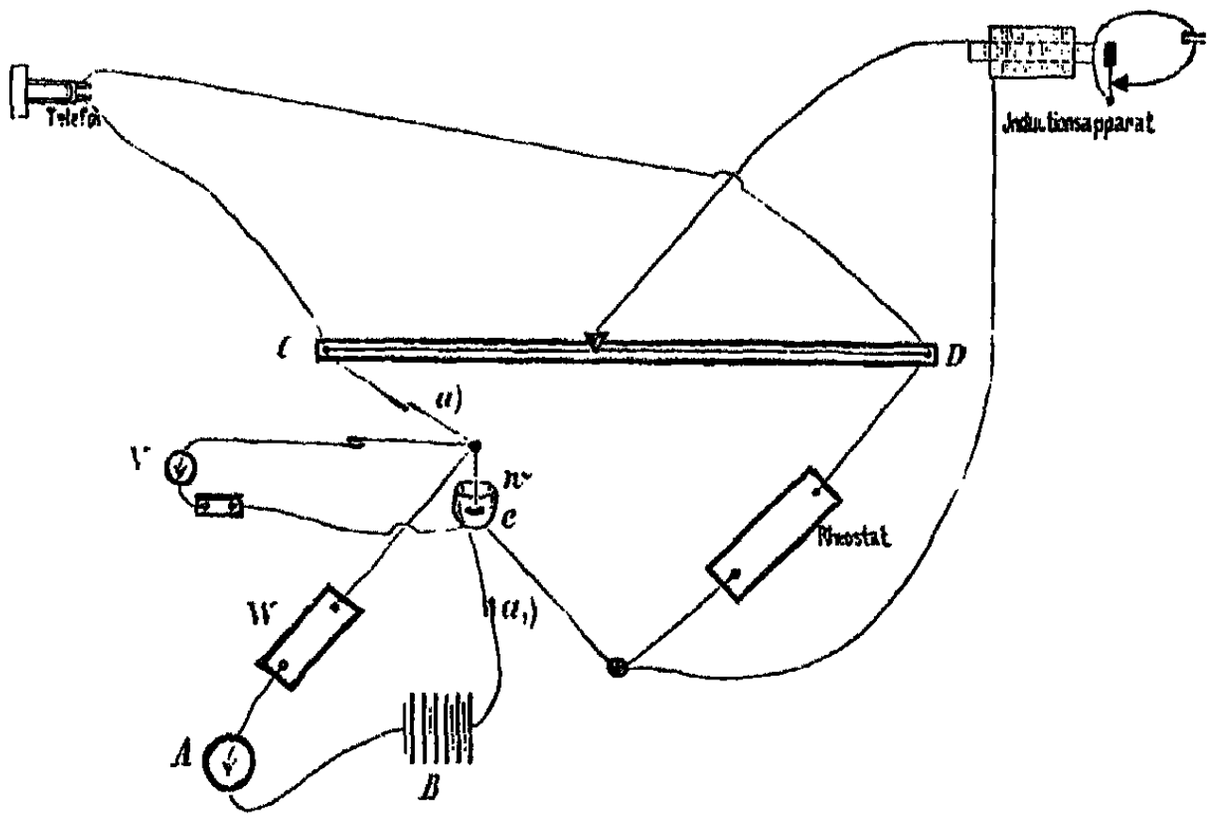
Ueber den Widerstand und die Polarisation einiger Metallsalzlösungen während des Processes der quantitativen Abscheidung, hat Hr. Engelmann einige Versuche ausgeführt. Damit die erhaltenen Angaben einen Vergleich gestatten, wurden gleich geformte Platinschalen

[1]) Rüdorff, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 3, 197, 695; 1893, 450.

[2]) Vergleiche v. Miller-Kiliani's Handbuch der analyt. Chemie, 2. Aufl. Classen, Elektrolyse, 3. Aufl. Oertel, Chem.-Zeit. 1893, S. 94. Classen, diese Berichte 27, 163.

und gleiche Flüssigkeitsmengen angewendet und gleiche Stellung der Anode eingehalten. Die Ausführung der Analyse geschah mit Hülfe der Akkumulatorenbatterie B Fig. 1, unter Einschaltung eines Ampèremeters A und eines Widerstandskastens W. Während der Elektrolyse

Fig. 1.



wurde die Wheatestone'sche Brücke C — D bei a ausgeschaltet und, während der Widerstandsmessung, die Akkumulatoren bei a_1. Zur Ermittelung der Klemmenspannung wurde das Voltmeter V mit der Platinschale in Verbindung gesetzt. Bei den nachfolgenden Angaben bezeichnet: A = Stromstärke im Ampèremeter, V = die Spannung in Volt an den Elektroden, W = Zuschalte-Widerstand zur Elektrolyse in Ohm, w = innerer Widerstand des Elektrolyten in Ohm, e = die Polarisation in Volt, t die Temperatur.

I. Kupfer als oxalsaures Ammoniumdoppelsalz. Methode Classen. 0.72 g Kupfervitriol, 100 ccm Flüssigkeit. Während der Elektrolyse wurde die Lösung mit Oxalsäure sauer gehalten [1]).

Zeit	10 Uhr	1 Uhr	2 Uhr
t =	50° C.	50°	45°
A =	0.3	0.3	0.4
V =	6.5	6.5	6.5
W =	7	7	7
w =	0.74	0.79	0.86
e =	5.28	5.27	5.15

[1]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl. S. 78.

Kupfer, Methode Luckow. 0.653 g Kupfervitriol, 20 ccm Salpetersäure, 165 ccm Flüssigkeit.

	2 Uhr	4 Uhr
t =	20°	23°
A =	1	1
V =	2.45	2.6
W =	4.5	3.5
w =	0.51	0.48
e =	1.94	2.12

Nickel aus Nickelammoniumoxalat, Methode Classen. 0.7455 g Nickelammoniumsulfat, 150 ccm Flüssigkeit.

	9 Uhr	11 Uhr	1 Uhr
t =	40°	35°	35°
A =	0.85	0.8	0.82
V =	3.2	3.25	3.5
W =	4.5	4	3.5
w =	0.8	0.92	0.96
e =	2.94	2.95	3.16

Zink aus Zinkammoniumoxalat, Methode Classen. 0.8185 g Sulfat. Während der Elektrolyse mit Weinsäure sauer gehalten (siehe weiter unten.) 150 ccm Flüssigkeit.

	2^{30} Uhr	2^{40} Uhr	3^{30} Uhr	4 Uhr	4^{30} Uhr
t =	19°	20.8°	23°	25°	60°
A =	0.8	0.8	0.82	0.8	0.82
V =	4.0	3.92	3.59	4	3.15
W =	3.5	3.5	0	1	0
w =	1.13	1.2	1.4	1.3	0.88
e =	3.09	2.96	2.44	2.94	2.43

Blei aus salpetersaurer Lösung, Methode Luckow. 0.973 g Bleinitrat, 30 ccm Salpetersäure, 150 ccm Wasser.

	4^{15} Uhr	6 Uhr	6^{45} Uhr
t =	21°	21°	22°
A =	0.5	0.45	0.5
V =	2.0	2.3	2.4
W =	2	0	0
w =	0.55	0.51	0.52
e =	1.72	2.07	2.08

Silber in Cyankalium, Methode Luckow. 0.4848 g Silbernitrat, 100 ccm Flüssigkeit.

	3 Uhr	4 Uhr	5 Uhr	6 Uhr	7 Uhr	Nachts	8 Uhr Vorm.
t =	17.1°	17.3°	30.4° [1])	31.2°	33°	—	20°
A =	0.4	0.56	0.59	0.6	0.8	—	0.4

[1]) Eintritt der Farbenänderung der Flüssigkeit.

	3 Uhr	4 Uhr	5 Uhr	6 Uhr	7 Uhr	Nachts	8 Uhr Vorm.
V =	2.4	1.8	4.16	4.18	4.2	—	3.95
W =	9.5	4	0.5	0.5	0.5	—	5.0
w =	1.68	1.7	1.6	1.72	1.75	—	2.46
e =	1.73	0.8	3.2	3.15	2.8	—	2.96

Cadmium in Cyankalium, Methode von Beilstein. 0.5368 g Cadmiumsulfat, 100 ccm Flüssigkeit.

	11 Uhr	12 Uhr	1 Uhr	2 Uhr	3 Uhr	4 Uhr	5 Uhr	6 Uhr
t =	22.5°	26.8°	29.1°	26.8°[1])	27.2°	27.3°	27.2°	27.2°
A =	0.4	0.5	0.5	0.44	0.43	0.42	0.41	0.41
V =	4.94	4.95	4.9	4.75	4.71	4.75	4.75	4.75
W =	1	1	1	2	2	2	2	2
w =	2.88	2.88	2.81	1.56	1.54	1.56	1.56	1.56
e =	3.79	3.51	3.49	4.06	4.05	4.1	4.1	4.1

Kupfer und Quecksilber in Cyankalium. 0.0818 g Kupfersulfat + 0.391 Quecksilberchlorid, 100 ccm Flüssigkeit.

	6^{30} Uhr	7 Uhr	7^{30} Uhr	8 Uhr	Nachts	8 Uhr Vorm.
t =	16.8°	21.3°	23.4°	24°	—	25°
A =	0.5	0.5	0.48	0.48	—	0.39
V =	3.32	3.33	3.4	3.4	—	3.9
W =	5	5	5	5	—	8.5
w =	0.82	0.74	0.74	0.76	—	1.03
e =	2.91	2.96	2.98	2.99	—	2.50

Diese Versuche beweisen u. A., dass die Widerstände der Elektrolyten in Cyankaliumlösungen grösser sind als die in oxalsauren Salzen und bestätigen dieselben, dass zur Ermittelung der Stromstärke, welcher durch die Zelle geht, das Messinstrument in den Stromkreis einzuschalten ist.

II. Einrichtung zum Messen der Stromstärke in mehreren Zellen mit einem einzigen Ampèremeter.

Gemeinschaftlich mit Hrn. C. Rüst.

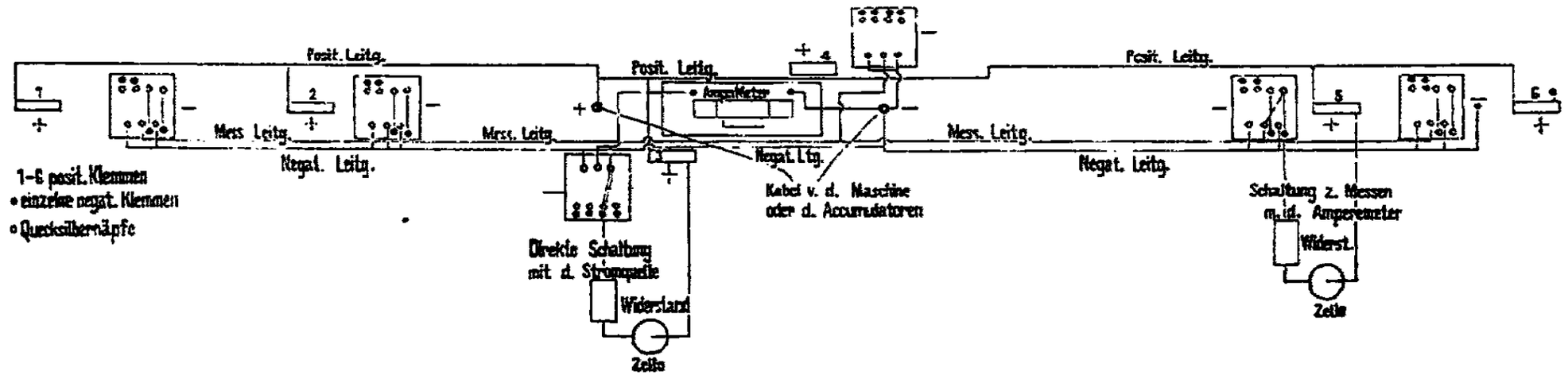
Die vorhin erwähnte Art der Strommessung würde für jeden Versuch ein Messinstrument verlangen, eine Bedingung, welche sich schwer erfüllen liesse, wenn eine grössere Anzahl von Elektrolysen gleichzeitig auszuführen sind. Ich glaube meinen Fachgenossen, welche die elektrolytischen Methoden einzuführen gedenken, einen Dienst zu erweisen, wenn ich im Nachfolgenden eine Einrichtung beschreibe, welche nur ein einziges Messinstrument verlangt und gestattet, sich zu jeder Zeit von der Stromstärke innerhalb einer der Zellen zu überzeugen. Diese Einrichtung hat sich im hiesigen Laboratorium seit einigen Jahren bewährt und ist dieselbe inzwischen vielfach in andere Laboratorien übergegangen.

Die Schaltungseinrichtung ergiebt sich aus Fig. 2.

[1]) Eintritt der Farbenänderung.

Fig. 2.

Schaltungseinrichtung zum Messen der Stromstärke in jeder einzelnen Schale mit nur einem Ampèremeter.

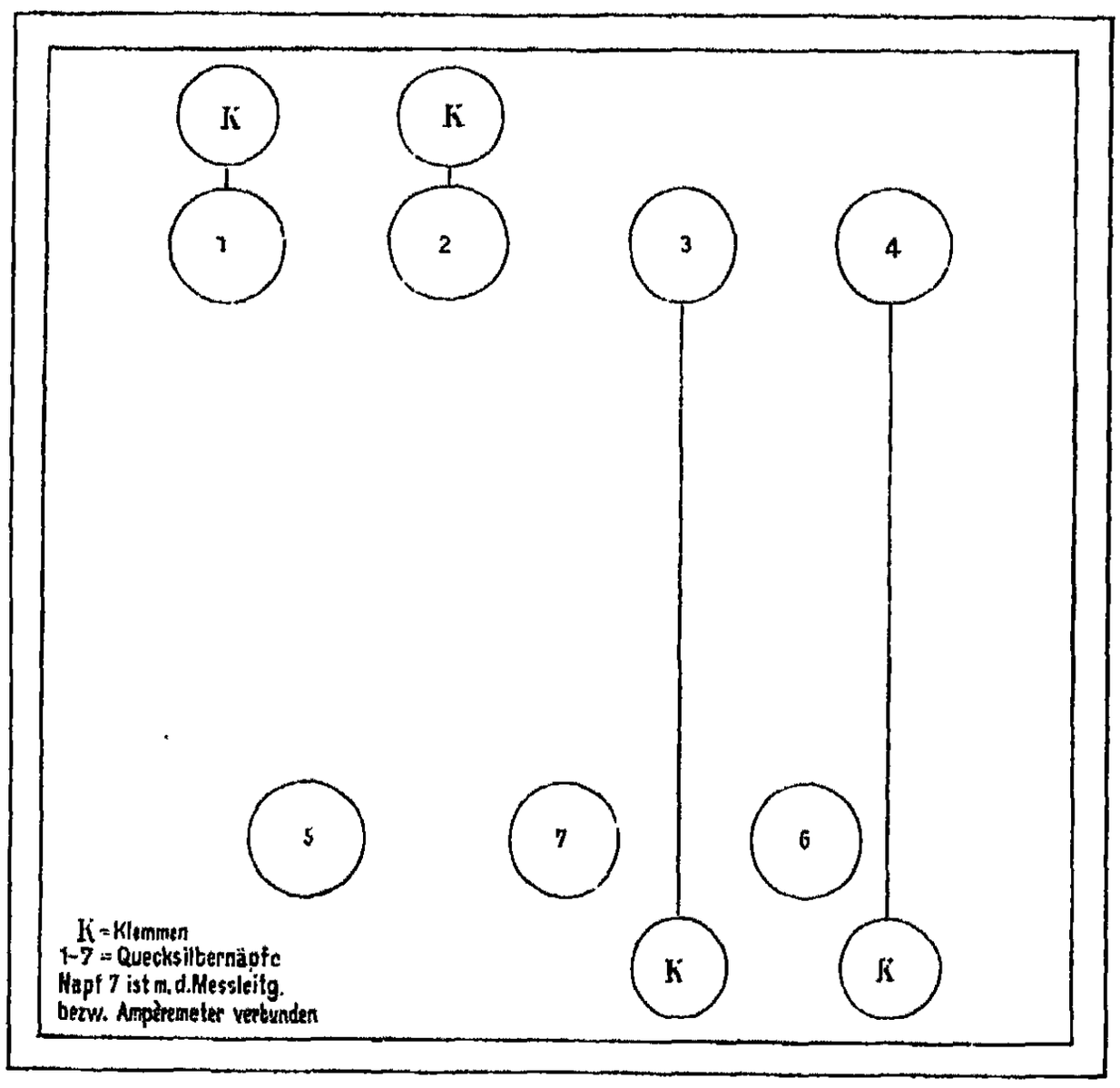


Elektrolysentisch im anorgan. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu Aachen. Unterrichts-Laboratorium.

Der Anschluss der Zellen mit der positiven Leitung der Stromquelle (Accumulatoren) wird bewirkt durch sechs Klemmschrauben (mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 bezeichnet), welche mit dem positiven Ende der Kabelleitung, die den Strom von 4 Accumulatoren zum Elektrolysentisch führt, verbunden sind. Zur Verbindung der Zellen mit dem negativen Pol der Stromquelle dienen Bretter mit einzelnen Klemmen (auf der Zeichnung 6 Stück) und Quecksilbernäpfen. Fig. 3 zeigt die Einrichtung eines solchen Brettes.

Fig. 3.

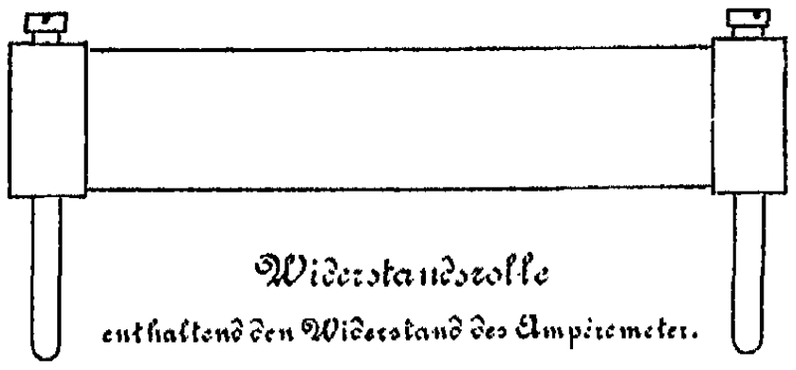
Brett mit Klemmen und Quecksilbernäpfen mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden.



Die Näpfchen, bezeichnet 1, 2, 3, 4, sind mit vier Klemmen K, die mit 5 und 6 bezeichneten Näpfchen mit der negativen Leitung der Stromquelle und Napf 7 mit der Messleitung bezw. dem Ampère-

meter verbunden. Die Verbindung der Quecksilbernäpfchen unter sich geschieht entweder durch einen Kupferbügel, im Falle der Strom in der Zelle gemessen wird, oder mit Hülfe eines Bügels, auf welchem ein Widerstand, übereinstimmend mit dem Widerstand des Messinstrumentes aufgerollt ist. Dieser Bügel (Widerstandsrolle) ist in Fig. 4 besonders abgebildet. Zum Messen der Stromstärke dient ein,

Fig. 4.



von Hartmann und Braun (Bockenheim-Frankfurt a/M.) construirtes Instrument, welches für den Elektrolysentisch des Unterrichtslaboratoriums auf beiden Seiten mit Scalen und dementsprechend mit zwei Zeigern versehen ist, um von jedem Punkte des Tisches beobachtet werden zu können. Der Zeiger des Ampèremeters spielt vor einer Scala, welche einen Radius von 16 cm besitzt. Das Instrument gestattet die Messung eines Stromes bis 2 Ampère in Abtheilungen von 0.05 Ampère. Mit Hülfe eines Vorschaltewiderstandes lässt sich der Messbereich auf ein Mehrfaches (10 Ampères) erweitern. Der Widerstand des Ampèremeters selbst beträgt 0.32 Ohm. Genau derselbe Widerstand ist in der Widerstandsrolle enthalten.

Zur Messung des Stromes in der Zelle verfährt man in folgender Weise. In dem eingeschaltenen Rheostaten W [1]) schaltet man vorerst einen hohen Widerstand ein, beispielsweise 60 Ohm, verbindet dann den Draht einer positiven Klemme mit der Anode und den Leitungsdraht einer der negativen Klemmen, z. B. 4, auf Fig. 3, durch den Rheostaten mit der Kathode. Die Anordnung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Es erübrigt nun noch die Verbindung zwischen den Quecksilbernäpfen 4 und 7 (letzterer mit dem Ampèremeter verbunden) herzustellen, was durch einen Kupferbügel bewirkt wird. Bei Einschaltung von 60 Ohm wird das Ampèremeter nur einen geringen Ausschlag zeigen, welcher durch Verminderung des Widerstandes im Rheostaten auf den erforderlichen Werth gebracht werden kann. Ist letzteres der Fall, so legt man eine Widerstandsrolle in die Näpfe 4 und 6 und entfernt den zwischen 4 und 7 eingeschalteten Kupferbügel, wodurch

[1]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl. S. 43.

die Verbindung mit dem Galvanometer aufgehoben ist. Da der Widerstand, welcher im Ampèremeter ist, mit dem Widerstand der Rolle übereinstimmt, so circulirt auch der mit dem Ampèremeter ermittelte Strom in der Zersetzungszelle. Zur Controlle des Stromes während der Elektrolyse legt man den Kupferbügel in die Näpfe 4 und 7 und entfernt darauf die Widerstandsrolle. Man ist demnach im Stande, die Messung des Stromes, ohne Stromunterbrechung in der Zelle, jederzeit vorzunehmen. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, gestattet die Einrichtung des Elektrolysentisches 24 Elektrolysen gleichzeitig auszuführen. Wendet man mindestens 4 Accumulatoren mit einer Spannung von ca. 8.5 Volt an, so können eine grössere Anzahl von Versuchen gleichzeitig ausgeführt werden, ohne dass die Versuche sich gegenseitig stören.

Die Einrichtung des Privatlaboratoriums ist aus Fig. 5 ohne Weiteres verständlich. Es besteht eine besondere Leitung zur directen Benutzung des Stromes der Dynamomaschine, wie zum Arbeiten mit 8 Accumulatoren. Zur Reduction des Maschinenstromes zum Laden der Accumulatoren, sowie zur directen Benutzung derselben, dient der in meiner Elektrolyse beschriebene Drahtsieb-Widerstand. Vom Privatlaboratorium aus führt die Leitung von Maschinen- oder Accumulatorenstrom zum Elektrolysentisch des Unterrichtslaboratoriums. Ein aufgestelltes Ampèremeter F_2 zeigt den dort zum Verbrauch gelangenden Strom an, während das Ampèremeter F_1 zur Controlle des zum Laden der Accumulatoren dienenden Stromes bestimmt ist. Die ganze Disposition der Einrichtung geht aus Fig. 6 hervor.

Dass Accumulatoren die geeignetste Stromquelle zur Ausführung von Elektrolysen bilden, dürfte heute wohl ausser Frage sein[1]). Diese Apparate sind, da auch Thermosäulen zum Laden dienen können, selbst für kleine Laboratorien vortheilhafter und weit zweckmässiger als Batterien, welche entweder nicht genügenden oder nicht constanten Strom liefern.

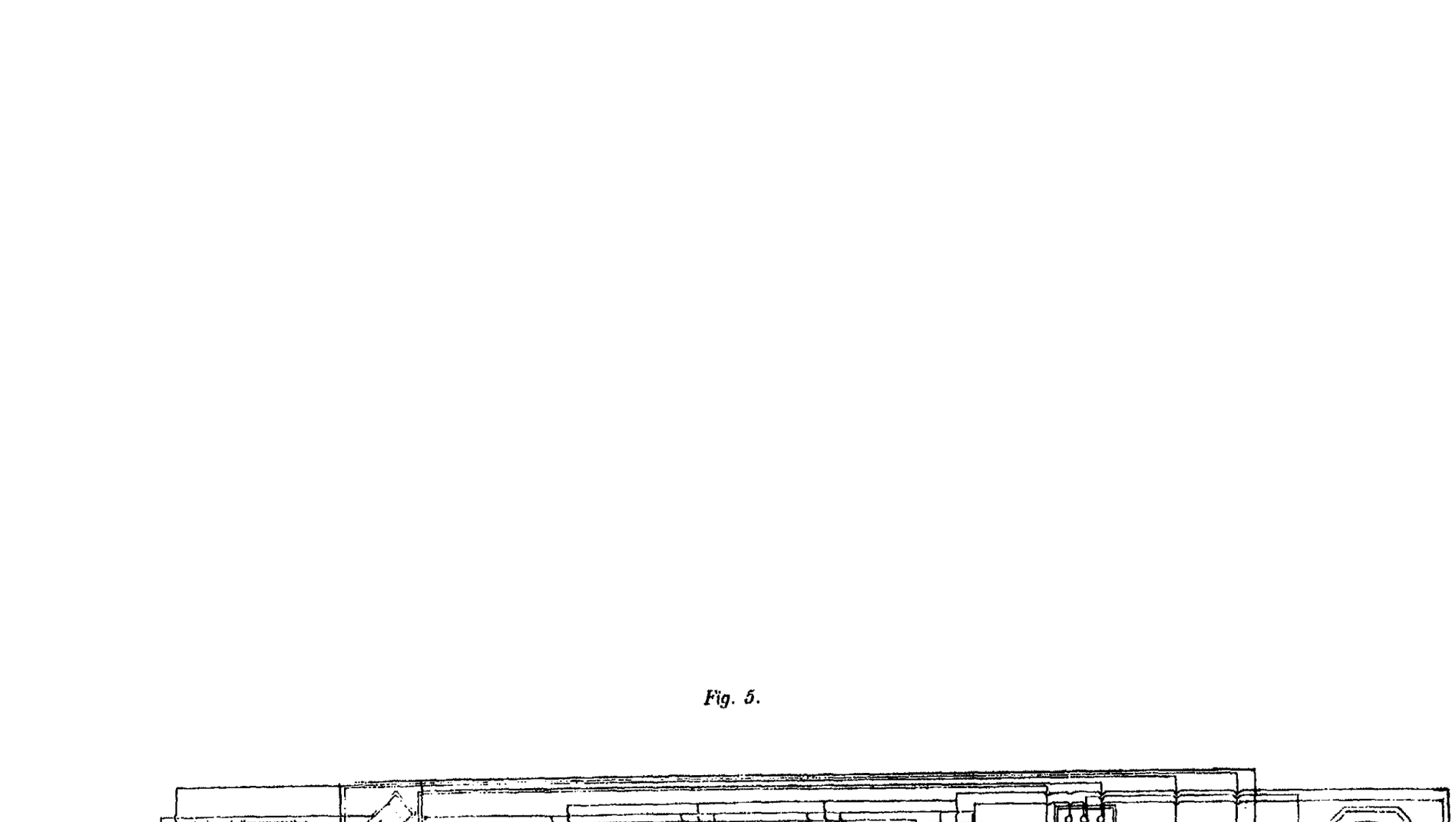
III. Einrichtung zur Messung der Spannung in den Zellen mit einem einzigen Voltmeter.

Gemeinschaftlich mit Hrn. H. Thomälen.

Zur Messung der Elektrodenspannung diente im hiesigen Laboratorium bislang das Torsionsgalvanometer. Da die Kenntniss der Spannung von grosser Bedeutung für die Beschaffenheit der Metallniederschläge selbst, wie zur Trennung von mehreren Metallen ist, so muss man in der Lage sein, die Spannung wie die Stromstärke

[1]) Hr. Rüdorff macht neuerdings den Vorschlag (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, Juliheft), zur Abscheidung eines Metalls zunächst eine Meidinger'sche Batterie und zur vollständigen Ausscheidung desselben eine Thermosäule anzuwenden!!

Fig. 5.

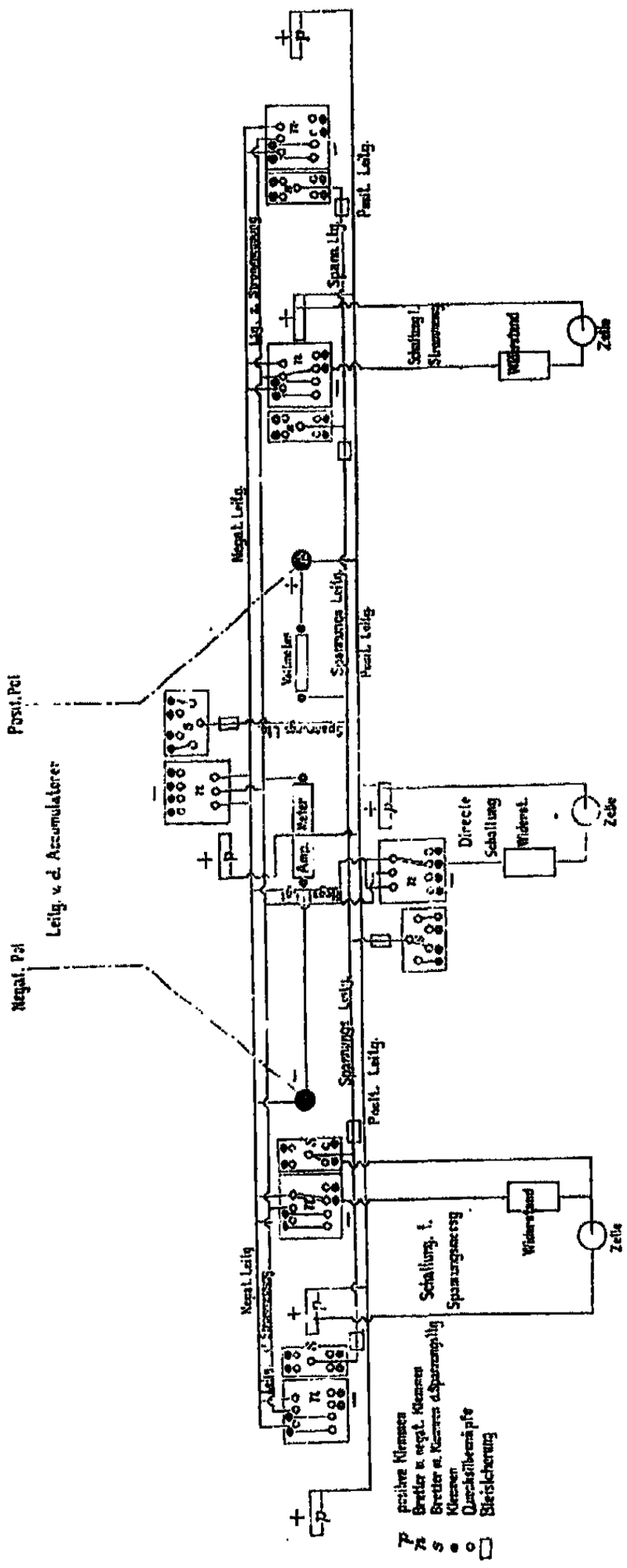


Schaltungseinrichtung zur Elektrolyse mit Maschinen- und Accumulatoren-Strom.

Privat-Laboratorium.

Fig. 6.

Fig. 7.


Negat. Pol
Leitg. v. d. Accumulatoren
Posit. Pol
Negat. Leitg.
Posit. Leitg.
Spannungs Leitg.
Voltmeter
Amp.
Meter
Schaltung f. Spannungsreg.
Widerstand
Zelle
positive Klemmen
Bretter m. negat. Klemmen
Bretter m. Klemmen d. Spannungsleitg
Klemmen
Quecksilbernäpfe
Bleisicherung

stets ermitteln zu können. Wie dies bei Ausführung mehrerer Versuche gleichzeitig, in Verbindung mit der sonstigen Leitung des Elektrolysentisches geschehen kann, erhellt aus der Skizze Fig. 7.

Bei Benutzung dieser gemeinschaftlichen Leitung ist zu beachten, dass der Rheostat zwischen der Zelle und der negativen Klemme eingeschaltet wird, weil sonst die Spannung der Accumulatoren gemessen wird. Zur Ausführung der Messung ist nur die Kathode mit der Klemme der Spannungsleitung zu verbinden, wenn ein Ausschlag am Voltmeter erfolgen soll. Die Art der Schaltung der Zelle ist aus der Skizze leicht ersichtlich. Da die Spannungen sich gegenseitig beeinflussen, wenn gleichzeitig mehrere Messungen ausgeführt werden, so muss man sich zunächst überzeugen, dass das Voltmeter nicht von anderer Seite auch benutzt wird.

IV. Angaben über Stromdichte zur quantitativen Abscheidung von Metallen und Trennungen derselben nach den von mir angegebenen Methoden.

Gemeinschaftlich mit Herren Dr. Neumann, Eisenberg u. Heydenreich [1].

Zu den Versuchen wurden sowohl polirte als mit dem Sandstrahlgebläse mattirte Platinschalen [2]) angewendet, um die Brauchbarkeit der letzteren für Metallabscheidungen (ich schlug dieselben zur Abscheidung von Superoxyden vor) festzustellen. Diese mattirten Schalen haben sich auch für genannten Zweck durchaus bewährt und sind dieselben für einzelne Metalle, z. B. für Quecksilber, noch vorzuziehen. Zur Reinigung der Schalen werden dieselben von Zeit zu Zeit mit saurem Kaliumsulfat ausgeschmolzen. Die nachfolgenden Versuche bestätigen durchaus meine früheren Angaben über Stromstärke und Genauigkeit der Methoden. Die Versuche zeigen, dass in den meisten Fällen die Stromstärke in weiten Grenzen schwanken kann, sodass, da auch ein Plus oder Minus an oxalsauren Salzen keine Rolle spielt, selbst ein wenig geschickter Analytiker Resultate erhalten muss. Misserfolge sind in keinem Falle den Methoden, sondern nur der Art der Ausführung zur Last zu legen.

Kupfer

aus der Lösung des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes bei Gegenwart freier Oxalsäure [3]).

Angewendet 1 *g* Kupfersulfat, 4 *g* Ammoniumoxalat, 120 *ccm* Flüssigkeit.

---

[1]) Die auf Bestimmung von Antimon, Cadmium, Zinn, Zink, sowie auf Trennung des Kupfers von Eisen, Nickel, Cobalt bezüglichen Neuerungen führte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. O. Piloty (I. Chemisches Universitätslaboratorium Berlin) aus.

[2]) Classen, diese Berichte 27, 163. [3]) Classen, diese Berichte 21, 2891.

Stromdichte [1]) Ampère	Elektroden-spannung [2]) Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.0 —0.8	2.8—3.2	58—59° [3])	2 St.	0.2531 g	0.2529 g
0.45—0.35	2.5—2.8	58—60°	2½ St.	0.2528 g	0.2529 g

Kupferniederschläge hellroth.

Cadmium.

Die Abscheidung dieses Metalls in dichter glänzender Beschaffenheit war, nach unseren Versuchen, nach keiner der vorgeschlagenen Methoden möglich. Dieselbe gelingt nun ebenso vollkommen als rasch durch Elektrolyse einer heissen Lösung des oxalsauren Doppelsalzes, welche man während der Elektrolyse mit Oxalsäure (man wendet kalt gesättigte Lösung an) sauer hält. Zur Bildung des Doppelsalzes löst man die Cadmiumverbindung in der Platinschale, unter Erwärmen in 20—25 ccm Wasser, fügt eine heisse Lösung von 10 g Ammoniumoxalat in 80—100 ccm Wasser (welche event. vorher zu filtriren ist) hinzu und elektrolysirt mit einem Strome von $ND_{100} = 0.5-1.5$ Ampère. Sobald der Strom einwirkt, giesst man auf das die Schale bedeckende Uhrglas einige Cubikcentimeter Oxalsäure und hält die Flüssigkeit während der Elektrolyse schwach sauer. Das Metall wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen [4]).

Angewendet 0.3—0.4 g Cadmiumsulfat, 10 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.6—0.5	2.75—3.4	72—76°	3½ St.	0.1472 = 49.07 pCt.
1—0.8	3.0—3.4	68—73°	3 St.	0.1474 = 49.13 »

Niederschläge glänzend hell.

Zink.

Auch dieses Metall wird aus schwach angesäuerter Lösung vollkommen metallisch mit der charakteristischen blauweissen Farbe ausgeschieden. Hierzu verfährt man analog wie vorhin, löst das Zinksalz in einem Becherglase auf, fügt etwa 4 g Kaliumoxalat oder eine gleiche Menge Ammoniumoxalat hinzu und bringt die Lösung in eine mit Kupfer

[1]) ND_{100} bezogen auf 100 Quadratcentimeter Elektrodenoberfläche.

[2]) Mattirte Platinschale.

[3]) Gleichmässiges Erwärmen der Platinschalen erzielt man am sichersten durch Einsetzen derselben in Nickelschalen, von geringerem Durchmesser als die ersteren.

[4]) Bezüglich aller Einzelheiten der Manipulation beziehe ich mich auf mein Lehrbuch der Elektrolyse.

überzogene[1]) gewogene Platinschale. Man elektrolysirt mit einem Strom von $ND_{100} = 0.5-1$ Ampère (und darüber) und achtet darauf, dass die heisse Lösung stets sauer bleibt. Zum Ansäuern benutzt man Weinsäure (3 : 50). Das Metall wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen.

Angewendet 1.8 — 2 g Zinksulfat, 4 g Kaliumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.5—0.55	3.5—4.0	55—60°	2 St.	16.44 pCt.
0.9—1	4.7—4.8	60°	1 St. 50 M.	16.42 »

Niederschläge metallisch, schön hellblau.

Eisen.

Angewendet 2.1—2.5 g Mohr'sches Salz, 6—7 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
1 — 1.5	3.85—4.3	20—40°	2 St. 15 M.	14.21 pCt.
1—1.05	3.6—4.2	36°	3 » 50 »	14.21 »
1—1.08	3.05—3.52	65°	2 » 30 »	14.28 »
0.5—0.55	2.0—2.3	50—52°	3 » 30 »	14.24 »

Angewendet 2.6—2.8 g Kaliumeisenoxalat $Fe_2(C_2O_4)_3 . 3 K_2C_2O_4 + 6 H_2O$, 6—7 g Ammoniumoxalat.

1.5—1.7	3.55—4.25	35—40°	2 St. 54 M.	11.39 pCt.
1.0—1.1	3.9—4.0	30—40°	3 » 15 »	11.35 »
0.5—0.8	2.4—2.8	50°	6 » 15 »	11.25 »

Niederschläge hell metallisch.

Die günstigsten Bedingungen für die Fällung von Eisen sind $ND_{100} = 1.5$ Ampère und gewöhnliche Temperatur.

Nickel.

Angewendet 1.2 — 2.1 g $NiSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6 H_2O$, 4—5 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

[1]) Den Kupferüberzug kann man dicht und hell innerhalb 1—2 Minuten erhalten, wenn man eine gesättigte Kupfersulfatlösung mit Ammoniumoxalat, zur Doppelsalzbildung versetzt, mit Oxalsäure ansäuert und durch die heisse Flüssigkeit einen Strom von 1 Ampère hindurchschickt. Es ist zu empfehlen, die Bildung des Doppelsalzes in einem Becherglase zu bewerkstelligen und die heisse klare Flüssigkeit in die Platinschale überzuführen.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.9—1	3.1—2.9	65—70°	2 St. 50 M.	15.13 pCt.
0.5—0.6	3.38—3.4	17°	5 St.	15.11 »
0.9—1	4.09—4.35	15—30°	3 St. 35 M.	15.05 »
0.5—0.53	2.7—2.85	60—65°	4 St.	15.17 »

Die Beschaffenheit des Niederschlages war am besten, bei Elektrolyse in der Wärme 60—70°, bei einem Strom von $ND_{100} = 1$ Ampère.

Cobalt.

Angewendet 2.2—2.6 g $CoSO_4K_2SO_4 + 6H_2O$, 4—5 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
1—1.1	3.1—3.78	60—65°	2 St. 15 M.	13.46 pCt.
0.5—0.52	2.7—2.95	60—65°	3 » 30 »	13.49 »
1—1.2	3.9—4.1	15—35°	4 » 30 »	13.43 »
0.5—0.53	3.46—3.9	15—27°	6 » 35 »	13.25 »

Für das Kobalt gelten zur Erzeugung schön metallischer Niederschläge dieselben Bedingungen wie beim Nickel.

Quecksilber.

Angewendet 0.4—0.41 g Quecksilberchlorid, 4—5 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.2	2.6—3.7	23—30°	5 St. 15 M.	73.74 pCt.
1.0	4.05—4.7	29—37°	1 » 30 »	73.63 »

Silber[1].

Angewendet 0.8—0.87 g Silbersulfat, ca. 3 g käufliches Cyankalium, sogenanntes puriss., 120 ccm Flüssigkeit.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.2—0.4	3.3	20—24°	Nacht	68.91 pCt.[2]

Versuch mit reinem Cyankalium (durch Einleiten von Blausäure in alkoholisches Kali dargestellt).

0.2—0.3	3.7—3.72	25°	5 St.	69.1 pCt.[3]
0.5	4.6—4.8	20—30°	1 St. 40 M.	68.98 »

[1] Versuch über Nacht.

[2] Die abgegossene Flüssigkeit war braun und enthielt einen braunen Niederschlag suspendirt.

[3] Silber schön matt.

Zinn.

Angewendet 0.9—1 g $SnCl_4$ 2 N H_4Cl, 120 ccm gesättigte Lösung von saurem Ammoniumoxalat.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.2—0.3 schliesslich verstärkt auf 0.5	2.7—3.8	25°	8 St. 5 M.	32.06 pCt.
0.3—0.6	2.8—3.8	30—35°	9 » 45 »	32.00 »

Bei Anwendung grösserer Substanzmengen ist man in Folge Zersetzung des sauren Ammoniumoxalats und Eintreten alkalischer Reaction genöthigt, von Zeit zu Zeit saures Ammoniumoxalat hinzuzufügen. Nach neueren Versuchen lässt sich die Zinnbestimmung auch in der Art ausführen, dass man mit neutralem Ammoniumoxalat das Doppelsalz bildet und nun mit Essigsäure ansäuert, welche, bei Anwendung von Chloriden, auch das auftretende Chlor bindet. Man fügt etwa 100 ccm gesättigte Lösung von Ammoniumoxalat zu der Lösung des Zinnsalzes und säuert mit ca. 25 ccm Essigsäure, spec. Gew. 1.0615 (ca. 50 pCt.), an. Dieses Verfahren ist besonders geeignet, wenn man die Elektrolyse längere Zeit sich selbst überlässt (über Nacht). Die Beschaffenheit des Niederschlages ist im Gegensatz zu der aus saurem Ammoniumoxalat erhaltenen strahlig-krystallinisch. Das Zinn haftet auf den mattirten Schalen besser wie auf den polirten. Die folgenden Versuche beziehen sich auf diese modificirte Methode.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.3 auf 0.5 verstärkt	3.2—3.8	25°	6 St. 15 M.	32.0 pCt.
0.5 auf 1.0 verstärkt	3.6—4.2	25—30°	5 » 45 »	32.01 »

Bei letzterem Versuch erschien das Zinn in der polirten Schale krystallinisch hell, in der mattirten silberglänzend.

Antimon.

Bekanntlich lässt sich auf polirter Platinoberfläche nur relativ wenig Antimon festhaftend abscheiden, und ist man dabei noch genöthigt, schwache Ströme anzuwenden. Unter diesen Umständen nehmen die Bestimmungen 14—16 Stunden in Anspruch. Neuere Versuche beziehen sich auf Anwendung der von mir vorgeschlagenen mattirten Platinschalen, welche die Abscheidung grösserer Mengen, 0.6—0.9 g und mehr, und die Anwendung starker Ströme zulässt, sodass die Bestimmung dieses Metalls nunmehr in 2—3 Stunden ausgeführt werden kann. Die nachfolgenden Versuche werden unter den verschiedensten Verhältnissen ausgeführt.

Angewendet 0.8—2.1 g Brechweinstein, ca. 80 ccm gesättigte Schwefelnatriumlösung, spec. Gew. 1.13—1.15.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.3	1.7—1.06	25—30°	17 St. 30 M.	37.84 pCt.

Beschaffenheit des Antimons: metallisch glänzend und festhaftend.

1—1.2	1.5—1.25	55—60°	2 St.	37.64 pCt.

Niederschlag: metallisch. Nach Stromunterbrechung abgegossen.

1—1.25	1.35	60—70°	2 St. 15 M.	37.45 pCt.

Auch dieser Niederschlag (metallisch) wurde nach Stromunterbrechung ausgewaschen. Da die beiden letzten Werthe zu niedrig sind, so ist der Verlust wohl auf Einwirkung der heissen Schwefelnatriumlösung auf das ausgeschiedene Metall zurückzuführen.

1.5—0.95	1.7—1.1	60—65°	2 Std.	0.3764 g	anstatt 0.3773 g
1.05—0.5	1.0—0.85	58—65°	3 »	0.3770 »	» 0.3773 »
1.0—1.1	1.85—1.7	21—33°	7 »	0.3775 »	» 0.3773 »
0.5—0.65	1.8—1.3	19—27°	10 »	0.3767 »	» 0.3773 »

Die Antimonniederschläge waren metallisch glänzend. Das Metall wurde jedesmal ohne Stromunterbrechung ausgewaschen.

Blei.

Ueber die Möglichkeit der sicheren Abscheidung grösserer Mengen von Bleisuperoxyd behufs quantitativer Bestimmung des Bleis habe ich bereits in dieser Zeitschrift 27, 163, berichtet. Die nachfolgenden Versuche bezweckten die Ermittelung der Elektrodenspannung. Angewendet wurde Bleinitrat, in 100 ccm Wasser gelöst, auf Zusatz von 20 ccm Salpetersäure.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
1.55—1.45	2.43—2.4	60—65°	1 St. 5 M.	72.20 pCt.
1.6 —1.58	2.48—2.43	60—65°	1 » 10 »	72.19 »
1.6 —1.65	2.41—2.36	60—65°	1 » 5 »	72.20 »

Mangan.

Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen ist keine der bislang gebräuchlichen Methoden zur quantitativen Bestimmung dieses Metalls als Superoxyd verwendbar. Man nimmt an, dass das bei etwa 68° getrocknete Superoxyd die Zusammensetzung $MnO_2 + H_2O$, eine Angabe, welche ich nicht bestätigen kann. Sucht man das wasserhaltige Superoxyd durch andauerndes Trocknen bei höherer Temperatur in wasserfreies überzuführen, so resultirt eine stark hygroskopische Substanz, welche auf der Wage rasch an Ge-

wicht zunimmt. Man ist daher genöthigt, das erhaltene trockne Superoxyd durch Glühen in Manganoxyduloxyd überzuführen, eine Manipulation, welche leicht und sicher gelingt. Nachdem ich die Bedingungen zur Abscheidung grösserer Mengen von Bleisuperoxyd ermittelt hatte, war ich versucht, anzunehmen, dass das Mangan sich analog wie Blei verhalte. Die bezüglichen Versuche überzeugten mich indess bald, dass starke Mineralsäuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, die vollständige Abscheidung verzögern bezw. unmöglich machen. Von den organischen Säuren bewährte sich nur die Essigsäure, jedoch ist die Fällung grösserer Mengen, auch bei Anwendung mattirter Schalen, ausgeschlossen, da festhaftende Niederschläge nicht zu erhalten sind. Wie ich früher berichtete, gelingt die Abscheidung von Blei, bei Gegenwart von Salpetersäure, auch bei Anwesenheit anderer Metalle. Die Hoffnung, dass Mangan in essigsaurer Lösung sich auch bei Gegenwart von Eisen abscheiden bezw. bestimmen liess, erfüllte sich indess nicht. Zahlreiche, unter den verschiedensten Verhältnissen unter Anwendung der verschiedensten Substanzen ausgeführte Versuche haben noch keine Resultate geliefert. Mit Rücksicht auf die grosse Wichtigkeit, welche eine Methode zur directen Bestimmung des Mangans neben Eisen etc. besitzt, sollen die Versuche noch fortgesetzt werden.

Angewendet circa 0.5 g $MnSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, welches in circa 75 ccm Wasser gelöst und auf Zusatz von 25 ccm Essigsäure, spec. Gew. 1.069 (20°), elektrolysirt wurde.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden
0.3—0.3	4.4—4.9	50—68°	3 St.	0.1035 g Mn_3O_4 = 14.94 pCt.
0.3—0.35	4.3—4.6	56—62°	3 »	0.1045 » » = 15.04 »

Die vorstehende Methode besitzt vor allen bisherigen den Vorzug der raschen Ausführbarkeit.

Trennung des Bleies von Kupfer.

Zur Ausführung wurde das früher von mir mitgetheilte Verfahren[1]) eingeschlagen. Angewendet Bleinitrat und Kupfersulfat, von jedem circa 1 g, 20 ccm Salpetersäure.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt. Anfang	Ende	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.1 —1.1	1.4	1.4	60—63°	1 St.	0.7266 g PbO_2	0.7260 g
1.55—1.45	1.4	1.4	66—72°	1 »	0.7310 » »	0.7303 »

[1]) Diese Berichte 27, 124.

In der vom Bleisuperoxyd abgegossenen Flüssigkeit wurde das Kupfer nach vorherigem Hinzufügen von Ammoniak (bis zur alkalischen Reaction) und Ansäuern mit 5 ccm Salpetersäure gefunden.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.1—1.0	2.2 —2.5	25—30°	5 St.	0.2490 g Cu	0.2495 g
1.0—0.95	2.25—2.3	30—32°	5 »	0.2505 » »	0.2510 »

Antimon von Arsen.

Angewendet circa 1 g Brechweinstein, circa 1 g Natriumarseniat, 80 ccm Schwefelnatriumlösung, spec. Gew. 1.13—1.15, 2.5 g Natriumhydroxyd.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt.	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.55—1.5	1.75—1.1 (Ende)	54—57°	3 St. 30 M.	0.3778 g Sb	0.3773 g
1.6 —1.5	2.1 —1.45 »	25—38°	6 St.	0.3770 » »	0.3773 »
0.5 —0.4	1.75—0.8 »	21—24°	über Nacht	0,3770 » »	0.3773 »

Antimon von Zinn.

Nach den früheren, im Lehrbuch der Elektrolyse enthaltenen Vorschriften durfte zur Fällung des Antimons neben Zinn nur eine geringe Stromdichte (0.2 — 0.3 Ampère), angewendet werden, sodass die quantitative Fällung des Antimons 14—17 Stunden in Anspruch nahm. Neuere Versuche haben ergeben, dass zur Fällung des Antimons, bei Gegenwart von Zinn, in der Wärme, die Stromdichte $N . D_{100} = 1.5$ Ampère betragen kann, sodass die Scheidung in circa 2 Stunden vollzogen ist. Die folgenden Versuche beziehen sich auf Fällung des Antimons neben Zinn in der Wärme, sowie bei gewöhnlicher Temperatur.

Angewendet wurden circa 1 g Brechweinstein, eine gleiche Menge $SnCl_4\,2NH_4Cl$, 80 ccm Schwefelnatrium[1]), circa 2 g Natriumhydroxyd.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.5—1.45	0.9—0.8	57—67°	2 St.	0.3790 Sb	0.3780 Sb
1.5—1.5	0.8—0.9	58—60°	2 St.	0.3781 »	0.3780 »
0.4—0.2	0.7—0.55	30—24°	15 St.	0.3775 »	0.3780 »

Die Antimon-Niederschläge waren glänzend-grau, zinnfrei.

Kupfer von Eisen.

Angewendet Kupfervitriol und Mohr'sches Salz, von jedem ca. 1 g, 6 g Ammoniumoxalat. Gesammtflüssigkeit 120 ccm. Während der Elektrolyse wurde der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit eine gesättigte

[1]) Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl., S. 202.

Lösung von Oxalsäure oder Weinsäure (3 : 50) oder verdünnte Essigsäure hinzugefügt. Das Kupfer wurde ohne Stromunterbrechung ausgewaschen.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.1—1.0	2.95—3.5	51—62°	3 St.	0.2525 g Cu	0.2528 g Cu
0.7—0.7	3.2—2.85	62°	3 St.	0.2532 »	0.2530 »

Zur Bestimmung des Eisens wurde in der vom Kupfer abgegossenen Flüssigkeit zunächst die freie Säure mit Ammoniak neutralisirt.

1.4—1.3	3.0—3.2	68—70°	2½ St.	0.1431 g Fe	0.1435 g Fe
1.0—0.9	3.1—3.3	30—40°	3 St.	0.1425 »	0.1429 »

2. Dieselbe Trennung bei Gegenwart von 5 ccm Salpetersäure. Concentrationsverhältnisse wie vorhin.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.0—0.9	3.0—3.3	19—32°	4 St.	0.2518 g Cu	0.2528 g Cu
1.1—1.0	2.6—3.2	18—32°	3½ St.	0.2430 »	0.2450 »

In der abgegossenen Flüssigkeit wurde die freie Salpetersäure mit Ammoniak neutralisirt und 8 g Ammoniumoxalat hinzugefügt.

1.3—0.8	2.7—4.5	31—42°	3 St.	0.1416 g Fe	0.1406 g Fe
1.45—1.1	3.0—3.5	60°	3½ St.	0.1438 »	0.1425 »

3. Dieselbe Trennung bei Gegenwart von Schwefelsäure, von letzterer 3 ccm conc. Säure. Die Concentrationsverhältnisse blieben dieselben.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.05—1.2	3—2.85	22—30°	2 St. 10 M.	0.2534 g Cu	0.2539 g Cu
1.0—0.95	2.5—2.45	56—59°	2 St.	0.2504 »	0.2510 »

Die Bestimmung des Eisens geschah wie vorhin.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.55—1.32	3.4—3.8	33—40°	4 St.	0.1419 g Fe	0.1421 g Fe
1.6—1.4	3.0—3.5	61—64°	3 St.	0.1625 »	0.1675 »

Kupfer von Nickel.

Angewendet wurden ca. 1 g Eisen- und 1 g Nickelsalz und 6 g Ammoniumoxalat zur Ueberführung in Doppelsalze. Bei Anwendung grösserer Mengen von Eisen und Nickel ist auch die des Ammoniumoxalats zu vermehren.

Die Elektrolyse wird, wie vorhin, unter Erwärmen der Flüssigkeit ausgeführt und mit *Oxalsäure*, *Weinsäure* oder *verdünnter Essigsäure* sauer gehalten. Die Trennung dieser Metalle gelingt nur unter der Voraussetzung, dass die Elektrodenspannung sich innerhalb der Grenzen 1.1 bis 1.3 Volt bewegt. Um die Spannung während des Versuchs constant zu halten, bezw. zu reguliren, wurde der *von mir* vorgeschlagene Siebwiderstand[1]) in den Stromkreis geschalten.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden
	1.11—1.3		3 St. 50 M.	0.2552 g Cu = 25.4 pCt.
	1.2 —1.3		3 St.	0.2559 » [2]) = 25.37 »
	1.2 —1.3		3 St. 30 M.	0.2591 » [3]) = 25.38 »
	1.34—1.45		3 St. 50 M.	0.2579 » [4]) = 25.45 »
	1.2 —1.6		3 St. 50 M.	0.2595 » [5]) = 25.33 »

Kupfer von Kobalt.

Hierzu sind dieselben Bedingungen einzuhalten, wie zur Trennung des Kupfers von Nickel.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden
	1.24—1.3		3 St. 50 M.	0.2602 g Cu = 25.36 pCt.
	1.2 —1.35		3 St. 30 M.	0.2531 » = 25.29 »
	1.2 —1.29		4 St.	0.2522 » = 25.28 »

Eisen von Aluminium.

Angewendet je ein Gramm $Fe_2(C_2O_4)_3\,3\,K_2C_2O_4 + 6\,H_2O$ und $Fe_2(SO_4)_3\,.\,K_2SO_4 + 24\,H_2O$ und 8 g Ammoniumoxalat. Gesammtflüssigkeit 120 ccm.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt	Tempe-ratur	Dauer	Gefunden	Anstatt
1.95—1.6	4.3 —4.4	31—42°	2 St. 35 M.	0.1143 g Fe	0.1135 g Fe
1.65—1.35	3.8 —4.1	30—48°	3 »	0.1159 » »	0.1150 » »
1.0 —0.84	3.55—3.8	31—36°	4 » 30 »	0.1138 » »	0.1135 » »
0.5 —0.42	2.75—3.1	30—32°	5 » 40 »	0.1139 » »	0.1135 » »

Um das Auftreten von Aluminiumhydroxyd (welches sich oft in kleiner Menge festhaftend auf das Eisen niederschlägt) zu verhüten, sind stärkere Ströme, welche die Temperatur der Flüssigkeit erhöhen,

---

[1]) Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl., S. 44.
[2]) mit Oxalsäure angesäuert. [3]) mit Weinsäure angesäuert.
[4]) mit Essigsäure angesäuert. Das Kupfer war nickelhaltig.
[5]) Das Kupfer war nickelhaltig.

zu vermeiden und die Elektrolyse selbst bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen. Die obigen Versuche bestätigen den schädlichen Einfluss starker Ströme und hoher Temperatur.

Eisen und Chrom.

Angewendet je ein Gramm $Fe_2(C_2O_4)_3 . 3 K_2C_2O_4 + 6 H_2O$ und $3 K_2C_2O_4 . Cr_2(C_2O_4)_3 + 6 H_2O$ und 8 g Ammoniumoxalat. Verdünnung auf 120 ccm.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden	Anstatt
2.0 —1.6	3.4—3.6	62—68°	4 St.	0.1123 g Fe	0.1120 g Fe
1.6 —0.95	3.2—3.8	66—68°	5 »	0.1135 » »	0.1135 » »
1.95—1.5	3.3—3.7	62—65°	3 »	0.1130 » »	0.1135 » »

Eisen und Kobalt.

Die von mir vorgeschlagene Methode besteht bekanntlich darin, dass beide Metalle aus der Lösung des oxalsauren Doppelsalzes gefällt werden, die Summe beider bestimmt und das Eisen titrimetrisch ermittelt wird.

Angewendet: $CoSO_4 . K_2SO_4 + 6 H_2O$. $Fe_2(C_2O_4)_3 . 3 K_2C_2O_4 + 6 H_2O$, von jedem Salz circa 1 g. 8 g Ammoniumoxalat. Gesammtflüssigkeit 120 ccm.

Stromdichte Ampère	Elektroden-spannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden Fe + Co	Berechnet	Titrirt
2.0 —1.6	3.0 —3.6	65—70°	1 St. 40 M.	0.2658 g	0.1141 g Fe [1] 0.1517 » Co 0.2658 g	0.1140 g Fe
1.55—1.4	3.2 —3.6	62—65°	1 » 20 »	0.2650 »	0.1138 g Fe 0.1517 » Co 0.2655 g	0.1140 » »
1.0 —0.85	2.85—3.1	60—65°	2 » 30 »	0.2585 »	0.1137 g Fe 0.1451 » Co 0.2586 g	0.1140 » »
0.5 —0.4	2.0 —2.7	60—67°	4 »	0.2593 »	0.1136 g Fe 0.1452 » Co 0.2588 g	0.1133 » »
0.5 —0.45	2.35—2.7	58—62°	4 »	0.2617 »	0.1139 g Fe 0.1477 » Co 0.2616 g	0.1141 » »

[1]) Die unter der Rubrik »Berechnet« aufgeführten Zahlen sind die Mengen von Eisen und Cobalt, welche in den beiden Salzen besonders elektrolytisch ermittelt wurden.

Eisen und Nickel.

Das Princip der Bestimmung beider neben einander ist dasselbe wie vorhin.

Angewendet $NiSO_4 . (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$. $Fe_2(C_2H_4)_3 . 3K_2C_2O_4 + 6H_2O$, circa 1 g von jedem Salz. 8 g Ammoniumoxalat. Gesammtflüssigkeit 120 ccm.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt	Temperatur	Dauer	Gefunden Fe + Ni	Berechnet
2.2—1.75.	3.45—4.0	70—65°	2 St.	0.2760	0.1135 g Fe [1]) 0.1622 » Ni 0.2757 g
2.0—1.75	3.35—3.9	69—67°	2 »	0.2654	0.1135 g Fe 0.1527 » Ni 0.2662 g
1.1—0.7	2.6 —3.1	65—71°	4 » 30 M.	0.2675	0.1135 g Fe 0.1550 » Ni 0.2683 g
0.5—0.4	2.6 —3.0	68—71°	5 »	0.2664	0.2664 g

Da die Ausfällung der letzten Reste von Nickel langsam von Statten geht, so empfiehlt es sich, einen Strom von mindestens $ND_{100} = 1$ Amp. anzuwenden, bezw. denselben gegen Ende bis 1 Amp. zu verstärken.

Die Versuche werden fortgesetzt und auch auf Methoden anderer Autoren ausgedehnt.

Aachen, Anorganisches Laboratorium der Techn. Hochschule, 24. Juni 1894.

---

388. R. Zaloziecki: Ueber terpenartige Kohlenwasserstoffe im Erdöl.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]
(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Vor einiger Zeit habe ich anlässlich der Untersuchung einer Erdölreinigungslauge[2]) die Vermuthung ausgesprochen, dass unter den Spaltungsproducten derselben Terpene oder deren Isomere anzunehmen sind. Gegenwärtig habe ich für diese Ansicht weitere Anhaltspunkte gewonnen, welche ich kurz im Folgenden wiedergeben will.

Nähere Aufschlüsse habe ich gewonnen bei der Verarbeitung einer Ligroïn-Abfalllauge aus der Fabrik der Gebrüder Schreier

[1]) Diese Zahlen sind wie bei Cobalt zu verstehen.
[2]) Dingler's p. J. 1893, 290.

bei Jasto, welche ich der Güte des Hrn. Direktors Zahler zu verdanken hatte.

Das Ligroïn entstammte einem Rohölgemisch von Potok und Wietirno im Verhältnisse 1 : 2. Das spec. Gew. des Rohligroïns betrug 0.732, gereinigt 0.736; die Fractionirprobe nach Engler-Kissling ergab:

von	70— 90°	. . . . .	10 pCt.
»	90—100°	. . . . .	25 »
»	100—110°	. . . . .	21 »
»	110—120°	. . . . .	18 »
»	120—130°	. . . . .	7 »
»	130—140°	. . . . .	5 »
»	140—150°	. . . . .	4 »
Ueber	150°	. . . . .	9 »

Der Verarbeitung unterwarf ich gut abgestandene und klar von der oben abgesetzten Oelschicht abgeheberte, gelblich gefärbte Lauge in einem Gesammtquantum von 50 kg. Durch Neutralisation mit Säure und Einleiten von Dampf schied sich daraus ein bernsteingelbes Oel aus, die Ausgangssubstanz meiner Untersuchungen. Dieses Oel war in Wasser löslich, wenn auch zu trüber opalisirender Lösung, und wurde daraus äusserst leicht ausgesalzen. Nach bereits vorliegenden Erfahrungen nahmen an dessen Zusammensetzung muthmaasslich Aether und Sulfosäuren im Gemisch mit wahren Erdölsäuren[1]) Theil und ist die Wasserlöslichkeit durch das Uebergewicht der Ersteren bedingt.

Die Spaltung der Schwefelsäurederivate habe ich zuerst durch Destillation mit Wasserdampf und nach der Extraction mit Aether behufs Entfernung der Erdölsäuren durch abermalige Destillation mit überhitztem Wasserdampf durchgeführt. Hierdurch erhielt ich drei Producte: 1. Wasserdampfdestillat, 2. Extractionsproduct mit Aether und 3. das überhitzte Wasserdampfdestillat, neben einem dicken zähen Theer im Rückstande, welcher weiter nicht beachtet wurde. Im weiteren Verlaufe habe ich die beiden Wasserdampfdestillate vereinigt und denselben auch den mit Aether extrahirten, nicht verseifbaren Theil einverleibt. Der verseifbare, die Erdölsäuren enthaltende wurde nicht in Arbeit genommen, nachdem es sich herausgestellt hatte, dass wider Erwarten hochsiedende Componenten daran Theil nahmen.

Der näheren Erforschung unterwarf ich die unverseifbaren Körper, Zersetzungsproducte vorhandener Schwefelsäurederivate, d. i. die vereinigten Wasserdampfdestillate. Dieselben fingen bei 100° an zu sieden und vertheilten sich in beinahe gleichmässigen Portionen auf einer sehr weiten Scala, welche ich bei 250° abbrach.

---

[1]) Diese Berichte 23, 867; 24, 1808, 2710; 25, 3661.

Das Destillat, ein leichtflüssiges Oel von angenehmem ätherischen Geruche, welcher wenig an Petroleum gemahnte, unterzog ich einer sehr sorgfältigen fractionirten Destillation in Abständen von 10 zu 10° mit einem fünfkugeligen *Le Bel-Henninger*'schen Aufsatz. Nach zehnmaliger Wiederholung der Destillation vertheilte ich die Gesammtmenge auf eine Reihe Fractionen, welche bis 200° wasserhell, über 200° gelblich gefärbt waren und nachdunkelten.

Das ganze Verhalten der Destillate sprach für das Vorhandensein eines Körpergemisches, theilweise auch sauerstoffhaltiger Natur, vorwiegend jedoch aus Kohlenwasserstoffen bestehend.

Die Bildung krystallinischer Nitroproducte und löslicher krystallisirter Baryumsalze deutete auf aromatische Kohlenwasserstoffe als einen Bestandtheil, eine wenn auch geringe Absorption von Brom auf ungesättigte hin, gesättigte Kohlenwasserstoffe musste man schon als mechanisch beigemengten Antheil in Betracht ziehen. Am charakteristischsten war das Verhalten gegen Schwefelsäure, indem dadurch eine sehr weitgehende Polymerisation bewirkt wurde, so dass die Behandlung mit Schwefelsäure zu einer Sonderung der Bestandtheile herangezogen werden konnte und zwar dadurch, dass ein Theil in Schwefelsäure gelöst wurde und auch gelöst blieb — wahre Sulfosäuren —, ein anderer aus der Lösung durch Wasser ausgeschieden wurde — Aethersäure-Componenten —, ein dritter, neutraler durch Destillation in einen normal siedenden und einen polymerisirten hochsiedenden geschieden wurde.

Durch eine vorerst hypothetische Annahme geleitet, habe ich zuerst Fractionen herausgegriffen, welche die Siedegrenzen der bekannten Terpene umschlossen, also die Fractionen 160—170° und 170—180°. Dieselben waren in Aether, Benzin und Benzol leicht löslich, in Alkohol schwieriger und zeigten im rohen Zustande die specifischen Gewichte 0.8503 und 0.8505. Nach weiterer fünfmaliger Fractionirung über Natrium engte ich die Siedegrenzen auf 160—165° und 175—180° ein.

Diese zwei Portionen wurden mit gleichen Volumtheilen conc. Schwefelsäure behandelt und auf dem Wasserbade längere Zeit digerirt. Nach Ablassen der gut abgestandenen Säure wurde mit Vitriolöl nachgewaschen und das Oel (I) direct mit Natronlauge neutralisirt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Die Schwefelsäurelösung verdünnte ich mit Wasser, liess in der Wärme gut absetzen und trennte die wässrige saure Lösung von dem abgeschiedenen Oele (II). Dieses zweite dunkelgefärbte Oel wurde gleichfalls mit Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Die saure Lösung habe ich mit Baryumcarbonat in der Wärme neutralisirt, die Lösung der Baryumsalze eingedampft, den Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt, mit Salzsäure im Rohr zersetzt

und die öligen Spaltungsproducte (III) in gleicher Weise wie vorher zur Untersuchung vorbereitet.

Nach Durchführung dieser Operationen erhielt ich folgendes Untersuchungsschema:

A. Fraction 160—165°.

Oel I (von Schwefelsäure nicht angegriffen), specifisches Gewicht = 0.8783 $^{20°}/_{20°}$. Destillirt bis 160°, unverändert.

Zusammensetzung: 1) C 85.39 H 14.36 2) C 85.54 H 14.20.

Destillat 250—260°, polymerisirt.

Zusammensetzung: 1) C 88.03 H 12.24 2) C 87.92 H 12.01.

Oel II, in Schwefelsäure gelöst, durch Wasser ausgeschieden. Destillat 150—160°, dünnes, leicht gefärbtes Oel.

Zusammensetzung: C 75.02, H 13.56, Differenz: O 11.42.

Destillat 200—210°, dickliches, gelbgefärbtes Oel.

Zusammensetzung: C 77.35, H 12.34, Differenz: O 10.31.

Bei weiterer Destillation Zersetzung.

Oel III, Spaltungsproducte der Baryumsulfosalze.

Destillat 150—160°, leichtbewegliches, wasserhelles Oel von cumolartigem Geruch.

Zusammensetzung: C 89.36; H 10.43.

Beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme liefert es gelbe, krystallinische Nitroproducte, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Prismen mit dem Schmp. 90° gewonnen werden. Die Stickstoffbestimmung ergab in einem Falle 15.98 pCt., im zweiten 16.13 pCt. Diese Substanz erwies sich als zweifellos identisch mit Trinitro-*p*-äthyltoluol, $CH_3C_6H(NO_2)_3C_2H_5$, welches 16.54 pCt. Stickstoff verlangt und den Schmp. 92° besitzt [1]).

B. Fraction 175—180°.

Oel I, von Schwefelsäure nicht angegriffen, specifisches Gewicht = 0.8857 $^{20°}/_{20°}$.

Destillat bis 180° unverändert.

Zusammensetzung: 1) C 86.65 H 14.23 2) C 85.71 H 14.01.

Destillat 275—280°, polymerisirt.

Zusammensetzung: 1) C 87.78 H 12.36 2) C 87.94 H 12.18.

[1]) Jannasch, Dieckman, diese Berichte 7, 1514.

Oel II, in Schwefelsäure gelöst, durch Wasser ausgeschieden.

Destillat bis 180°, dünnes, leicht gefärbtes Oel.

Zusammensetzung: C 74.78; H 13.32.

Destillat 215—220°, dickes, gefärbtes Oel.

Zusammensetzung: C 76.53; H 12.61.

Bei weiterer Destillation Zersetzung.

Oel III, Spaltungsproducte der Baryumsulfosalze.

Destillat 170—175° leicht bewegliches, wasserhelles Oel.

Zusammensetzung: C 90.21; H 10.32.

Beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme wurden gelbe krystallinische Nitroproducte erhalten, welche nach wiederholter Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 126° (uncor.) aufwiesen. Die Stickstoffbestimmung ergab in einem Falle 15.20, im zweiten 15.08 pCt. Nach der Analyse des Kohlenwasserstoffes und dem Stickstoffgehalte scheint ein Trinitrocymol, welches N=15.61 pCt. verlangt, vorzuliegen, von unbestimmter Constitution.

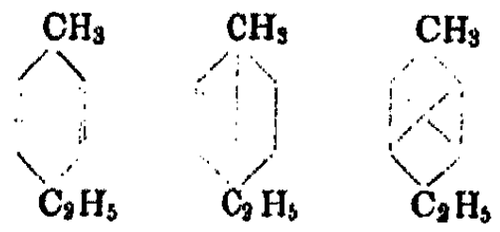
Das interessanteste Verhalten zeigen die von Schwefelsäure anscheinend nicht angegriffenen Bestandtheile (Oel I), indem dieselben einer bedeutenden Polymerisation unterliegen. Den Analysenresultaten zu Folge nähert sich die Zusammensetzung der polymerisirten Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n-4}$, führt demnach zu einer Isomerie mit Terpenen.

Da jedoch nicht nur Terpene oder allgemeiner Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_{2n-4}$, sondern auch weniger ungesättigte $C_n H_{2n-2}$ und zwar sowohl mit offener als mit cyklischer Bindungsform der Polymerisation unterliegen und die bei den Analysen gefundenen Werthe den Kohlenwasserstoffen ersterer Art sich blos stark nähern, so ist es noch nicht entschieden, ob nicht Glieder beider Reihen vertreten sind, demnach $C_n H_{2n-2}$ und $C_n H_{2n-4}$ mit einer Prävalenz der Letzteren. Ebenso unentschieden bleibt es, ob dieselben den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe oder den theilweise hydrirten Benzolen, Naphtylenen oder Terpenen, eventuell deren Isomeren zugehören.

Eine Wahrscheinlichkeit für die letztere Ansicht könnte man in der Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe unter den Einwirkungsproducten der Schwefelsäure suchen und von diesem Zusammenhange geleitet Betrachtungen über die Structur der in den untersuchten Fractionen gefundenen Kohlenwasserstoffe wagen.

Aus der Analogie der Benzolringreduction gewöhnlicher Terpene zu Cymol ergiebt sich unter Annahme cyklischer Constitution eines ursprünglichen Kohlenwasserstoffes in Fraction 160—165° und dessen

Uebergang in *p*-Aethyltoluol einer der nachstehenden Typen eines Dihydro-*p*-äthyltoluols:



In Consequenz dessen hätten wir in den hochsiedenden Antheilen dann Körper, die mit Sesquiterpenen und Diterpenen in Parallele zu stellen wären. Es erklärt sich auch daraus, dass aus der Ligroïnlauge (nach vorheriger Reinigung mit Schwefelsäure) hochsiedende Bestandtheile sich entwickeln.

Der zweite Antheil, die in Schwefelsäure löslichen und daraus durch Erwärmen mit Wasser abscheidbaren Oele (II) enthaltend, erwies sich den Analysen zufolge als stark sauerstoffhaltig und auch polymerisirt. Da mit Natrium gallertartige Verbindungen unter wenn auch träger Entbindung von Wasserstoff daraus gewonnen werden, Condensationen aber mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin fehlschlagen, so muss in denselben eine Hydroxylgruppe angenommen werden. Es scheinen jedoch darin Alkohole verschiedener Reihen vorhanden zu sein, und zwar ausser gesättigten Fettalkoholen[1]) (secundärer und tertiärer Natur), der Zersetzung von Doppelverbindungen der in Erdölen nachgewiesenen Olefine mit Schwefelsäure (Aethersäuren) ihr Dasein verdankend, Hydrate ungesättigter Hydrocarbüre, eventuell Terpenhydrate, Terpinole in den höher siedenden Antheilen.

Was die von Schwefelsäure nicht veränderten Componenten anbetrifft, die also die der ursprünglichen Substanz eigenen Siedetemperaturen behielten, so sind darunter Kohlenwasserstoffgemenge zu verstehen. Obwohl sämmtliche Analysen der stets über Natrium destillirten Producte zu einem den Naphtenen entsprechenden procentuellen Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff führen, so ist meiner Meinung nach denselben kaum eine einheitliche Zusammensetzung zuzumessen, denn ihre Zusammensetzung dürfte eher von einer Ausgleichung wasserstoffreicherer durch wasserstoffärmere Bestandtheile herrühren.

Die Gleichartigkeit des Verhaltens der Destillate in dem besprochenen Sinne habe ich weiter durch Untersuchungen zweier extremer Fractionen, einer bei 130—140° und einer zweiten bei 210 bis 220° bestätigt gefunden.

Im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen habe ich noch die Additionsfähigkeit der fraglichen Verbindungen festzustellen versucht.

---

[1]) loc. cit.

Mit der Halogenwasserstoffaddition habe ich trotz Bindung von Chlorwasserstoff die Frage nicht lösen können, dagegen mit Brom krystallinische Producte erhalten, welche, wie ich glaube, in reinem Zustande analysirt wurden.

Durch Behandlung der beiden Eingangs erwähnten Fractionen mit Brom in der Kälte in ätherisch-alkoholischer Lösung nach dem Wallach'schen Verfahren [1]) erhielt ich unschwer weisse Nadeln neben einer bedeutenden Menge öliger Bromproducte. Abfiltrirte und gereinigte Krystalle wurden aus Methylalkohol umkrystallisirt und zeigten aus Fraction 160—165° den Schmp. 180° (uncorr.); aus Fraction 175—180° Schmp. 205°. Die Brombestimmung ergab im ersten Falle 71.56 pCt., im zweiten 69.02 pCt. Brom.

Tetrabromdihydrocumol oder allgemein ein Körper von der Formel $C_9H_{14}Br_4$ verlangt 72.14 pCt. Br, Tetrabromdihydrocymol oder ein Tetrabromderivat von der Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ dagegen 69.91 pCt. Br, mithin Zahlen, die mit den gefundenen übereinstimmen und zu einem Additionsvermögen von 4 Bromatomen führen.

Die polymerisirten Kohlenwasserstoffe binden Brom sehr träge, ebenso Chlorwasserstoff. Bei weiterer Zugabe von Brom ohne Kühlung entweicht viel Bromwasserstoff und es bildet sich ein harziger Körper. Mit viel Eisessig und wenig concentrirter Schwefelsäure geben dieselben grüne Färbungen.

Aus meinen Untersuchungen über die Reinigungslaugen ergiebt sich die Anwesenheit weniger gesättigter Kohlenwasserstoffreihen im Erdöl und daraus die Erklärung für so manche Eigenthümlichkeiten desselben, welche wie Oxydation, Verharzen und Verpechen keine genügende Deutung gefunden haben; zugleich erfahren unsere Kenntnisse des chemischen Reinigungsprocesses eine wesentliche Erweiterung.

Im Falle sich die Identität der nach der allgemeinen Formel C_nH_{2n-4} gebauten im Erdöl nachgewiesenen Körper mit Terpenen über jeden Zweifel erhaben stellen sollte, hätten wir die Ergänzung der Terpenreihe gewonnen und zugleich auch das Rohmaterial dazu in der Abfalllauge der Petroleumfabriken, welche ohnehin bis jetzt keine Verwerthung gefunden hat.

Lemberg, Versuchsstation f. d. Petroleum-Industrie, Juni 1894.

[1]) Ann. d. Chem. 227, 280.

389. Felix B. Ahrens: Ueber die Einwirkung von Piperidin auf Acetessigester.

[Aus dem chemischen Institut zu Breslau.]

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Beim Vermischen von Piperidin mit Acetessigester tritt lebhafte Erwärmung, Gelbfärbung und Contraction des Volums ein. Durch mehrstündiges Kochen, besser durch Erhitzen auf 200° wird die Reaction zu Ende geführt. Das Reactionsproduct ist eine braune, dickliche Flüssigkeit, aus welcher leicht durch Destillation ein unter 38—40 mm Druck bei 135—137°, unter gewöhnlichem Luftdruck bei 224° siedender Antheil in reichlicher Ausbeute gewonnen werden kann. Derselbe wird zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen, welche dem Reactionsproduct einen an Pfefferminzöl erinnernden Geruch ertheilen, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Aether ausgeschüttelt und durch Kali die Base in Freiheit gesetzt, die dann über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet wird.

So erhält man sie als farb- und geruchlose, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeit. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_7H_{13}NO$

Procente:	C 66.14,	H 10.2,	N 11.00,
Gef.	» » 66.33, 65.9,	» 10.6, 10.23,	» 11.5, 10.7.

Die Base vereinigte sich beim Neutralisiren mit verdünnten Säuren zu krystallisirenden Salzen, aus denen sie durch Kali unverändert abgeschieden werden konnte, sofern dabei Erwärmung möglichst vermieden wurde.

Heisse, concentrirte Säuren und Alkalien zerlegten den Körper in Piperidin und Essigsäure; beim Abdampfen mit starker Salzsäure entstand z. B. Piperidinchlorhydrat (Schmp. 238°).

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N.HCl$.

Procente:	Cl 29.3.	
Gef.	»	» 29.2.

Die Verbindung wurde so als Acetpiperidin, $C_5H_{10}N.C_2H_3O$, charakterisirt. Da dessen Eigenschaften nur wenig gekannt sind, wurden dieselben festgestellt.

Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}N(C_2H_3O).HCl$, wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung der Base als weisses Pulver erhalten. Durch Eindunsten ihrer wässrigen Lösung im Vacuum erhält man lange Nadeln. Es ist sehr hygroskopisch und schmilzt nach vorhergegangenem Sintern bei 95°.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N(C_2H_3O)HCl$.

Procente:	Cl 21.84.	
Gef.	»	» 21.95, 21.7.

Das Bromhydrat, $C_5H_{10}N(C_2H_3O)$. HBr, wird wie das Chlorhydrat dargestellt. Es bildet zerfliessliche, baumartig verzweigte Nadeln, welche bei 131 — 133° schmelzen, nachdem sie einige Grade vorher gesintert sind.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}NOBr$.

Procente: Br 38.27.

Gef. » » 38.19.

Das Jodhydrat, $C_5H_{10}N(C_2H_3O)$. HJ, bildet lange, zerfliessliche Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}NOJ$.

Procente: J 49.84.

Gef. » » 49.95.

Wird das Chlorhydrat bis über 200° erhitzt, so entweichen essigsaure Dämpfe. Der krystallinisch erstarrte Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt und die Lösung eingedampft. Das so erhaltene Salz erwies sich als Piperidinchlorhydrat.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}NHCl$.

Procente: Cl 29.3.

Gef. » » 28.8.

Das Platindoppelsalz, $(C_5H_{10}N . C_2H_3O . HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in schönen, rothen, durchsichtigen Krystallen, die bei 107—109° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Erhitzt man das Salz längere Zeit bei dieser Temperatur, so tritt allmählich Schwärzung und vollkommene Zersetzung ein.

Analyse Ber. für $(C_7H_{14}NO)_2PtCl_6$.

Procente: Pt 29.3.

Gef. » » 29.1.

Das Golddoppelsalz fällt als Oel, das nach längerer Zeit zu sehr schönen, matten Krystallen erstarrt, die bei 67—68° schmelzen. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol fällt es stets ölig aus. Die Goldbestimmungen lieferten zu hohen Goldgehalt, da eine Reduction der Lösung sich nicht ganz vermeiden liess.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_5H_{10}N . C_2H_3OHCl + 3\,HgCl_2$, bildet ziemlich lösliche Krystalle.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}NOCl, 3\,HgCl_2$.

Procente: Hg 62.25.

Gef. » » 62.3.

Breslau, im Juli 1894.

390. Felix B. Ahrens: Ueber die Einwirkung von Chloroform und Aetzkali auf Piperidin.

[Aus dem chemischen Institut zu Breslau.]

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Gelegentlich einiger Versuche mit Piperidin wurden die alkalischen Reactionsproducte mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform aus dem Wasserbade, soweit als möglich abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Dabei wurde ein unter 100° siedender Vorlauf erhalten. In der Meinung, derselbe sei Piperidin, dessen Siedepunkt durch einen Wassergehalt herabgedrückt, wurde in die Flüssigkeit eine kleine Stange Aetzkali gebracht. Nach etwa einer Stunde trat in dem Kölbchen plötzlich eine höchst energische Reaction ein, die mit solcher Wärmeentwicklung verbunden war, dass sämmtliche Flüssigkeit verdampfte. Das Kali war in ein lockeres Krystallpulver verwandelt, welches sich als Chlorkalium erwies.

Das Piperidin hatte demnach noch Chloroform enthalten, welches im Verein mit dem Kali die Reaction veranlasst hatte.

Bei einer absichtlichen Wiederholung des Versuchs wurden 25 g Piperidin und 36 g Chloform gemischt und allmählich mit 48 g gepulvertem Aetzkali versetzt.

Nachdem Alles eingetragen, wurde das Gemenge noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Flüssigkeit abgesaugt und destillirt. Nachdem der Chloroform und Piperidin enthaltende Vorlauf übergegangen war, stieg das Thermometer schnell auf 218° und es wurde bis 225° ein Destillat erhalten, welches nach der Rectification bei 220—222° siedete. Dasselbe war farb- und geruchlos und in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO$.

Procente: C 63.7, H 9.73, N 12.4.
Gef. » » 63.5, » 9.95, » 12.76.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung der Base wurde das Chlorhydrat, $C_6H_{11}NO.HCl$, in weissen, zerfliesslichen Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO.HCl$.

Procente: Cl 23.7,
Gef. » » 23,4, 23.3.

Bromwasserstoff lieferte in derselben Weise das Bromhydrat, $C_6H_{11}NO.HBr$ in zerfliesslichen Nadeln, die unscharf bei 103—105° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO\,HBr$.

Procente: Br 41.23.
Gef. » » 40.65.

Wurde die concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt, so fiel ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt werden konnte und bei 169—170° schmolz.

Analyse: Ber. für $(C_6H_{11}NO)_2 + (C_6H_{11}NO \cdot HCl)_2 + PtCl_4$.

Procente: Pt 22.5.

Gef. » » 22.5.

Wurden verdünnte Lösungen von Chlorhydrat und Platinchlorid vermischt und auf dem Wasserbade verdunstet, so wurde eine feste Masse erhalten, die nach dem Zerreiben durch Waschen mit Aether und Alkohol gereinigt wurde; sie stellt das normale Chloroplatinat, $(\overline{C_6}H_{11}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 + H_2O$ dar:

Analyse: Ber. für $(C_6H_{11}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 H_2O$.

Procente: Pt 29.7.

Gef. » » 29.5, 29.5.

Das Golddoppelsalz, $C_6H_{11}NO\,HCl\,AuCl_3$, fällt als Oel, das allmählich krystallisirt. Es wird aus Salzsäure umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO \cdot HCl\,AuCl_3$.

Procente: Au 43.3,

Gef. » » 43.6.

Versetzt man die Lösung der Base mit Sublimatlösung, so fallen weisse Nadeln vom Schmp. 147—149°.

Durch concentrirte Salzsäure wurde die Base zersetzt; es restirte Piperidinchlorhydrat (Schmp. 237°).

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N \cdot HCl$.

Procente: Cl 29.3.

Gef. » » 28.8.

Alle Eigenschaften der Verbindung weisen auf das Formylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot CHO$ [1]) hin.

Der Reactionsverlauf wird durch folgende Gleichungen erklärt:

$$CHCl_3 + 3\,KOH = HCOOH + 3\,KCl + H_2O;$$

$$HCOOH + C_5H_{11}N = C_5H_{10}N \cdot CHO + H_2O.$$

Breslau, im Juli 1894.

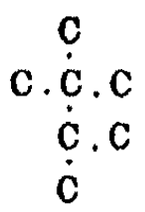
[1]) Wallach und Lehmann, Ann. d. Chem. 237, 252; Lachowicz, Monatsh. 9, 700.

391. J. Bredt: Ueber die Constitution des Camphers. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

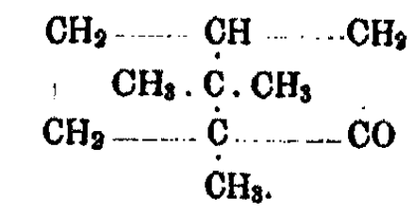
(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung [1]) habe ich über neue Beobachtungen in der Campherreihe berichtet. Es wurde gezeigt [2]), dass diejenigen Oxydationsproducte des Camphers, welche bei Einwirkung von Salpetersäure in Hauptmenge entstehen und daher seit geraumer Zeit den Gegenstand wiederholter Untersuchungen bilden, nämlich Camphersäure, Camphansäure und Camphoronsäure, unter einander in naher genetischer Beziehung stehen, insofern man durch lange andauernde Behandlung mit starken Oxydationsmitteln aus jedem niederen dieser Oxydationsproducte zu dem höchsten und sauerstoffreicheren gelangen kann. Da nun das Endproduct dieser Reihe, die Camphoronsäure, bei der trockenen Destillation in Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure, Kohlensäure und Kohle zerfällt, so wurde hieraus der Schluss gezogen, dass die Kohlenstoffgruppirung der Trimethylbernsteinsäure:



auch in der Camphoronsäure und den übrigen vom Campher direct abzuleitenden Derivaten, sowie im Campher selbst enthalten sein müsse.

Dies führte zu der Annahme folgender Constitutionsformel für den Campher:



Um nun für diese Auffassung weitere Beweise beizubringen, habe ich mich bemüht, die verschiedenen Nebenproducte, welche bei der Oxydation des Camphers, ausser den oben erwähnten Hauptproducten, entstehen, von einander zu trennen und in Bezug auf ihre Constitution näher kennen zu lernen.

Einige dieser Nebenproducte sind bereits von Kachler [3]) isolirt und beschrieben worden.

---

[1]) Diese Berichte 26, 3047.

[2]) Vergl. Kachler, Ann. d. Chem. 159, 302 und Königs, diese Berichte 26, 2337.

[3]) Ann. d. Chem. 191, 144.

Der Weg, den ich eingeschlagen habe, um wo möglich alle Oxydationsproducte des Camphers herauszuarbeiten, ist ein langer und mühsamer, bietet dafür aber Aussicht, dass der endliche Erfolg nicht ausbleiben wird.

Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure bleibt nach Abscheidung der Camphersäure und Camphoronsäure, welche zusammen ca. $^2/_3$ des Gewichtes des angewandten Camphers ausmachen, ein Gemenge von Säuren, in Form eines gelben Syrups, zurück. Da nach Wochen und Monate langem Stehenlassen dieser Syrup nicht krystallisirte, so habe ich versucht, das Säuregemenge durch Esterification und darauf folgende fractionirte Destillation im Vacuum zu trennen. Die Methode, welche ich hierbei verfolgt habe, sowie das Verfahren zur Isolirung der einzelnen Säuren, werde ich nach Abschluss der Versuche im Zusammhang ausführlich beschreiben. Bisher wurden aus den niederen Fractionen mehrere wohlbekannte zweibasische Säuren erhalten, deren Entstehung eine willkommene Bestätigung bildet für die von mir aufgestellte Campherformel.

In der Fraction vom Siedepunkt 90—95° (bei 14 mm Druck) waren enthalten:

1. Oxalsäureester, 2. Dimethylmalonsäureester.

Die freie Dimethylmalonsäure schmolz bei 185° unter Zersetzung und starkem Aufschäumen. Sie wurde durch Darstellung und Analyse ihres Kalk- und Silbersalzes, sowie durch die Zersetzung der freien Säure in Isobuttersäure und Kohlensäure charakterisirt.

Die nächst höhere bei 100—102° (14 mm) siedende Fraction bestand aus:

1. Bernsteinsäureester, 2. Trimethylbernsteinsäureester.

Die Trennung der freien Säuren, welche nach Verseifung des Gemenges dieser beiden Ester zurückbleiben, gelingt leicht durch Vermittlung ihrer Anhydride.

Bernsteinsäureanhydrid ist fest und in absolutem Aether fast unlöslich; Trimethylbernsteinsäureanhydrid, welches flüssig bleibt, ist in Aether leicht löslich.

Das ungelöst zurückbleibende Bernsteinsäureanhydrid zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform den richtigen Schmelzpunkt 119° und die daraus dargestellte freie Säure den Schmelzpunkt 180°.

Das von Aether aufgenommene und vom Bernsteinsäureanhydrid getrennte Trimethylbernsteinsäureanhydrid wurde durch Kochen mit Wasser in die Säure übergeführt und nach freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels in schön ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 135° erhalten. Diese Krystalle wurden mit der früher von mir in Gemeinschaft mit Dr. Helle aus Camphoronsäure sowohl,

wie auf synthetischem Wege dargestellten Trimethylbernsteinsäure verglichen. Ueber die krystallographische Bestimmung dieser auf drei verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung theilt mir mein Freund Dr. Fock in Berlin gütigst Folgendes mit:

»Die synthetische Säure und das Destillationsproduct der Camphoronsäure sind völlig identisch und ebenso sind die sämmtlichen vier Proben der letzteren einheitlich, d. h. frei von anderen Körpern. Die Prüfung war eine äusserst einfache, da normal zu jeder Prismenfläche eine optische Axe austritt.

Krystallform rhombisch:
a : b : c : 0.8297 : 1 : 0.6585.

Beobachtete Formen:
$b = \{010\}\ \breve{\infty}P\ \breve{\infty}$, $m = \{110\}\ \infty P$ und $q = \{011\}\ \breve{P}\ \breve{\infty}$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis zu 6 mm lang und 2 mm dick. Das Brachypinakoïd b tritt meistens nur untergeordnet auf, besitzt aber ebenso, wie das Brachydoma q gutspiegelnde Flächen, während das Prisma regelmässig matt erscheint.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 79^0\,22'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= 66^0\,44'$	—
$m : q = (110) : (011)$	$= 69^0\,31'$	$69^0\,29'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoïd b und nach dem Brachydoma q. Ebene der optischen Axen = Basis. Feste Mittellinie = Axe a. Durch jede Prismenfläche tritt eine optische Axe angenähert normal aus«.

In Betreff der durch Oxydation des Camphers direct erhaltenen Säure heisst es dann weiter:

»Die übersandten Krystalle sind völlig identisch mit der früher untersuchten Trimethylbernsteinsäure. Nicht allein die Winkel, sondern auch die optischen Eigenschaften und die Spaltbarkeit stimmen überein. Ein kleiner Unterschied besteht nur hinsichtlich der Ausbildung, insofern an dem jetzigen Präparat das Brachypinakoïd meistens vorherrscht, während es an dem früheren mehr untergeordnet erschien«.

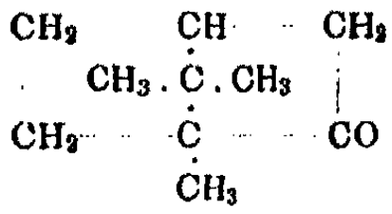
Das reichliche Auftreten der Trimethylbernsteinsäure bei der Oxydation des Camphers bildet eine erfreuliche Bestätigung der früheren Beobachtung von W. Königs[1]), nach welcher auch bei der Oxydation der Camphersäure mit Chromsäure Trimethylbernsteinsäure gebildet wird. Ob die Trimethylbernsteinsäure aus dem Campher

[1]) Diese Berichte 26, 2337.

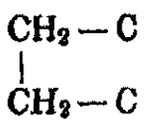
und der Camphersäure direct entsteht, scheint mir noch zweifelhaft, wahrscheinlicher dürfte es sein, dass ihr die Bildung von Camphoronsäure in beiden Fällen vorausgeht und diese bei fortgesetzter Oxydation in ähnlicher Weise wie bei der Destillation zerfällt.

Wenn man die vorerwähnten zweibasischen Säuren bezüglich ihrer Constitution mit der neuerdings für den Campher aufgestellten Formel vergleicht, so findet man in ihnen die einzelnen Bruchstücke des Camphers wieder.

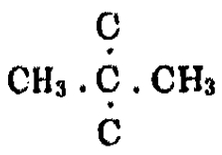
In dem Schema des Camphers

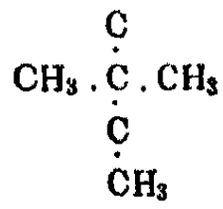


ist auf der linken Seite die Atomgruppirung der Bernsteinsäure,



in der Mitte die Kohlenstoff-Wasserstoffanordnung der Dimethylmalonsäure und Trimethylbernsteinsäure,





bereits enthalten.

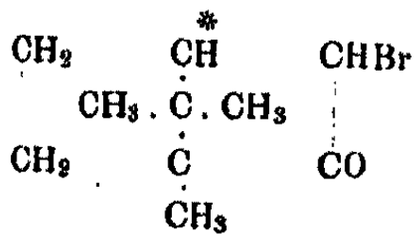
Es bleibt dann noch der auf der rechten Seite befindliche Rest

übrig, dessen Vorhandensein mit Kekulé wohl alle Chemiker übereinstimmend annehmen. Das Auftreten der Bernsteinsäure, Trimethylbernsteinsäure und Dimethylmalonsäure unter den Oxydationsproducten des Camphers zeigt also, dass diese Verbindung, nach einer Richtung wenigstens, so zerlegt worden ist, wie es die von mir aufgestellte Formel voraussehen lässt.

Vor Kurzem hat dagegen Ossian Aschan[1]) Thatsachen in Erwägung gezogen, welche nach seiner Ansicht mit dieser Camphersformel nicht vereinbar sind. Da es »in keiner Weise gelingt«, dem Bromcampher Bromwasserstoff zu entziehen und auf diesem Wege einen ungesättigten Campher zu erhalten, so nimmt Hr. Aschan an, dass mit demjenigen Kohlenstoff, welcher dem bromirten Kohlenstoff

[1]) Diese Berichte 27, 1439.

benachbart ist, kein Wasserstoff verbunden sein könne, während in der von mir angenommenen Formel:

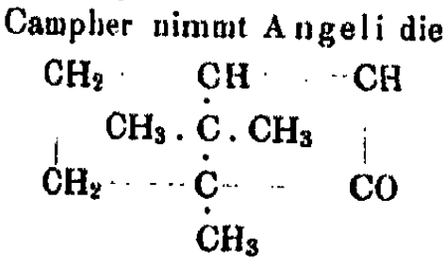


dieser Wasserstoff an der mit einem Stern bezeichneten Stelle vorhanden ist.

Der Zufall hat es nun gewollt, dass kurz vor der Publication besagter Abhandlung eine andere von Angelo Angeli[1]) erschienen ist, welche, auf positive Resultate gestützt, genau das Gegentheil dessen beweist, was Hr. Aschan aus Versuchen mit negativem Erfolg darzuthun sucht.

Angeli zeigt, dass der nach der Methode von Claisen und Manasse[2]) dargestellte Amidocampher, welcher nachgewiesenermaassen den Amidrest an derselben Stelle enthält, wie der Bromcampher das Brom, durch salpetrige Säure eine Diazoverbindung von der Zusammensetzung $C_8H_{14}<\begin{matrix}CN_2\\CO\end{matrix}$ liefert.

Diese Diazoverbindung spaltet beim Erhitzen N_2 ab und erzeugt einen ungesättigten Campher, der sich ebenso wie der Campher selbst direct mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindet, also den Carbonylrest des Camphers unverändert enthalten muss. Für diesen ungesättigten Campher nimmt Angeli die folgende Formel an:



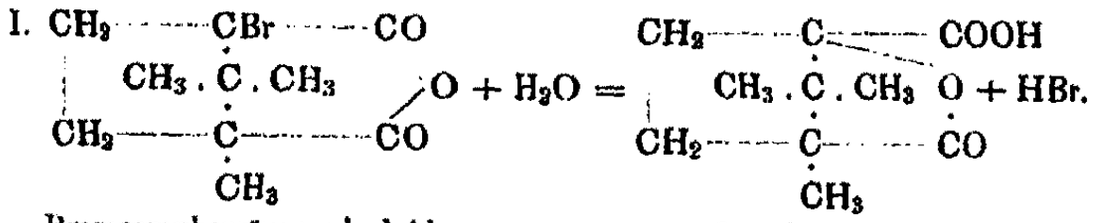
Es ist dies demnach diejenige Verbindung, welche auch aus Bromcampher entstehen müsste, wenn es gelänge, daraus Bromwasserstoff abzuspalten. Dass diese Reaction bisher nicht ausgeführt werden konnte, ist allerdings eine merkwürdige Thatsache, auf welche Hr. Aschan mit vollem Recht hinweist. Diese Haftenergie zeigt das Brom im Bromcampher aber nicht nur dem benachbarten Wasserstoff gegenüber, sondern auch bei dem Versuch, an seine Stelle andere Radicale, wie z. B. Hydroxyl oder Acetyl in das Molekül einzuführen. Dass die Haftenergie der Halogene eine sehr verschiedene sein kann und abhängig ist von der Constitution des ganzen übrigen Moleküls, hat Wislicenus[3]) vor längerer Zeit bereits experi-

[1]) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 1894, vol. III, fasc. 9, 453.
[2]) Diese Berichte 22, 530; Ann. d. Chem. 274, 73.
[3]) Ann. d. Chem. 212, 239.

mentell dargelegt. Wir wissen noch nichts über den eigentlichen Grund solcher auffallenden Erscheinungen, warum z. B. die Reaction zwischen Methyljodür und Natriumacetessigester freiwillig eintritt und nach 4 Minuten beendigt ist, tertiäres Isobutyljodür dagegen auch nach dreitägigem Kochen noch keine Einwirkung auf Natriumacetessigester zeigt.

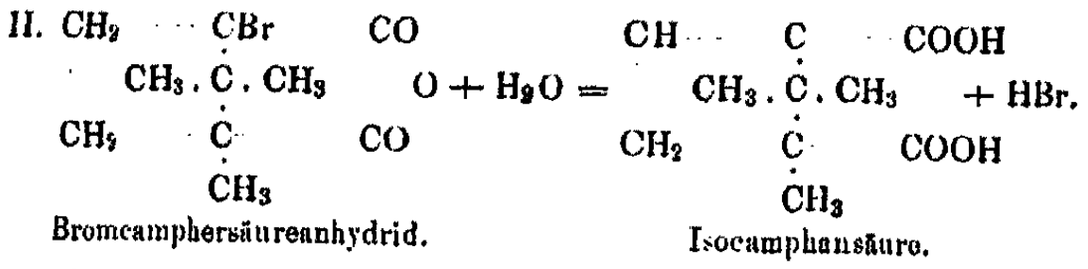
Hr. Aschan bestreitet aber nicht nur die Richtigkeit meiner Campherformel, sondern auch der von mir angenommenen Constitution der Camphersäure, welche nach seiner Meinung »noch keinen definitiven Ausdruck dieser Verbindung darstellt«. Da das Bromcamphersäureanhydrid bei zweitägigem Kochen mit Chinolin keinen Bromwasserstoff abspaltet, so ist Hr. Aschan hier wiederum der Ansicht, das bromirte Kohlenstoffatom der Bromcamphersäure könne nicht einem mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoff benachbart sein. Man könnte demgegenüber sagen: was dem Bromcampher recht, ist auch der Bromcamphersäure billig, und hätte sich dann über die Haftenergie des Broms in diesem Fall nicht besonders zu wundern. Die experimentelle Forschung ist jedoch hier bereits einen Schritt weiter vorgedrungen und macht es wahrscheinlich, dass das Brom der Bromcamphersäure in der That, und zwar bereits beim Kochen mit Wasser, in Verbindung mit dem benachbarten Wasserstoffatom als Bromwasserstoff austritt.

In einer der zahlreichen wichtigen Untersuchungen über den Campher und verwandte Verbindungen, welche aus dem Wislicenusschen Laboratorium hervorgegangen, aber zum Theil noch in keiner Zeitschrift veröffentlicht sind, stellt Reyher[1]) fest, dass beim Kochen von Bromcamphersäureanhydrid mit der 10fachen Menge Wasser neben Camphansäure 3.2 pCt. einer Säure entsteht, welche mit der Camphansäure isomer, aber nicht wie diese eine einbasische Lactonsäure ist, sondern sich wie eine Dicarbonsäure verhält. Dies zeigt also, dass die Abspaltung von Bromwasserstoff aus Bromcamphersäureanhydrid beim Kochen mit Wasser in zwei Richtungen erfolgt, einmal indem der Wasserstoff von der Carboxylgruppe genommen wird und Camphansäure entsteht, das andere Mal, indem der Wasserstoff einem benachbarten Kohlenstoff entzogen wird unter Bildung der Isocamphansäure. Bei Zugrundelegung der von mir aufgestellten Camphersäureformel erklärt sich dieser Process wie folgt:



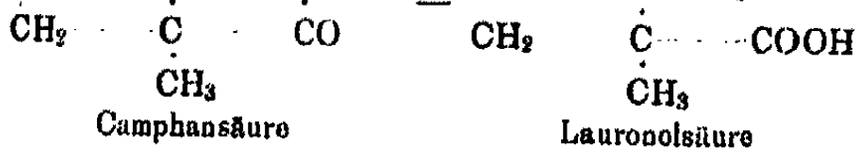
Bromcamphersäureanhydrid. Camphansäure.

[1]) Inauguraldissertation, Leipzig 1891.

II. 

Bromcamphersäureanhydrid. Isocamphansäure.

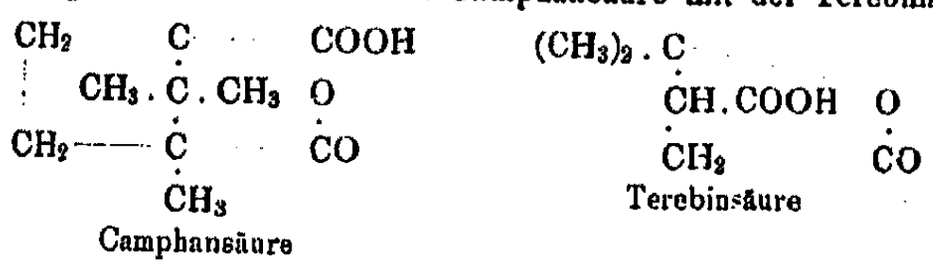
Dass der Isocamphansäure die angegebene Constitution zukommt, dafür spricht auch die Beobachtung von Fittig und Woringer[1]), nach welcher die Camphansäure bei der Destillation in eine ungesättigte Monocarbonsäure, die Lauronolsäure und Kohlensäure zerfällt.



Camphansäure Lauronolsäure

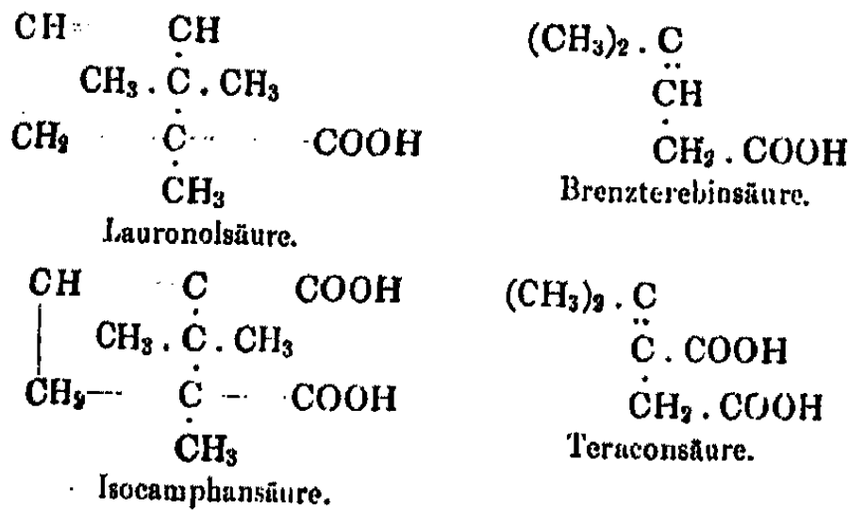
Die Lauronolsäure wäre demnach Isocamphansäure weniger 1 Molekül Kohlensäure; der Vorgang ihrer Bildung aus Camphansäure würde der Entstehungsweise der Brenzterebinsäure bei der Destillation der Terebinsäure an die Seite zu stellen sein.

Vergleicht man nämlich die Camphansäure mit der Terebinsäure:



Camphansäure Terebinsäure

so erkennt man, mutatis mutandis, entsprechende Beziehung zwischen Lauronolsäure und Brenzterebinsäure einerseits, wie zwischen Isocamphansäure und Teraconsäure andererseits:



Lauronolsäure. Brenzterebinsäure.

Isocamphansäure. Teraconsäure.

[1]) Ann. d. Chem. 227, 1.

Das Verhalten des Bromcamphersäureanhydrids spricht demnach in jeder Hinsicht für, keineswegs aber gegen die von mir angenommene Camphersäureformel.

Bonn, 14. Juli 1894.

392. A. Hantzsch: Bemerkungen über Stereoisomerie der benzoldiazosulfonsauren Salze.

(Eingeg. am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wie ich nachgewiesen habe [1]), bestehen zwei verschiedene Salzreihen der Benzoldiazosulfonsäure, $C_6H_5 . NN . SO_3Me$, deren Verhalten meines Erachtens nur auf Stereoisomerie zurückgeführt werden kann, gemäss den Configurationen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ \vdots \\ SO_3Me . N \end{matrix}$$

Benzolsyndiazosulfonsäure

und

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ \vdots \\ N . SO_3Me \end{matrix}$$

Benzolantidiazosulfonsäure.

Die erstere Reihe, vor allem repräsentirt durch ein von mir gewonnenes orangefarbenes, labiles Kaliumsalz, besitzt den Charakter der echten Diazoverbindungen, die letztere Reihe, zu welchen das zuerst von E. Fischer dargestellte gelbe, stabile Kaliumsalz gehört, besitzt den Charakter der Isodiazoverbindungen. Damit war die Auffassung dieser letzteren als Nitrosamine ausgeschlossen; denn es ist nicht möglich, auf diesen Nitrosamintypus eine Structurformel für die vorliegenden isomeren Salzreihen zu beziehen.

Ich hatte deshalb, da es sich für mich in erster Linie um Widerlegung der Auffassung der Isodiazokörper als Nitrosamine handelte, unterlassen, andere allfällig denkbare Structurformeln ausdrücklich auszuschliessen, sondern mich (l. c. S. 1716) mit dem Hinweise begnügt, dass alle analogen Versuche, die Structurisomerie der Diazoverbindungen aufrecht zu erhalten, ebenso wenig erfolgreich sein könnten, wie die Deutung der Isodiazokörper als Nitrosamine.

Trotzdem möchte ich nachträglich noch eine anscheinend besonders naheliegende Möglichkeit discutiren, auf welche mich Hr. E. Fischer privatim freundlichst aufmerksam gemacht hat und welche vielleicht auch von verschiedenen anderen Fachgenossen erwogen worden sein dürfte.

Die beiden Salze könnten allfällig structurisomer sein, im Sinne der Formeln:

$$C_6H_5 . N : N . SO_3K \quad \text{und} \quad C_6H_5 . N : N . OSO_2K;$$

[1]) Diese Berichte 27, 1726.

das eine Salz wäre danach das einer Sulfonsäure, das andere ein Sulfit. Man könnte sogar auf den ersten Blick geneigt sein, dem gelben Salze wegen seiner grösseren Beständigkeit und auch wegen seiner Bildung durch Oxydation von hydrazinsulfonsaurem Salz, $C_6H_5 . NH . NH . SO_3K$, die erstere Formel zuzuschreiben, dem orangefarbenen Salze, da es viel leichter schweflige Säure abspaltet, die letztere Formel zuzuertheilen.

Hierzu sei zunächst bemerkt, dass diese Erscheinungen eigentlich doch nur eine specielle Illustration des allgemeinen Verhaltens dieser Körper darstellen, wonach eben das gelbe Salz stabiler und das orange Salz labiler ist. So wird die Bildung des ersteren leichter, die Zersetzung des letzteren ebenfalls leichter erfolgen.

Allein gegen die obigen Structurformeln und damit für die Stereoisomerie dieser Salze sprechen meines Erachtens folgende Thatsachen:

1. Wären die Salze structurisomer in obigem Sinne, so würde es unerklärt bleiben, warum das orange labile Salz eine echte Diazoverbindung, das gelbe stabile Salz eine Isodiazoverbindung ist; warum also ersteres die typischen Reactionen der »Syndiazoreihe« — directen Zerfall im Sinne der Gleichung $C_6H_5 . N:N . X = C_6H_5X + N_2$ und directe Farbstoffbildung — zeigt, und warum letzteres nicht direct analog zerfällt und nicht direct kuppelt. Denn diese Unterschiede innerhalb der Gruppe der isomeren Diazoverbindungen $C_6H_5 . N:N . X$ sind unabhängig von der Natur dieses X. Sie zeigen sich, gleichviel ob $X = OH$ oder $= OMe$ oder $= NHC_6H_5$ bezw. NC_5H_{11} — oder endlich $= SO_3K$. Sie sind mit anderen Worten unabhängig von der Constitution; sie müssen daher abhängig sein von der Configuration.

Man könnte daher höchstens annehmen, die beiden Salzreihen seien sowohl von verschiedener Constitution als auch von verschiedener Configuration, was folgendermaassen zum Ausdruck gebracht werden könnte:

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{N}\qquad\qquad C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{N}$$
$$KOSOO . \overset{\cdot\cdot}{N} \quad \text{und} \quad \overset{\cdot\cdot}{N} . SO_2OK.$$

Allein dem steht wieder Folgendes entgegen:

2. Diese Salze wären danach die ersten und einzigen Repräsentanten der bisher noch nirgends nachgewiesenen structurisomeren Salze, im Speciellen also der bisher noch nirgends nachgewiesenen Salze, bezw. Derivate der schwefligen Säure, $R . SO_3Me$, welche danach im Sinne der Formeln:

$$R . SO_3Me \quad \text{und} \quad RO . SO_2Me$$

verschieden sein müssten. Dass dies zwar nicht unmöglich, aber doch höchst unwahrscheinlich ist, habe ich auf S. 1710 und 1711 meiner Abhandlung entwickelt.

3. Die beiden Kaliumsalze entstehen nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . N_2 . Cl + K_2SO_3 = KCl + C_6H_5 . N_2 . SO_3K.$$

Nun führt die Einwirkung von Kaliumsulfit in allen bisher bekannten analogen Fällen, gemäss der Gleichung:

$$R . OH \text{ oder } R . X + K_2SO_3 = KOH \text{ oder } KX + R . SO_3K,$$

direct zu Sulfonsäuren und nie zu Sulfiten. Dies gilt auch ganz speciell für Stickstoffverbindungen:

$$:N . OH + K_2SO_3 = KOH + :N . SO_2OK,$$

wobei nur an die schönen Arbeiten Raschig's, über die Bildung von Hydroxylaminsulfonsäuren aus salpetriger und schwefliger Säure in alkalischer Lösung, sowie an die directe Ueberführung von Hydroxylamin in Amidosulfonsäure, erinnert werde:

$$H_2 : N . OH + HSO_3H = HOH + H_2N . SO_3H.$$

Somit werden aus Diazosalzen und Alkalisulfiten in alkalischer Lösung ebenfalls Sulfonsäuren und nicht Sulfite entstehen.

4. Die Umlagerung des orangen Salzes in das gelbe, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr glatt vollzieht, müsste nach den obigen Structurformeln unter Loslösung der Gruppe OSO_2K vom Stickstoff und Wiederanlagerung als SO_3K erfolgen, also unter einer ziemlich eingreifenden und bisher noch nirgends beobachteten Atomverschiebung. Stereochemisch bedeutet diese Umwandlung dagegen nichts weiter als einen der zahlreich vorkommenden Uebergänge der labilen (oder metastabilen) Formen in die stabilen Formen, Uebergänge, wie sie ganz allgemein den »Synverbindungen« in Folge ihres Bestrebens, in »Antiverbindungen« überzugehen, eigenthümlich sind. Dies gilt bekanntlich nicht nur für stereoisomere Diazoverbindungen und Oxime, sondern ebenso für die Cisformen der geometrisch isomeren Kohlenstoffverbindungen.

5. Nicht erklärt durch die Structurverschiedenheit der beiden Salze wäre sodann der Umstand, dass beide Salze farbig sind. Diese farbige Natur ist wohl mit der »Sulfonsäureformel« vereinbar, wonach die Verbindung ebenso gut als eine Azo- wie als eine Diazoverbindung erscheint; nicht aber mit der »Sulfitformel«. Denn alle echten Diazosalze farbloser Säuren sind ebenfalls farblos. Umgekehrt ist aber das labile Salz, welches die echten Diazoreactionen zeigt, nicht nur ebenfalls farbig, sondern sogar noch intensiver gefärbt als sein Isomeres.

6. Von noch grösserer Beweiskraft scheint mir endlich der Umstand zu sein, dass das Verhalten des orangefarbenen Salzes nicht dem eines Doppelsalzes der schwefligen Säure mit Kalium und Diazobenzol entspricht, wie dies gemäss der Formel 2 in der Schreibweise $SO<^{O . K}_{O . N_2C_6H_5}$ doch der Fall sein müsste: dieses Salz ent-

steht erstens in alkalischer Lösung, und besteht zweitens auch ohne Zersetzung in Sulfit und Diazobenzol in alkalischer Lösung. Alle echten Diazobenzolsalze (Sulfat, Nitrat u. s. w.) werden aber augenblicklich unter diesen Bedingungen in die Mineralsäure und Diazobenzol (bezw. dessen Zersetzungsproducte) gespalten. So müsste auch das orange Salz, wenn es echtes Diazobenzolkaliumsulfit wäre, spontan in schwefligsaures Salz und Diazobenzol zersetzt werden.

Nach alledem können die beiden Salzreihen meines Erachtens nicht den obigen Structurformeln entsprechen; sie müssen stereoisomer sein.

Dass ich auf diese Frage nachträglich noch ausführlich eingetreten bin, möge durch deren Wichtigkeit für die von mir aufgestellte Theorie der Diazoverbindungen entschuldigt werden.

Die genauere Untersuchung dieser isomeren Salzreihen habe ich zusammen mit Hrn. Borghaus in Angriff genommen.

Würzburg, im Juli 1894.

393. L. Bruner: Ueber die Schmelzwärmen einiger organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Obgleich die latente Schmelzwärme in vielen theoretisch-chemischen Betrachtungen eine wichtige Rolle gewonnen hat, ist das hierzu gehörige Zahlenmaterial nichtsdestoweniger in vieler Hinsicht unzureichend. Ich habe deshalb auf Vorschlag von Hrn. Prof. Pawlewski die Bestimmung einiger Schmelzwärmen unternommen mit besonderer Berücksichtigung derjenigen, die sich nach den jetzt bekannten kryoskopischen Versuchen nach der van 't Hoff'schen Formel $F = \frac{0.02\,T_2}{r}$ berechnen lassen und direct noch nicht bestimmt worden sind. Es erschien nämlich wünschenswerth, diese Formel weiter noch an experimentellen Thatsachen zu prüfen.

Ausführung der Versuche.

Ich benutzte ein aus vergoldetem Messing verfertigtes Wassercalorimeter von ca. 400 ccm Inhalt. Die Umhüllungen waren nach den überaus praktischen Angaben Berthelot's (»Anleitung zur Ausführung thermo-chemischer Messungen«) angeordnet. Zur Ablesung der Temperatur des Calorimeters wurde ein Beckmann'sches, in $^1/_{100}{}^0$ getheiltes Thermometer benützt. Wegen der langen Dauer der Versuche war die Correction auf Strahlung unentbehrlich. Das Correctionsverfahren war das Regnault'sche: die von mir gewählten Intervalle sind von $2^1/_2$ Minuten Dauer gewesen. Die Vor- und Nachperiode umfasste immer je 10 Intervalle. Die Dauer des Versuches

selbst, während welchem der zu untersuchende Körper im Calorimeter eingetaucht war, variirte je nach der Zeit, die der Körper zum Erstarren und zum Erreichen des Temperatur-Gleichgewichts brauchte. Die Formel für die Berechnung der Correction ist dann:

$$K = \left(t_1 + t_2 + t_3 + \cdots \frac{t_0 + t_n}{2} - nT\right) \frac{\Delta\tau - \Delta T}{\tau - T} + n\,\Delta T.$$

$t_0, t_1 \ldots t_n$ bedeuten die Temperaturen, welche in passenden Intervallen während des Versuchs abgelesen sind; T ist die mittlere Temperatur der Vor-, τ der Nachperiode; ΔT ist die mittlere Temperaturveränderung pro 1 Intervall der Vor-, $\Delta\tau$ der Nachperiode; n die Dauer des Versuchs, ausgedrückt in gewählten Intervallen. Durch einen kleinen Kunstgriff kann man die Correction bedeutend verkleinern. Hat z. B. nach längerem Stehen das Calorimeter die Temperatur von 20° angenommen und bleibt bei dieser unverändert stehen, und behauptet man, dass die zu untersuchende Substanz eine Temperaturerhöhung von ca. 2° hervorrufen wird, so ersetzt man das Wasser durch ein anderes von ca. 18°, beobachtet die Vorperiode und senkt den Körper ins Calorimeter. In zwei ersten Intervallen ist schon fast die ganze Wärmemenge abgegeben und die Temperatur auf die Höhe gestiegen, wo die Temperaturveränderungen erheblich klein oder gar von entgegengesetztem Zeichen sind. Auf diese Weise konnte ich bei Versuchen von 20 Minuten Dauer in einem für calorimetrische Zwecke nicht besonders geeigneten Raume den Werth der Correction öfters auf 20—30 Tausendstel Grad herabdrücken.

Zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanzen bediente ich mich einer kleinen Messingflasche von ovalem Querschnitt und ca. 20 ccm Inhalt. Durch den Hals der Flasche war ein kleines, in $^1/_2{}^0$ getheiltes Thermometer eingesetzt, das zur Bestimmung der Temperatur des Körpers und zugleich zum Handhaben des Fläschchens während des Eintauchens diente. Die Flasche war in Wasser auf dem Sandbade auf die gewünschte Temperatur erhitzt; in das Wasserbad war ein Thermometer eingesetzt, und bei zweckmässiger Flammenregulirung konnte die Temperatur genügend lange constant erhalten werden. Hat das Thermometer der Flasche die Temperatur des Wassers angenommen, so liess ich das Wasser und zugleich den Körper langsam unter stetigem Umrühren und Drehen der Flasche $^1/_2 - 1^0$ erkalten, las schnell die Temperatur am Thermometer ab und setzte die Flasche in das Calorimeter ein.

Zur Bestimmung der Schmelzwärme nach der allgemeinen, hier angewandten Methode sind drei Versuche nothwendig. Ich machte zu jeder Bestimmung sechs Versuche, so dass alle ermittelten Werthe als Mittel von zwei nie mehr als um 2—3 pCt. abweichenden Versuchsreihen anzusehen sind. Um ein Beispiel von der Berechnungsart anzugeben, sei ein ganzes Versuchsprotocoll hier angeführt.

p-Chloranilin.

Schmelzpunkt 69.0°. Angewandte Menge 11.709 g.

Wasserwerth der Messingflasche sammt Thermometer 2.2.

	Versuch					
	I	II	III	IV	V	VI
Wasserwerth des Calorimeters	387.0 g	384.2 g	392.6 g	388.3 g	386.3 g	387.3 g
Anfangstemperatur des Calorimeters	20.666°	18.983°	19.295°	19.586°	19.195°	20.598°
Endtemperatur des Calorimeters beobachtet	21.265°	19.620°	21.480°	21.820°	21.048°	22.390°
Endtemperatur des Calorimeters corrigirt	21.261°	19.620°	21.554°	21.916°	21.098°	22.456°
Totale abgegebene Wärmemenge	230.26 Cal.	244.74 Cal.	886.88 Cal.	904.74 Cal.	735.13 Cal.	719.60 Cal.
Anfangstemperatur des Körpers	60.1°	61.3°	94.5°	95.4°	71.5°	70.0°
Endtemperatur des Körpers	21.4°	19.8°	21.7°	21.9°	21.3°	22.5°
Endtemperatur der Flasche	21.3°	19.6°	21.5°	21.8°	21.0°	22.4°
Wärmemenge abgegeben von der Flasche	85.36 Cal.	91.74 Cal.	160.60 Cal.	161.92 Cal.	111.10 Cal.	104.72 Cal.
Wärmemenge abgegeben von dem Körper	144.96 Cal.	153.00 Cal.	726.28 Cal.	742.82 Cal.	624.03 Cal.	614.88 Cal.
Specifische Wärme des Körpers	0.320	0.315	—	—	—	—
Die von 1 g des Körpers abgegebene Wärmemenge	—	—	62.028	63.440	53.295	52.513
in den Temperaturgrenzen	—	—	94.5°–21.7°	95.4°–21.9°	71.5°–21.3°	70.0°–22.5°
	Mittel: 0.317		Mittel: 62.734 Cal. (94.9° – 21.8°)		Mittel: 52.904 Cal. (70.8° – 21.9°)	

Wäre 1 g *p*-Chloranilins statt zu 21.8° nur zu 21.9° abgekühlt, so hätte es um 0.317 × 0.1 Calorien weniger abgegeben, folglich:

1 g	von 94.9° — 21.9°	62.702 Cal.	
1 »	» 70.8° — 21.9°	52.904 »	subtrahirt
	24.1°	9.798 Cal.	

pro 1°; die specifische Wärme des flüssigen *p*-Chloranilins wird also sein:

$$\frac{9.798}{24.1} = 0.406.$$

Setzt man die Schmelzwärme des *p*-Chloranilins gleich x, so erhält man die Gleichung

$$(70.8—69.0) \,.\, 0.406 + x + (69.0 - 21.9) \,.\, 0.317 = 52.904,$$

woraus sich x zu 37.2 Cal. berechnet.

Die von mir erhaltenen Resultate sind in der untenstehenden Tabelle verzeichnet. Bei den specifischen Wärmen sind zugleich die Temperaturgrenzen angegeben, für welche diese gefunden worden sind. Ein vorläufiger Versuch mit *p*-Toluidin ist in der Tabelle nicht mit aufgenommen worden, weil er nur einmal ausgeführt war. Es ergab sich die Schmelzwärme des *p*-Toluidins zu 39.6 in vollkommener Uebereinstimmung mit den Zahlen Batelli's (39.0 und 39.7 Cal.). Die Präparate sind meistens von Kahlbaum bezogen, und wo Verdacht auf ihre Reinheit stattfand, durch Krystallisation gereinigt.

In der letzten Columne sind die Schmelzwärmen angegeben, wie sie sich aus kryoskopischen Versuchen Eykman's nach der van 't Hoff'schen Formel $F = \frac{0.02\, T_0}{r}$ berechnen lassen[1]). Nur in einem Falle der Palmitinsäure ist die Uebereinstimmung mangelhaft. Dies kann dadurch verursacht werden, dass die Palmitinsäure schon vor dem eigentlichen Schmelzen zu erweichen beginnt, weshalb die specifische Wärme zu hoch, die Schmelzwärme aber zu niedrig bestimmt wird. Der Mangel an reinem Material erlaubte mir nicht, diese Vermuthung durch Ermittelung der specifischen Wärme der Palmitinsäure bei niederen Temperaturgrenzen experimentell zu verificiren. Auch ist die von mir benutzte Kahlbaum'sche Palmitinsäure von anderem Schmelzpunkte (55.0°) als die, mit der Eykman seine kryoskopischen Versuche angestellt hat (59.9°). Der von mir für Naphtylamin gefundene Werth nähert sich schon mehr der Theorie, als der Werth von Batelli, der die Schmelzwärme des Naphtylamins zu 19.7 Cal. bestimmt hat. Bei Benzophenon ist die Uebereinstimmung genügend; bei Stearinsäure, Azobenzol und *p*-Kresol vorzüglich; denn bei Azobenzol tritt das Erstarren regelmässig und scharf hervor, bei *p*-Kresol

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 113, 203; 4, 497. Citirt auch in W. Nernst, Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig 1893.

Name des Körpers	Specifische Wärme (in festem Zustande)	Specifische Wärme (in flüssigem Zustande)	Schmelzpunkt	Schmelzwärme	Moleculare Schmelzwärme	Schmelzwärme nach kryoskopischen Versuchen berechnet
Methyloxalat	0.481 (45°—20°)	0.514 (76°—56°)	49.5°	42.6 Cal.	5026	—
Crotonsäure	0.724 (63°—20°)	0.495 (95°—80°)	67.4°	25.3 »	2176	—
Phenylessigsäure	0.415 (67°—21°)	0.402 (95°—82°)	74.9°	25.4 »	3154	—
Bromalhydrat	0.292 (43°—19°)	0.423 (80°—60°)	46.0°	16.9 »	5053	—
Stearinsäure	0.491 (49°—22°)	0.629 (96°—73°)	64.0°	47.6 »	13490	49.2 Cal.
Palmitinsäure	0.654 (51°—21°)	0.555 (94°—70°)	55.0°	39.2 »	10035	49.5 »
p-Dichlorbenzol	0.237 (48°—20°)	0.289 (73°—59°	52.5°	29.9	4365	—
p-Dibrombenzol	0.161 (80°—19°)	0.157 (98°—90°)	84.9°	20.6	4862	—
m-Chlornitrobenzol . . .	0.399 (39°—20°)	0.435 (69°—53°	43.8°	29.4 »	4616	—
p-Chlornitrobenzol . . .	0.329 (76°—20°)	0.346 (95°—88°)	82.0°	21.4 »	3359	—
o-Nitrophenol	0.533 (39°—21°)	0.361 (76°—52°)	42.8°	26.8 »	3725	—
p-Kresol [1])	—	0.483 (45°—22°)	34.0°	26.3 »	2840	26.0 Cal.
Azoxybenzol	0.409 (31°—19°)	0.263 (61°—45°)	34.6°	21.6 »	4285	—
Azobenzol	0.316 (60°—21°)	0.420 (85°—70°)	66.0°	27.9 »	5077	28.2 Cal.
p-Chloranilin	0.317 (61°—20°)	0.406 (95°—71°)	69.0°	37.2 »	4724	—
α-Naphtylamin	0.460 (46°—20°)	0.443 (83°—60°)	47.5°	22.3 »	3189	26.3 Cal.
Benzophenon [1])	—	0.376 (59°—19°)	48.0°	23.7 »	4404	21.5 »
Menthol	0.514 (38°—21°)	0.563 (69°—52°)	42.0°	18.9 »	2910	—

[1]) Bei *p*-Kresol und Benzophenon wurde die Bestimmung der specifischen Wärme in festem Zustande wegen der leicht eintretenden Ueberkältung vermieden und nur die specifische Wärme der flüssigen Stoffe in genannten Temperaturgrenzen bestimmt und in Rechnung gezogen.

wieder wurde die Bestimmung der specifischen Wärme in festem Zustande vermieden. Die besonders in der Nähe des Schmelzpunktes starke Abhängigkeit der specifischen Wärme starrer Körper von der Temperatur bildet bei directen Bestimmungen der Schmelzwärmen die grösste Fehlerquelle. — Was den Einfluss der Constitution anbetrifft, so sind schon jetzt, trotz der Unvollständigkeit des vorhandenen Materials, einige Regelmässigkeiten unverkennbar. So zeigen sämmtliche bis jetzt untersuchten Bromderivate eine kleinere Schmelzwärme als die entsprechenden Stammsubstanzen und Chlorsubstitutionsproducte, z. B.:

1.	Chloralhydrat[1]), $CCl_3 . CHO . H_2O$	33.2 Cal.	(Berthelot)
	Bromalhydrat, $CBr_3 . CHO . H_2O$	16.9 »	
2.	Benzol[1])	30.0 »	
	p-Dichlorbenzol	29.9 »	
	p-Dibrombenzol	20.6 »	
3.	*p*-Xylol[1])	39.3 »	(Colson)
	o-Xylolbichlorid[1]), $(C_6H_4(CH_2Cl)_2)$	29.0 »	»
	o-Xylolbibromid[1]), $(C_6H_4(CH_2Br)_2)$	24.2 »	»
4.	Phenol[1])	25.0 »	
	p-Kresol	26.3 »	
	p-Bromphenol[2])	21.6 »	

Die Schmelzwärme des Toluols ist unbekannt. Nimmt man an, sie liege zwischen den Schmelzwärmen des Benzols (30 Cal.) und Xylols (39.3 Cal.), so ist jedenfalls die Schmelzwärme des *p*-Bromtoluols viel kleiner. Pettersson fand bei 16.5° (eigentlicher Schmelzpunkt 28.5°) nur 20.1 Cal.

Lemberg, Chem.-techn. Laboratorium des k. k. Polytechnicums.

394. C. Haeussermann und H. Teichmann: Zur Kenntniss der Diphenole I.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

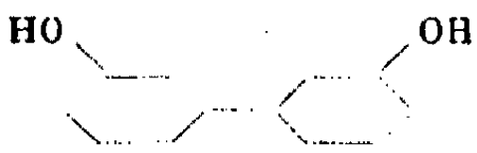
Wie Barth und Schreder schon vor einer Reihe von Jahren gezeigt haben[3]), bilden sich bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Phenol neben anderen Producten zwei isomere Diphenole, von welchen das eine (α) bei 123°, das andere (β) bei 190°

[1]) Citirt nach Landolt's »Physikalisch-Chemische Tabellen«. 2. Aufl.
[2]) Aus kryoskopischen Versuchen berechnet nach Angaben Eykman's.
[3]) Diese Berichte 11, 1332. S. auch Barth, Ann. d. Chem. 156, 93.

schmilzt. Ueber die nähere Constitution der beiden Verbindungen haben sich die genannten Forscher nicht bestimmt geäussert, sondern nur die Vermuthung ausgesprochen, dass in dem α-Diphenol das Di-ortho-, in dem β-Diphenol dagegen das Dimetadioxydiphenyl vorliege. Wir haben uns nun neuerdings mit der Frage nach der relativen Stellung der Hydroxylgruppen in diesen beiden Diphenolen beschäftigt und theilen im Nachstehenden die Resultate mit, welche die Untersuchung des α-Diphenols ergeben hat.

Da die Versuche, die Constitution der Diphenole auf dem Wege des Abbaues aufzuhellen, an der Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen von Material scheiterten, stellten wir zunächst das Dimetadioxydiphenol auf synthetischem Wege her und verglichen dann die Eigenschaften dieses Körpers mit denjenigen der Barth-Schreder-schen Diphenole.

Hierbei hat sich ergeben, dass das α-Diphenol mit dem Dimeta-diphenol



identisch ist, während wir uns bezüglich des β-Diphenols vorläufig noch keine Ansicht auszusprechen erlauben.

Das Dimetadioxydiphenyl selbst stellten wir, von zwei verschiedenen, genau bekannten Diphenylderivaten ausgehend, mit Hülfe von solchen Reactionen her, bei welchen eine Umlagerung nicht wohl angenommen werden kann.

In einem Falle benutzten wir das leicht im reinen Zustand erhältliche *o*-Dianisidin als Ausgangsmaterial und verfuhren in der Art, dass wir dieses *p*-Diamin durch Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol zunächst entamidirten und dann den so erhaltenen Dimethyläther durch Erhitzen mit Jodwasserstoff entmethylirten. Im zweiten Fall bedienten wir uns des von Brunner und Witt[1]) zuerst dargestellten Dimetadiamidodiphenyls, welches wir durch Diazotiren und darauffolgendes Kochen mit Wasser in das entsprechende Phenol überführten[2]).

Beide Producte wurden nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Form breiter, glänzender Nadeln vom Schmp. 123.5° erhalten und gaben bei der Verbrennung Werthe, welche auf die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ stimmen.

Analyse:	Ber. Procente:	C 77.42,	H 5.38.	
	Gef.	» 77.52, 77.53,	» 5.60. 5.45.	

[1]) Diese Berichte **20**, 1024.

[2]) Die Einzelheiten der beiden Verfahren sind in der Inauguraldissertation von Herm. Teichmann, Bern 1894, beschrieben.

In ihrem Verhalten stimmen beide Körper unter sich und mit dem α-Diphenol vollkommen überein:

Bleiessig ruft in der wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag, neutrales Eisenchlorid eine blauviolette Färbung hervor[1]). Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Diazobenzolchlorid bildet sich ein oranger Farbstoff. Uebergiesst man die mit wenig Wasser befeuchteten Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit etwas Nitrit versetzt ist, so lösen sie sich mit tiefrother Farbe auf, die durch Zusatz von Wasser und Natronlauge in braungelb umschlägt. Beim Versetzen einer Lösung der Krystalle in Eisessig mit Natriumnitrit entsteht eine gelbe Färbung, welche namentlich nach dem Uebersättigen mit Natronhydrat sehr deutlich hervortritt[2]).

Ausser dem freien Di-*m*-diphenol haben wir auch den Methyläther sowie die Di-Acetylverbindung dieses Körpers dargestellt.

Der Dimethyläther,

Analyse: Ber. Proc.: C 78.50, H 6.54,
Gef. » » 78.59, » 6.64,

bildet weisse, seidenglänzende Nädelchen vom Schmp. 36°, welche sich aus 45procentigem Alkohol umkrystallisiren lassen.

Die Diacetylverbindung,

Analyse: Ber. Proc.: C 71.11, H 5.19,
Gef. » » 70.97, » 5.23,

stellt Blättchen oder Tafeln vom Schmp. 82.5° dar, welche sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol lösen.

---

395. W. Staedel: Abkömmlinge des Diphenylmethans und Benzophenons.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in einer früheren kurzen Mittheilung[3]) beschriebenen Dinitrobenzophenone, durch Nitriren von Benzophenon erhalten, waren ebenso wie das durch Oxydation des bei 118° schmelzenden Dinitrodiphenylmethans gewonnene bei 196° schmelzende Dinitrobenzophenon

---

[1]) Bei den ersten Versuchen war anstatt reinen, neutralen Eisenchlorids eine basisches Salz enthaltende Lösung benutzt worden. Dadurch erklärt sich der Widerspruch, in welchem die obigen Angaben mit einzelnen in der Dissertation gemachten Annahmen stehen.

[2]) Die übrigen bis jetzt bekannten Diphenole verhalten sich gegen die genannten Agentien (mit Ausnahme des Bleiessigs) mehr oder weniger anders.

[3]) Diese Berichte 23, 2577.

bezüglich ihrer Constitution noch unerforscht. Zwar hatte sich ergeben, dass der zuletzt genannte Körper in ein Dioxybenzophenon überführbar ist, welches mit Michael's Salicylphenol[1]) identisch sich erwies, und man konnte, darauf gestützt, annehmen, dass dem bei 196° schmelzenden, sogenannten δ-Dinitrobenzophenon die Formel $NO_2^4 C_6H_4 CO C_6H_4 NO_2^2$ zukäme.

Versuche zur Darstellung des Salicylphenols nach Michael's Angabe zeigten jedoch, dass hierbei ebensowohl, je nach den Versuchsbedingungen, das längst bekannte α-Dioxybenzophenon, Schmelzpunkt 210°, welches als Di-*p*-verbindung allgemein betrachtet wird, entsteht, wie das Salicylphenol. Wie Hr. E. Moyat zuerst beobachtete, erhält man bei diesen Versuchen entweder nur α-Dioxybenzophenon oder Salicylphenol oder eine Mischung beider. Hr. Ladewig hat die Beobachtungen des Vorgenannten bestätigt und ist dermalen damit beschäftigt, diese Erscheinung eingehender zu untersuchen.

Nach diesen Resultaten war der Schluss auf die Constitution des sogen. δ-Dinitrobenzophenons unsicher geworden. Aus andern Beobachtungen hat sich jedoch ergeben, dass diesem Körper thatsächlich die oben aufgeführte Formel zukommt.

Versuche, welche Hr. Georg Muth bereits vor drei Jahren auf meine Veranlassung begann und welche Hr. E. Moyat fortgesetzt und im Frühjahr 1892 abgeschlossen hat, haben nun volle Aufklärung über die Constitution aller der in der oben citirten kurzen Mittheilung beschriebenen Abkömmlinge des Diphenylmethans und Benzophenons gebracht. Dieselben seien im Nachstehenden kurz skizzirt.

1. *o*-Nitrodiphenylmethan, dargestellt nach dem etwas modificirten Verfahren von R. Geigy und W. Koenigs[2]), liefert beim Nitriren in sehr reichlicher Menge das bei 118° schmelzende Dinitrodiphenylmethan, neben kleinen Mengen einer anderen, noch nicht näher untersuchten Nitroverbindung.

2. *o*-Nitrobenzophenon, aus dem Vorigen durch Oxydation gewonnen, giebt zwei Dinitrobenzophenone vom Schmp. 126° und 188°, also ε- und γ-Dinitrobenzophenon, letzteres in reichlicherer Menge.

3. *p*-Nitrodiphenylmethan[3]), welches aus *p*-Nitrobenzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid sehr leicht rein erhalten wird, liefert reichlich α-Dinitrodiphenylmethan, Schmp. 183°, und in kleinerer Menge δ-Dinitrodiphenylmethan, Schmp. 118°.

4. *p*-Nitrobenzophenon, aus dem vorigen durch Oxydation gewonnen, giebt eine Mischung von α- und δ-Dinitrobenzophenon vom

[1]) Amer. Chem. Journ. 5, 85. [2]) Diese Berichte 18, 2400.

[3]) Von Basler (diese Berichte 16, 2714) aus *p*-Nitrobenzylalkohol und Benzol mit Schwefelsäure zuerst dargestellt.

Schmp. 189° und [illegible], neben einem neuen bei 172° schmelzenden Dinitrobenzopheno.

5. *m*-Nitrodiphenylmethan, nach P. Becker[1]) durch Condensation von *m*-Nitrobenzylalkohol mit Benzol in Gegenwart von conc. Schwefelsäure dargestellt, lässt in erster Linie ein bei 101° bis 102° schmelzendes, in schönen, langen Nadeln krystallisirendes Dinitrodiphenylmethan entstehen, welches bei der Oxydation das oben erwähnte, bei 172° schmelzende Dinitrobenzophenon liefert.

6. *m*-Nitrobenzophenon, aus dem Vorigen durch Oxydation gewonnen, giebt als Hauptproduct das β-Dinitrobenzophenon, Schmelzpunkt 148—149°, neben kleinen Mengen des bei 126° und des bei 172° schmelzenden Körpers.

7. γ-Dinitrobenzophenon, Schmp. 188°, lässt sich leicht durch Reduction und Diazotiren des Diamidobenzophenons in Xanthon verwandeln; nebenbei entsteht, wie Hr. Fr. Schmitt bestätigen konnte, ein bei 114° schmelzender, früher als γ-Dioxybenzophenon bezeichneter Körper, dessen genauere Untersuchung Hr. Fr. Weber begonnen hat.

Aus den hier beschriebenen Beobachtungen lassen sich wohl mit Recht die folgenden Constitutionsformeln ableiten:

$NO_2 C_6H_4 CO C_6H_4 NO_2$					
4	1	4	Schmp.	189°	(α)
2	1	2	»	188°	(γ)
4	1	2	»	196°	(δ)
3	1	2	»	126°	(ε)
3	1	3	»	148—149°	(β)
3	1	4	»	172°	
$NO_2 C_6H_4 CH_2 C_6H_4 NO_2$					
4	1	4	»	183°	(α)
4	1	2	»	118°	(δ)

zumal die aus obigen Dinitrobenzophenonen dargestellten Diamido- und Dioxyderivate durch ihr ganzes Verhalten sich als symmetrische Verbindungen zu erkennen geben.

[1]) Diese Berichte 15, 2090.

396. W. Staedel: Notiz über *m*-Nitrobenzylalkohol.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.)

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der *m*-Nitrobenzylalkohol ist zuerst von Ed. Grimmaux[1]) aus Nitrobittermandelöl durch Auflösen in alkoholischer Kalilauge erhalten und als ein Oel, das auch »nach längerem Verweilen im Vacuum« keine Spur von Krystallisation zeigt, beschrieben worden. Später (1882) hat P. Becker[2]) eine ergiebigere Methode der Darstellung kennen gelehrt. Auch er beschreibt den Körper als ein »gelbes Oel«. Ich habe nach den Angaben Becker's gearbeitet, mich aber eines, durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen gereinigten *m*-Nitrobenzaldehyds bedient und den Alkohol als eine fast farblose Flüssigkeit erhalten, welche in der Kälte zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Nun zeigte sich, dass der *m*-Nitrobenzylalkohol ein ganz ausserordentliches Krystallisationsvermögen besitzt und sehr leicht in grossen, 1—2 cm langen und breiten, rhombischen, vollkommen wasserhellen Krystallen erhältlich ist. Er schmilzt bei 27°.

397. Ossian Aschan: Ueber eine neue Spaltungsreaction des Bromcamphersäureanhydrids.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Versuche, die *l*-Isocamphersäure[3]) in Form ihres Chlorides im Wasserbade zu bromiren (angewandte Menge Brom 2 Atome), haben ergeben, dass sie dabei grösstentheils in das gewöhnliche, aus der Camphersäure erhältliche *l*-Bromcamphersäureanhydrid übergeht. Bei einem einzigen Versuche gelang es mir, eine aus Wasser in langen Nadeln krystallisirende bromirte Säure vom Schmp. 196° zu isoliren, deren Menge leider zur Analyse nicht ausreichte. Als ihre Löslichkeit in Soda festgestellt wurde, beobachtete ich, dass sie zwar im ersten Momente vollständig in Lösung geht, dass sie aber eine eigenthümliche Zersetzung erleidet; sie wird hierbei in eine ungesättigte ölige Säure verwandelt, die sich schon in der Kälte nach ein Paar Minuten abscheidet, falls nicht zuviel Sodalösung vorhanden war. Die ungesättigte Säure gleicht in ihren äusseren Eigenschaften sehr

[1]) Zeitschr. f. Chemie 3, 562 (aus Compt. rend. 65, 211) 1867.

[2]) Diese Berichte 25, 2090.

[3]) Vergl. die Mittheilung im vorletzten Hefte dieser Berichte: Ueber die isomeren Camphersäuren.

der Lauronolsäure von Woringer[1]). Leider ist es mir, trotz vielfach abgeänderter Versuche, noch nicht gelungen, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die bromirte Säure, welche eine Bromisocampher-säure allem Anschein nach darstellt, entsteht; ich habe sie bis jetzt nicht wieder in reinem Zustande erhalten, obwohl ich eben durch die angeführte Reaction jedesmal bei der Bromirung der Isocamphersäure constatiren konnte, dass sie in kleinen Quantitäten entsteht. Diese Versuche werden noch fortgesetzt.

Da nun anzunehmen war, dass bei der Einwirkung von Brom auf das Chlorid der Isocamphersäure das Chlorid einer Bromisocamphersäure intermediär gebildet wird, welches sich — wohl unter dem Einfluss des Bromwasserstoffs — zu demjenigen der gewöhnlichen Bromcamphersäure (die nur als Anhydrid in freiem Zustande besteht) umlagert, so hatte es einiges Interesse, die Einwirkung von Alkalien und Soda auf dieses Bromcamphersäureanhydrid zu studiren. Vorausgesetzt, dass die erhaltene bromirte Isosäure in Bezug auf die Stellung der Bromatome dem Bromcamphersäureanhydrid ähnlich gebaut war, war es nämlich anzunehmen, dass dieses dieselbe Reaction — nur im beschränkteren Maasse, wegen der verschiedenen Configuration — zeigen würde. Dies hat sich nun bestätigt, indem das Bromcamphersäureanhydrid unter geeigneten Bedingungen bis auf 17 pCt. in eine und anscheinend mit der vorigen identische, ungesättigte Säure gespalten wird.

Schon Woringer hat angegeben[2]), dass beim Kochen des Bromcamphersäureanhydrids mit Wasser eine kleine Menge Lauronolsäure entsteht, während die Hauptmenge aus Camphansäure besteht. Dies kann ich bestätigen. Aus 10 g des bromirten Anhydrides entsteht nach 6stündigem Kochen (wobei sich das Anhydrid nach und nach vollständig auflöste) 0.1 g der öligen ungesättigten Säure, nach Woringer die Lauronolsäure; hiernach unterliegt das Anhydrid unter diesen Bedingungen zu 1.7 pCt. der Lauronolsäurebildung. 15 g des Anhydrides, mit 3.05 g (½ Mol.) Soda und 60 ccm Wasser gekocht, gaben nach 4 Stunden 1.1 g ungesättigte Säure, was einer Menge in dieser Richtung zersetzten Bromcamphersäureanhydrids von 12.4 pCt. entspricht; bei einem anderen Versuche mit den entsprechenden Mengen (10 g Bromcamphersäureanhydrid und 2.03 g Soda) wurde die gleiche Quantität (0.7 g ungesättigte Säure = 12.0 pCt. des Anhydrides) erhalten. Die beste Ausbeute an öliger Säure wird bei der Anwendung von molecularen Mengen Soda und Bromanhydrid erhalten. 15 g des Anhydrides, mit 6.1 g Soda und 60 ccm Wasser gekocht, gaben nach 2½ Stunden 1.5 g, d. h. 16.9 pCt. des Anhydrides an Säure.

---

[1]) Ann. d. Chem. 227, 6. [2]) l. c.

Auch Kaliumhydrat spaltet das Bromcamphersäureanhydrid in derselben Richtung. 30 g des Anhydrides wurden mit 1 Molekül carbonatfreien Kaliumhydrats und 100 ccm Wasser gekocht. Als dann Reaction eintrat, wurde nach und nach mit Kalilösung (im Ganzen 1 Mol. KOH enthaltend) neutralisirt und weiter gekocht, bis nach 2 Stunden Alles in Lösung gegangen war. Ausbeute an der flüssigen ungesättigten Säure 3 g, d. h. 17 pCt. des Anhydrides wurden in diese verwandelt. Bei derselben Gelegenheit wurde constatirt, dass eine Kohlensäureentwicklung während der Reaction stetig stattfindet. Als die Umsetzung in alkoholischer Lösung vorgenommen und die kochende Lösung des Bromanhydrids in Alkohol mit der Auflösung von 1 Mol. Kaliumhydrat in wenig Wasser versetzt wurde, entstand dagegen unter kräftiger Selbsterwärmung keine Spur einer ungesättigten Säure, sondern die ganze Menge ging — mit Ausnahme kleiner Mengen durch die Einwirkung des Alkohols entstandenen Camphansäureäthylesters — in Camphansäure über. Diese Säure bildet immer das Hauptproduct bei den angestellten Versuchen.

Die Menge der ungesättigten Säure wurde hierbei so bestimmt, dass die schwach angesäuerte Lösung mit Wasserdampf destillirt und das mit Kochsalz gesättigte Destillat mit absolutem Aether zweimal ausgeschüttelt wurde. Der Rückstand des im Wasserbade abdestillirten, vorher mit Chlorcalcium scharf getrockneten Aethers wurde direct gewogen.

Die Identität der entstehenden Säure mit Lauronolsäure ist schon nach dem Befunde Woringer's (siehe oben) sehr plausibel und wird auch dadurch ziemlich wahrscheinlich, dass sie beim Destilliren bei ca. 230° übergeht und dabei eine theilweise Umlagerung in einem indifferenten Körper erfährt, der einen ausgeprägten Pfefferminzgeruch zeigt; wird derselbe mit Soda isolirt und aus Alkohol nach Ausspritzen mit Wasser umkrystallisirt, so kommt ihm der Schmp. 48—49° zu. Woringer giebt an, dass die Lauronolsäure leicht, besonders beim Stehen und beim Kochen mit verdünnten Säuren, auch durch Destillation, theilweise in das isomere Campholacton übergeht, das bei 230—235° siedet und »campherartig« riecht. Die bei der Einwirkung von Soda resp. Kaliumhydrat auf Bromcamphersäureanhydrid auftretende Säure ist auch nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdampf theilweise in das Lacton umgewandelt. Allem Anschein nach sind die beiden Säuren demnach identisch, was indess noch durch besondere Versuche endgiltig dargethan wird.

Durch das Studium der Einwirkung von Brom auf Lauronolsäure wird dieser Identitätsnachweis zu einer leichten Aufgabe. Ich habe nämlich gefunden, dass die erhaltene Säure in der Kälte energisch Brom unter Entfärbung aufnimmt, doch ist es unmöglich, ein Additionsproduct derselben zu fassen, weil eine starke Bromwasserstoffentwick-

lung sogleich eintritt. Wird das Product später mit Sodalösung behandelt, so bleibt eine ansehnliche Menge einer indifferenten Substanz ungelöst, welche in Eisessig gelöst, bei nachherigem Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung in grossen, spitzen Nadeln krystallisirt, die bromhaltig sind, einen deutlichen Camphergeruch zeigen, besonders beim Erwärmen mit Wasser, und den Schmp. 183 bis 184° besitzen. In unreinem Zustande aus Eisessig ausgefällt, bildet der Körper salmiakähnliche Krystallbildungen. Die Erzeugung dieses Productes, das sich wie ein bromirtes Lacton verhält, gelingt selbst mit geringen Mengen der ungesättigten Säure. Es ist zu bemerken, dass anscheinend derselbe Körper auch entsteht aus der ungesättigten Säure, die durch Auflösen der beim Bromiren von *l*-Isocamphersäure erhaltenen bromirten Säure in Sodalösung erhalten wurde.

Dieselbe Säure entfärbt, in Soda aufgelöst, Kaliumpermanganatlösung momentan, und es entsteht, wie es scheint als Hauptproduct, eine in Wasser und Aether leicht lösliche Säure, die noch untersucht werden soll.

Das Verhalten des Bromcamphersäureanhydrids beim Kochen mit Sodalösung oder Kaliumhydrat, wobei ein ungesättigter Körper unter Kohlendioxyd- und Bromwasserstoffabspaltung entsteht, zeigt eine auffallende Aehnlichkeit mit den in derselben Weise verlaufenden Zersetzungen der β-bromirten Säuren, die wir durch die umfassenden Untersuchungen Fittig's kennen gelernt haben. Diese zerfallen nämlich beim Kochen ihrer mittels Sodalösung dargestellten Natriumsalze theilweise unter Abspaltung des Carboxyls und des Broms in ungesättigte Verbindungen; aus β-bromirten Fettsäuren wird somit ein ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten, aus zweibasischen gesättigten Säuren, welche ein Bromatom in β-Stellung zu dem einen Carboxyle enthalten, wird dieses Carboxyl abgespalten und es entsteht eine ungesättigte einbasische Säure. Dagegen tritt eine ähnliche Umsetzung bei den α-bromirten Säuren nicht ein, so dass die Reaction zur Bestimmung der Stellung des Bromatoms in einer Säure angewandt werden kann.

Der Vorgang bei der ähnlichen Zerlegung des Bromcamphersäureanhydrids kann in demselben Sinne interpretirt werden. Zuerst erfolgt die Auflösung des Anhydridringes, das Natriumsalz wird für einen Moment gebildet, und nun wetteifern die Natriumatome der beiden Carboxyle um das Bromatom. Dies gelingt am leichtesten dem γ-ständigen Carboxyl, weshalb Camphansäure als hauptsächliches Product entsteht. Aber auch das in β-Stellung befindliche Carboxyl macht seine Wirkung geltend, und es bildet sich die ungesättigte einbasische Säure. Dass die Lactonsäure am leichtesten entsteht, kann

sowohl auf Configurations- als auf thermochemischen Ursachen beruhen; immerhin ist die Menge der entstehenden ungesättigten Säure genügend gross, um vorläufig die Ansicht begründen zu lassen, dass sich das Bromatom im Bromcamphersäureanhydrid in der β-Stellung zu einem der beiden Carboxyle befindet. Dass dasselbe Atom in der γ-Stellung zu dem anderen Carboxyl steht, ist schon längst von Fittig ausgesprochen. Hieraus zu schliessen, dass die beiden Carboxyle der Camphersäure an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, wäre jedoch nicht statthaft, obwohl ich meinerseits die besonders von Brühl[1]) vertretene Ansicht, dass die Camphersäure eine ringsubstituirte Bernsteinsäure darstellt, anzunehmen geneigt bin.

Um den an der Hand liegenden Einwurf zu beseitigen, dass die ungesättigte Säure möglicher Weise secundär aus der Camphansäure entstanden wäre, die ja nach Woringer bei der Destillation und beim Erhitzen ihres Baryumsalzes mit Wasser auf 200° Lauronolsäure liefert, sei noch erwähnt, dass besondere Versuche mit Camphansäure gelehrt haben, dass sie beim Kochen sowohl mit verdünnten Säuren wie auch mit Sodalösung keine ungesättigte Säure liefert.

Die Untersuchung dieser Umsetzung wird fortgesetzt.

---

398. O. Kühling: Ueber die Oxydation des Tolualloxazins.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Ich habe vor einiger Zeit[2]) über die Darstellung einer aus dem Alloxan bezw. seinen Substitutionsproducten und aromatischen Diaminen erhaltenen Gruppe von Azinen berichtet, deren einfachster Repräsentant, das Phenalloxazin, der Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}N:C & & NH\\ N:C.CO.NH\end{matrix}>CO$$

entsprach. Seitdem habe ich wiederholt versucht, die diesen Azinen entsprechenden chinoxalinartigen Körper zu erhalten, deren Grundform der Zusammensetzung $\begin{matrix}CH.N:C & \cdots & NH\\ CH.N:C.CO.NH\end{matrix}>CO$ entsprechen müsste.

Meine Bemühungen, derartige Verbindungen direct synthetisch aus Alloxan und aliphatischen Diaminen darzustellen, haben bisher nicht zu den gesuchten Körpern geführt. Deshalb bin ich jetzt von den früher erhaltenen Alloxazinen ausgegangen und habe versucht,

---

[1]) Diese Berichte 24, 3410, 3731. [2]) Diese Berichte 24, 2353, 3029

den aromatischen Kern derselben durch starke Oxydationsmittel zu zerstören.

Die bisherigen Resultate der zeitraubenden Arbeit möchte ich der Ferien wegen schon jetzt veröffentlichen. Ich werde die begonnene Untersuchung im Wintersemester fortsetzen und behalte mir vor, auch andere Azine der Einwirkung von Oxydationsmitteln zu unterziehen.

Die bisher erhaltenen Producte wurden in folgender Weise gewonnen:

Das relativ leicht zugängliche Tolualloxazin (diese Berichte 24, 2365) wird in verdünnter Soda gelöst und die Lösung so lange mit wässrigem Permanganat versetzt, bis das letztere nur noch langsam entfärbt wird. Die vom Braunstein abgesaugte Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und durch Zusatz von Calciumchlorid und Natriumacetat von der entstandenen Oxalsäure befreit. Die heiss filtrirte farblose Lösung wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Sie färbt sich dadurch intensiv gelb und scheidet nach einiger Zeit eine, übrigens relativ sehr geringe Menge eines gelben krystallinischen Kalksalzes ab. Zur Reinigung wird dasselbe in kalter verdünnter Essigsäure gelöst (heisse und concentrirte Essigsäure verwandeln die Verbindung in ein weisses, unlösliches, wahrscheinlich primäres Salz) und aus dieser Lösung durch Ammoniak in citronengelben Nädelchen erhalten.

Zur Gewinnung der freien Säure wird das Salz in stark verdünnter Salzsäure aufgenommen, die zum Kochen erhitzte Lösung mit Chlorbaryum und Natriumacetat versetzt und das aus der siedenden Flüssigkeit abgeschiedene Barytsalz durch einen geringen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die vom schwefelsauren Baryt getrennte Lösung scheidet nach starker Concentration die neue Säure in wenig gefärbten, zu Rosetten vereinigten, kleinen Prismen ab, welche zur Reinigung aus wenig siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt werden. Die Verbindung wird so in glänzenden, feinen, wasserhaltigen Prismen gewonnen, welche bereits an der Luft einen Theil ihres Krystallwassers abgeben und dabei ihren Glanz verlieren. In Wasser ist die Säure sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer, sehr schwer löslich bezw. unlöslich in Benzol, Aether und Ligroïn. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 265°. Die Verbrennung der bis zur Gewichtsconstanz bei 110° getrockneten Verbindung ergab die Werthe:

Gef. Procente: C 35.50, 35.47, H 2.84, 3.25, N 20.38.

Die Zahlen entsprechen einer Dicarbonsäure der Bruttoformel $C_8H_6O_7N_4$, für welche sich berechnen:

Procente: C 35.56, H 2.22, N 20.74.

Für die Constitution des Körpers kommen in Betracht die Formelbilder:

$$\left.\begin{array}{l} COOH.\dot{\ddot{C}}.N{:}\dot{C}\text{——}NH \\ COOH.\dot{\ddot{C}}.N{:}\dot{C}.CO.NH \\ COOH.\dot{\ddot{C}}.N{:}\dot{C}.NH.CO.NH_3 \\ COOH.\dot{\ddot{C}}.N{:}\dot{C}.CO.O \end{array}\right\rangle CO + H_2O \text{ und}$$

Ein energisches Festhalten des Krystallwassers, wie es z. B. bei der Mesoxalsäure stattfindet, dürfte im vorliegenden Fall wenig wahrscheinlich sein. Schon deshalb wäre die zweite Formel vorzuziehen. Die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der Salze und Ester wird, den bisherigen Resultaten nach, jedenfalls die definitive Entscheidung zu Gunsten derselben herbeiführen. Die bisher analyeirten Baryt- und Silbersalze lieferten Werthe, welche für normale Substitutionsproducte der beiden Formeln zu hohe Procentzahlen ergeben. Dieser Mehrgehalt an Baryt und Silber wird durch die erste Formel in keiner Weise erklärt, bietet jedoch keine Schwierigkeit, wenn man der Säure die zweite zu Grunde legt, welche dieselbe als ein betaïnartiges Condensationsproduct der Säure $\begin{array}{l} COOH.\dot{\ddot{C}}.N{:}\dot{C}.NH.CO.NH_2 \\ COOH.\dot{\ddot{C}}.N{:}\dot{C}.COOH \end{array}$ erscheinen lässt. In diesem Falle würde die Salzbildung unter partieller Betheiligung der durch die Amidogruppe nur schwach gebundenen dritten Carboxylgruppe stattfinden, und zwar nimmt dieselbe, den früher beobachteten und von Liebermann und mir[1]) gelegentlich untersuchten Sättigungsverhältnissen der Amidosäuren entsprechend, ungleich mehr Silber als Baryt auf.

Das Barytsalz, zur Analyse aus der freien Säure durch Behandeln mit Chlorbaryum und Natriumacetat dargestellt, scheidet sich in gelblich-weissen mikrokrystallinischen Nadeln ab, welche in Wasser und Essigsäure sehr schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $Ba\left\langle \begin{array}{l} COO.\dot{\ddot{C}}.N{:}\dot{C}.NH.CO.NH_3 \\ COO.\dot{\ddot{C}}.N{:}\dot{C}.CO\text{——}O \end{array}\right\rangle$.

Procente: Ba 33.83.

Gef. » » 34.53, 34.70.

Das Silbersalz wird beim Behandeln der heissen wässrigen Lösung der Säure mit Silbernitrat und Natriumacetat erhalten. Es scheidet sich als gelbe, amorphe, in Wasser und Essigsäure unlösliche, in Mineralsäuren und Ammoniak leicht lösliche Masse ab. Bei 110° getrocknet lieferte das Salz folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $\left\langle \begin{array}{l} Ag.COO.\dot{\ddot{C}}.N{:}\dot{C}.NAg.CO.NH_3 \\ Ag.COO.\dot{\ddot{C}}.N{:}\dot{C}.CO\text{——}O \end{array}\right\rangle$.

Procente: Ag 54.82.

Gef. » » 59.62, 59.65.

---

[1]) Diese Berichte 24, 412.

Ein vollständig abgesättigtes Silbersalz der Formel

$$Ag.COO.\dot{\underset{\cdot\cdot}{C}}.N:\dot{\underset{\cdot}{C}}.NAg.CO.NH_2$$
$$Ag.COO.\dot{\underset{\cdot\cdot}{C}}.N:\dot{\underset{\cdot}{C}}.CO.OAg$$

würde 61.89 pCt. Silber verlangen.

Demgemäss war zu erwarten, dass ein aus dem erhaltenen Silbersalz dargestellter Ester noch befähigt sein musste, sich weiterhin mit stark basischen Metallen, vermuthlich auch mit Silber zu verbinden.

Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Wird das feingepulverte Silbersalz in viel Methylalkohol suspendirt und mit überschüssigem Methyljodid am Kühler gekocht, so hinterbleibt beim Verdunsten der vom Jodsilber abgesaugten Lösung eine glasige gelbliche Masse, welche beim Verrühren mit Wasser fest wird und durch Umkrystallisiren aus nicht zu viel siedendem Wasser in Form eines mikrokrystallinischen weissen Pulvers gewonnen wird.

Die Lösung dieser Verbindung giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine gelbe Fällung eines amorphen Silbersalzes.

Vermuthlich wird die Behandlung dieses Salzes mit Methyljodid zu dem vierfach methylirten Ester,

$$CH_3.O.CO.\dot{\underset{\cdot\cdot}{C}}.N:\dot{\underset{\cdot}{C}}.N(CH_3).CO.NH_2$$
$$CH_3.O.CO.\dot{\underset{\cdot\cdot}{C}}.N:\dot{\underset{\cdot}{C}}.CO.OCH_3$$

führen.

Ueber diesen Ester und die weiteren Resultate der Untersuchung hoffe ich bald weiter berichten zu können.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

399. J. Herzig: Ueber die Aetherificirung der aromatischen Hydroxylgruppe.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Diese kurze Notiz ist veranlasst durch die interessanten Beobachtungen von V. Meyer und Sudborough [1]) über das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren und soll auf wenn auch entfernt analoge Fälle bei den aromatischen Oxysäuren aufmerksam machen. Die genannten Forscher haben gefunden, dass das Hydroxyl sich verschieden verhält von den anderen substituirenden Atomen und Gruppen und bemerken zugleich, dass die Salicylsäure unter den substituirten Benzoësäuren insofern eine Ausnahmsstellung einnimmt, als sie in der Kälte nur 50 pCt. Ester liefert. Ich möchte nun daran

[1]) Diese Berichte 27, 1580.

erinnern, dass bei der Salicylsäure auch umgekehrt die Carboxylgruppe retardirend auf die Aetherificirung des Hydroxyls mittels Kalihydrat und Jodalkyl zu wirken scheint. Es liegt hier eine Beobachtung von Fölsing [1]) vor, die ich bestätigen kann. Unter Verhältnissen, die bei anderen Oxysäuren die Alkylsäuren liefern, bekommt man bei der Salicylsäure einen Ester, der verseift wieder Salicylsäure und nicht Alkylsalicylsäure liefert. Einen ähnlichen, aber noch interessanteren Fall habe ich beim Studium des Fisetols [2]) zu beobachten Gelegenheit gehabt und auch seiner Zeit publicirt. Bei der Oxydation dieses Körpers erhielt ich nämlich eine monoäthylirte Resorcyl- und eine Monoäthylresorcylglyoxylsäure. Die freie Hydroxylgruppe steht in beiden Körpern zur Carboxylgruppe in der Orthostellung. Der Versuch, mit Kalilauge und Jodäthyl die vollkommen äthylirte Säure darzustellen, lieferte bei der Monoäthylresorcylsäure einen Ester, der verseift die ursprüngliche Säure ergab, während bei der Monoäthylresorcylglyoxylsäure der Aethylester der Diäthylresorcylglyoxylsäure erhalten wurde. Es erinnert dies mutatis mutandis an den von Meyer und Sudborough beschriebenen Fall von der Mesitylameisen- und Mesitylglyoxylsäure.

Es wäre voreilig, wenn man schon jetzt auf Grund dieser drei Beobachtungen irgend welche Schlüsse ziehen oder Regeln abstrahiren wollte. Jedenfalls scheint es, als ob Carboxyl und Hydroxyl in der Orthostellung sich gegenseitig, wenn auch keineswegs quantitativ, an der Aetherification hindern würden, und der Zweck dieser Zeilen ist nur der, die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf diese und ähnliche Fälle zu lenken.

Dass aber diese Thatsachen eines inneren Grundes nicht entbehren, beweist schon der Umstand, dass die Carbonylgruppe eine ähnliche Wirkung ausübt auf die Aetherificirung der Hydroxylgruppe in der Orthostellung. Derartige Beobachtungen habe ich zuerst beim Quercetin [3]) und Euxanthon [4]) gemacht und weiterhin hat v. Kostanecki [5]) gezeigt, dass dies auch bei vielen anderen Oxyxanthonderivaten der Fall ist. Gleichzeitig haben v. Kostanecki und Dreher nachgewiesen, dass dabei immer nur die zur Carbonylgruppe in der Orthostellung befindliche Hydroxylgruppe in Betracht kommt.

Endlich möchte ich noch auf eine Erfahrung zu sprechen kommen, die ich erst vor kurzer Zeit zu machen Gelegenheit hatte.

Die theilweise alkylirten Oxyxanthone, welche sich bis jetzt nur schwierig oder gar nicht weiter ätherificiren lassen, haben die gemein-

---

[1]) Dissertation (Freiburg, 1884). [2]) Monatshefte f. Chemie 1893, 39.
[3]) Monatshefte f. Chem. 1884, 72. [4]) Monatshefte f. Chem. 1891, 161.
[5]) Diese Berichte 26, 71. Monatshefte 1891, 205 u. 318 1892. Januarheft dieser Berichte 26, 2902.

same Eigenschaft, dass das Hydroxyl durch die Acetylirung nachweisbar ist. Ich habe nun in den letzten Wochen gefunden, dass das Aethylquercetin auch diese Eigenschaft vollkommen verliert, wenn zwei Bromatome in das Molekül eintreten. Im Dibromtetraäthylquercetin ist das Hydroxyl weder durch Alkyliren noch durch das Acetyliren nachweisbar. Das Studium dieser Verhältnisse möchte ich mir hiermit vorbehalten haben. Ich gedenke vorerst das von mir dargestellte gelbe Monoäthyleuxanthon und weiterhin die Salicylsäure in den Kreis meiner Betrachtungen zu ziehen.

400. H. v. Pechmann und L. Seeberger: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *s*-Benzoylphenylhydrazin.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *s*-Benzoylphenylhydrazin erhält *man* ausser dem kürzlich beschriebenen Imidchlorid[1]) des letzteren eine Reihe von Verbindungen als Nebenproducte, welche etwas näher untersucht und dabei grösstentheils als benzoylirte Hydrazide der Phosphorsäure identificirt wurden.

Die folgenden Zeilen enthalten eine kurze Uebersicht dieser Verbindungen.

s-Benzoylphenylhydrazin wird mit etwas mehr als der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid (ca. 1 Mol.) im Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt.

Da bei dem Vorgang fast kein Phosphoroxychlorid entsteht, so verläuft die Hauptreaction wahrscheinlich unter Bildung eines substituirten Amidchlorides der Phosphorsäure, dessen Isolirung indessen nicht gelungen ist:

$$C_6H_5CO.NH.NHC_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5CCl{:}N.N{<}\begin{matrix}C_6H_5\\POCl_2\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Dem syrupförmigen, häufig dunkelgefärbten Reactionsproduct wird durch heissen Aether das Chlorid entzogen, wobei etwas Phosphorpentachlorid und Dibenzoylphenylhydrazin ungelöst zurückbleiben.

Während die ätherische Lösung durch Zersetzung mit Wasser lediglich *s*-Benzoylphenylhydrazin zurückliefert, können aus ihr zum Theil durch längeres Stehenlassen, zum Theil durch Einwirkung von Alkohol wenigstens sechs durch Krystallisationsvermögen ausge-

[1]) Diese Berichte 27, 322.

zeichnete Körper gewonnen werden. Soweit dieselben untersucht wurden, ist ihre Bildung aus dem phosphorhaltigen Chlorid leicht verständlich. Die unten (2—4) angeführten rationellen Namen und Constitutionsformeln, nach welchen diese Verbindungen als substituirte Phosphaminsäuren resp. lactonartige Anhydride derselben erscheinen, sind lediglich ein Versuch zur Veranschaulichung ihrer Eigenschaften und werden mit Vorbehalt gegeben.

1. Chloromethylbenzenphenylhydrazon, $C_6H_5CCl:N.NHC_6H_5$.

Zur Darstellung dieses schon kürzlich beschriebenen Imidchlorides des *s*-Benzoylphenylhydrazins giesst man die ätherische Lösung des Phosphorsäurehydrazidchlorides in überschüssigen Holzgeist oder noch besser in mit etwas Aether verdünntes überschüssiges Phenol und mässigt nöthigenfalls die Reaction durch Kühlung mit Wasser. Der Vorgang ist wohl durch die Gleichung:

$$C_6H_5CCl:N.N<\begin{matrix}C_6H_5\\POCl_2\end{matrix} + 3\,C_6H_5OH$$

$$= C_6H_5.CCl:N.NHC_6H_5 + (C_6H_5)_3PO_4 + 2\,HCl$$

zu veranschaulichen. Die erhaltene Flüssigkeit lässt man in offenen Schalen verdunsten und zieht den Rückstand mit wenig heissem Holzgeist aus, wobei das Imidchlorid grösstentheils ungelöst bleibt, während Triphenylphosphat (wenn Phenol angewandt wurde) und die gleichzeitig entstandene Lactonsäure (siehe unter 2) in Lösung gehen.

Ausbeute ca. 70 pCt. vom angewandten Benzoylphenylhydrazin.

Die Verbindung, Schmp. 131°, ist durch folgende Reactionen charakterisirt: Unlöslich in Natronlauge. Conc. Schwefelsäure und Ferrichlorid färben blaugrün. Besonders charakteristisch ist die früher schon erwähnte Bildung rother Krystallnadeln von Formazylbenzol, wenn man die alkoholische Lösung mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur zusammenstellt[1]). Weiteres über das Imidchlorid in diesen Berichten 27, 322. Analyse ebenda.

Triphenylphosphat. Wird die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Imidchlorids mittels Phenol mit Wasser und Natronlauge versetzt, so fällt dieser Ester als rothes, bald erstarrendes Oel aus. Durch Umkrystallisiren aus Essigäther-Ligroïn erhielten wir glänzende Nadeln vom Schmp. 45° und allen Eigenschaften des Triphenylphosphates.

[1]) Lässt man Phenylhydrazin in alkoholischer oder ätherischer Lösung auf Benzotrichlorid einwirken, so entsteht eine roth gefärbte Krystallmasse, welche neben salzsaurem Phenylhydrazin und anderen Producten wahrscheinlich Formazylbenzol enthält. Ob dabei auch das Imidchlorid des Benzoylphenylhydrazins entsteht, haben wir nicht untersucht.

2 Lacton der *s*-Benzoylphenylhydrazidophosphorsäure,

$$C_6H_5C{:}N.NC_6H_5$$
$$\quad\;\;O\quad\;\;POOH$$

Zur Darstellung dieser schon oben (1) erwähnten Verbindung lässt man in die ätherische Lösung des aus Phosphorpentachlorid und Benzoylphenylhydrazin entstehenden Reactionsproductes unter Kühlung die berechnete Menge Methylalkohol (3 Mol.) eintropfen, worauf die Flüssigkeit bald zu einem Brei feiner glänzender Nädelchen obiger Verbindung erstarrt. In der Mutterlauge ist das gleichzeitig gebildete Imidchlorid enthalten.

Das Lacton wird zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, durch Essigsäure wieder gefällt und aus verdünntem Holzgeist umkrystallisirt. Seidenglänzende, verfilzte Nadeln aus Holzgeist; chloroformhaltige, glänzende Prismen aus Chloroform und Ligroïn. Ausbeute sehr gut.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_2PO_3$.

Proc.: C 56.9, H 4.0, N 10.2, P 11.3.

Gef. » » 57.0, 56.7, » 5.2, 5.6, » 10.3, » 10.8, 11.4.

Trotz der hohen analytischen Zahlen für Wasserstoff kann die Verbindung kaum anders zusammengesetzt sein. Ausser den übrigen Resultaten der Analyse spricht dafür ihr Verhalten gegen kochende Alkalien und Säuren, wodurch sie in Phosphorsäure und *s*-Benzoylphenylhydrazin zerlegt wird.

Die Verbindung ist löslich in Natronlauge; da sie durch Einwirkung von Kali und Jodäthyl diese Eigenschaft verliert und der so entstandene neutrale Körper beim Kochen mit Salzsäure Phenylhydrazin liefert, muss das saure Wasserstoffatom von der Phosphorsäure stammen; diese Ueberlegung führt zu der oben vorgeschlagenen Lactonformel.

Schmp. 161°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Von Natronlauge leicht aufgenommen. Lösung in conc. Schwefelsäure wird mit Eisenchlorid langsam blau. Die Lösung in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd nicht (Unterschied von *s*-Benzoylphenylhydrazin, Analogie mit Dibenzoylphenylhydrazin).

3. *s*-Disbenzoylphenylhydrazidophosphorsäure,

$$(C_6H_5CO.NH.NC_6H_5)_2POOH.$$

Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Lactons (3) können unter Umständen die leicht löslichen Nadeln dieser Verbindungen in geringer Menge gewonnen werden. Zur Darstellung wurde das aus Phosphorpentachlorid und Benzoylphenylhydrazin erhaltene Rohproduct direct allmählich in überschüssigen gekühlten Holzgeist ein-

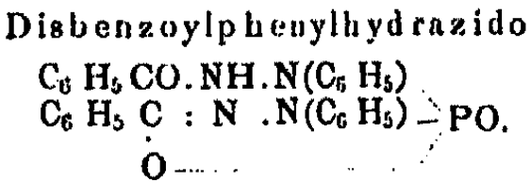
getragen. Lässt man dann verdunsten, so krystallisirt zuerst Imidchlorid (1), dann etwas Lacton (2) aus, die letzten Mutterlaugen enthielten die neue Verbindung, welche zur Reinigung in Natronlauge aufgenommen, mit Essigsäure wieder ausgefällt und aus Holzgeist umkrystallisirt wurde. Da die Ausbeute sehr mässig war, wurde versucht, die Verbindung durch Einwirkung von 2 Mol. Benzoylphenylhydrazin auf 1 Mol. Phosphorpentachlorid herzustellen, jedoch ohne besseren Erfolg.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{23}N_4PO_4$.

Proc.: C 64.2, H 4.7, N 11.5, P 6.4.
Gef. » » 63.7, 63.7, » 5.8, 5.8, » 11.1, » 6.5.

Glasglänzende Prismen oder verfilzte Nädelchen aus Holzgeist. Schmp. 131—132°. Löslich in Natronlauge. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Ferrichlorid violet. Die Lösung in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd schon in der Kälte (macht die Anwesenheit zweier Imidogruppen wahrscheinlich). Heisse concentrirte Salzsäure spaltet in Phosphorsäure und Benzoylphenylhydrazin.

4. Lacton der *s*-Disbenzoylphenylhydrazidophosphorsäure,



Diese Verbindung schied sich aus der stark concentrirten ätherischen Lösung des aus Phosphorpentachlorid und Benzoylphenylhydrazin erhaltenen Reactionsproductes nach mehrtägigem Stehen in der Kälte in büschelförmigen Nadeln ab. Vergebens wurde versucht, die Ausbeute durch Anwendung von weniger Chlorphosphor zu erhöhen. Krystallisirt aus heissem Alkohol in schwer löslichen kleinen Prismen. Schmp. 164.5°.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{21}N_4PO_3$.

Proc.: C 66.7, H 4.5, N 12.0 P 6.6.
Gef. » » 66.8, » 5.2, » 11.6, » 6.7.

Unlöslich in Natronlauge. Die schwefelsaure Lösung wird durch Ferrichlorid langsam roth gefärbt. Schon beim Kochen mit Eisessig findet Spaltung in Phosphorsäure und Benzoylhydrazin statt. Die Lösung in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd nicht.

5. Wird *s*-Benzoylphenylhydrazin mit Phosphorpentachlorid einige Stunden erhitzt, so scheiden sich aus dem eingeengten ätherischen Extract Krystallkrusten ab, die nach dem Waschen mit Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, aus heissem Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisirt werden. Nach Stickstoff- und Phosphorbestimmung (gef. 11.8 pCt. N, 7.0 pCt. P) besitzt

der Körper dieselbe oder eine ähnliche Zusammensetzung wie die vorstehende Verbindung (4).

Schmp. 220°. Unlöslich in Natronlauge. Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Eisenchlorid allmählich roth; gegen Quecksilberoxyd beständig.

. . . . . .

401. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss des Anthrachinonoxims.

(Eingeg. am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlauf von Studien in der Anthrachinongruppe haben wir unter anderem auch das Anthrachinonoxim einer eingehenderen Bearbeitung unterworfen. Die erhaltenen Resultate sind im Nachfolgenden kurz zusammengestellt.

Das Anthrachinonoxim wird, wie Goldschmidt[1]) angiebt, erhalten, indem man Anthrachinon in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat auf 180° unter Druck erhitzt. Behufs Trennung des gebildeten Oxims von dem unangegriffenen Chinon ist es zweckmässig, den Röhreninhalt in Wasser zu giessen, die Fällung abzufiltriren und dieselbe sodann in warme Natronlauge einzutragen. Es erfolgt Lösung des Oxims. Das Chinon wird abfiltrirt und im Filtrat das Oxim mit einer Säure ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus verd. Alkohol erhält man es in Gestalt feiner, hellgelber, verfilzter Nädelchen.

Das Oxim löst sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe und wird aus der alkalischen Lösung bereits durch Kohlensäure gefällt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit hellgelber Farbe; die Lösung zeigt kein charakteristisches Spectrum. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich sehr leicht. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man es in zu Kugeln vereinigten, feinen Nädelchen. Häufiges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel ist nicht anzurathen, da das Oxim gespalten wird, indem sich Anthrachinon regenerirt.

Dem Beckmann'schen Gemisch gegenüber, wie auch heisser conc. Schwefelsäure widersteht es sehr gut. Es konnte in beiden Fällen nur eine geringe Hydroxylaminabspaltung und Chinonregenerirung constatirt werden.

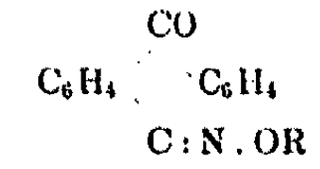
Bei sehr langsamem Erhitzen im Capillarrohr fängt es an gegen 200° zu sublimiren, ohne einen deutlichen Schmelzpunkt zu zeigen. Erhitzt man jedoch rasch, so schmilzt es constant bei 224° C.

Es gelang nicht ein Acetylderivat darzustellen. Kochendes Essigsäureanhydrid bei Anwesenheit von entwässertem Natriumacetat blieb

[1]) Diese Berichte 16, 2179.

ohne Einwirkung, ebenso Acetylchlorid. Hingegen liefert das Anthrachinonoxim äusserst leicht Aether. Die Darstellung derselben geschieht indem man die in dem entsprechenden Alkohol gelöste Alkaliverbindung des Oxims mit der berechneten Menge des Alkyljodids versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbe der Lösung wird sehr bald heller und nach dem Eingiessen des Reactionsgemisches in Wasser erhält man eine hellgelb gefärbte Masse, die unlöslich in Alkalien ist. Die Methyl- und Aethyläther werden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in hellgelben, verfilzten Nädelchen erhalten, während der Benzyläther wunderschöne goldgelbe Nädelchen darstellt.

Was die Constitution dieser Aether anbelangt, so ist zu erwähnen, dass dieselben in Aether gelöst und mit gasförmiger Salzsäure behandelt keine Fällung von Chlorhydraten liefern, und dass der Methyläther im Zeisel'schen Apparat mit Jodwasserstoffsäure gekocht, Jodmethyl entwickelte, während der Benzyläther bei derselben Behandlung Benzyljodid lieferte, welches am Geruch erkannt wurde. Demnach sind die erwähnten Aether sämmtlich Sauerstoffäther entsprechend der allgemeinen Formel:



und da es uns bei den Alkylirungsversuchen niemals gelang, mehr als einen Aether zu erhalten, so ist daraus zu schliessen, dass Anthrachinonoxim nicht im Stande ist, tautomer zu reagiren.

Erwähnt sei noch, dass das Moleculargewicht dieser Aether, im Beckmann'schen Apparat bestimmt, sich als mit dem theoretisch berechnetem Werthe übereinstimmend erwies.

Die Details dieser Untersuchung sollen im Zusammenhang mit anderen Studien über Körper der Anthrachinongruppe an anderer Stelle gegeben werden.

Kersal, Manchester.

402. Arthur Michael: Ueber die Einwirkung von Natriummalonäthylester auf Benzalaceton.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Zu Natriummalonäthylester, dargestellt durch Einwirkung von granulirtem Natrium auf mit zehnfachem Volumen absoluten Aethers verdünntem Malonäthylester, wurde eine ätherische Lösung der berechneten Menge Benzalacetons zugefügt. Das Natriumderivat geht allmählich in Lösung, es ist aber vortheilhaft, die Lösung durch zeit-

weises Schütteln zu beschleunigen, nach erfolgter Lösung setzt sich aus der orangefarbigen Flüssigkeit allmählich eine gelbliche, krystallinische Masse ab. Wenn die Abscheidung sich nicht mehr vermehrt, wird abfiltrirt, mit absolutem Aether so lange nachgewaschen, bis das Natriumderivat farblos wird, und dasselbe in Wasser aufgelöst. Beim Versetzen der Lösung mit einer Mineralsäure fällt zunächst eine harzige Masse nieder, die aber bald krystallinisch wird und zur Analyse mehrmals aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}O_4$.

Procente: C 69.23, H 6.15.

Gef. » » 69.47, » 6.46.

Die Verbindung krystallisirt in kleinen Nadeln oder Prismen, die bei 144°–145° schmelzen und in Alkohol, Eisessig und Chloroform ziemlich leicht, schwerer in Benzol löslich sind. Sie löst sich in kalten Alkalien und wird von Mineralsäuren daraus unverändert gefällt.

Bringt man die Substanz zu einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat und fügt genügenden Alkohol hinzu, um Lösung derselben zu bewerkstelligen, so scheidet sich anfänglich ein dunkles Harz aus, welches sofort entfernt wird, und nun folgt ein röthlich gefärbter Körper, der erst nach längerem Stehen abfiltrirt wird. Derselbe ist in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigäther und Chloroform leicht, in Benzol schwerer löslich; aus Aceton wird er in mikroskopischen vierseitigen Blättchen erhalten, die anfangs farblos, der Luft ausgesetzt sich bald röthlich färben. Zur Stickstoffbestimmung wurde es im Vacuum getrocknet, es ist aber nur ein annäherndes Resultat erhalten worden, da er nicht zu einem ganz constanten Gewicht gebracht werden konnte und sich auch röthlich färbte.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}O_3:N_2HC_6H_5$.

Procente: N 8.

Gef. » » 7.43.

Der Körper ist hiernach das Monohydrazon des Körpers $C_{15}H_{16}O_4$.

Zur Verseifung wurde das Condensationsproduct kurze Zeit mit einem geringen Ueberschuss zehnprocentigen, wässrigen Kaliumhydrats gekocht und, nach dem Erkalten der Lösung, die gebildete Substanz mittels Salzsäure gefällt. Zur Analyse krystallisirt man sie am besten aus Methylalkohol oder Aceton, woraus sie als quadratische Blättchen mit abgeschnittenen Enden sich ausscheidet, während sie in heissem Wasser als lange, glänzende Nadeln gewonnen wird.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}O_2$.

Procente: C 76.59, H 6.35.

Gef. » » 76.73, » 6.62.

Der Schmelzpunkt liegt bei 183°—185° und der Körper ist in Alkohol und Aether leicht, schwerer in Benzol, und in Ligroïn un-

löslich; von Natriumcarbonatlösung wird er unter Bildung des Natriumderivats und Entwicklung von Kohlendioxyd leicht aufgenommen. Das Silberderivat entsteht als weisses Pulver durch Versetzten der neutralen ammoniakalischen Lösung der Substanz mit Silbernitrat, das sich am Lichte langsam bräunte. Zur Analyse wurde es zuletzt auf 120° erhitzt, wobei das Gewicht desselben constant wurde, es aber eine gelbliche Farbe angenommen hatte; gegen 140° erleidet es eine tiefgehende Zersetzung:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}O_2Aq$.

Procente: Aq 36.61.

Gef. » » 35.81.

Der Körper $C_{12}H_{12}O_2$ ist aus $C_{15}N_{14}O_4$ durch Verseifung und Verlust von Kohlendioxyd entstanden.

Alle diese Verbindungen sind schon früher von mir dargestellt worden, und zwar habe ich $C_{15}H_{14}O_4$ durch Einwirkung von Natriumacetessigäther auf Zimmtsäureäthylester gewonnen[1]) und eingehend untersucht[2]). Eine Vergleichung der Eigenschaften und Zersetzungen der auf verschiedene Weise dargestellten Producte lässt keinen Zweifel an der Identität derselben zu. Die früher vorgeschlagene Constitution[3]),

$$C_6H_5 . CH . CH_2 . CO$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots \quad O \quad ,$$
$$H_5C_2OOC . C \cdots C . CH_3$$

ist in Anbetracht der oben beschriebenen Synthese nicht mehr zulässig; es ist eigentlich jetzt nur eine wahrscheinliche Auffassung der Reactionen möglich, wonach die Seitenkette zu einem Sechsring sich condensirt hat.

$$C_6H_5.\dot{C}H.\dot{C}H.COOC_2H_5 + CH_3.\dot{C}ONa.\dot{C}H.COOC_2H_5$$
$$= \begin{matrix} C_6H_5.\dot{C}H.CHNa.COOC_2H_5 \\ H_5C_2OOC.CH-CO-CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.\dot{C}H.CHNa.CO \text{ [4])} \\ H_5C_2OOC.CH-CO-CH_3 \end{matrix} + C_2H_5OH,$$

$$C_6H_5.\dot{C}H.\dot{C}H.CO.CH_3 + \dot{C}H{<}\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ C{<}\begin{matrix} OC_2H_5 \\ ONa \end{matrix} \end{matrix}$$
$$= \begin{matrix} C_6H_5.CH.CHNa.CO.CH_3 \\ H_5C_2OOC.CH-COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CHNa.CO \text{ [4])} \\ H_5C_2OOC.CH-CO-CH_3 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 35, 353.

[2]) A. Michael und P. C. Freer, daselbst [2] 43, 390.

[3]) Daselbst [2] 44, 122.

[4]) Diese Constitution ist nicht stabil, sondern es findet eine merotropische (vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 479—508; 42, 19 und 46, 208) Umlagerung statt, indem Natrium an Sauerstoff wandert.

Die Bildung des Körpers $C_{12}H_{12}O_3$ wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2.CO \\ C_5H_9OOC.CH.CO-CH_2 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2.CO \\ CH_2.CO.CH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH + CO_2.$$

Sehr bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, womit die sechsringige Seitenkette beim Kochen mit wässrigem Kali, unter Wasseraufnahme, gesprengt wird, indem eine Ketonsäure, deren Constitution früher[1]) richtig aufgefasst wurde, gebildet wird.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2.CO \\ CH_2.CO-CH_2 \end{matrix} + HOH = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2.COOH \\ CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}.$$

Nach der angegebenen Auffassung steht der Körper $C_{19}H_{15}O_2$ dem von Merling[2]) entdeckten Dihydroresorcin zur Seite und zwar ist derselbe Phenyldihydroresorcin oder bezw. Phenyl-metadiketohexamethylen; während der Körper $C_{15}H_{16}O_4$ Phenylmetadiketohexamethylencarbonsäureäthylester repräsentirt.

Die Auffassung des Dihydroresorcins als *m*-Diketohexamethylen scheint mir das Verhalten des Körpers besser zu erklären, als die von Merling angenommene Constitution. Bei der Ersetzung von einem der Wasserstoffe des zwischen den Carbonylen befindlichen Methylens, findet, wie beim ähnlichen Vorgang im Acetessigäther eine merotropische Wanderung von Metall an Sauerstoff statt, sodass es verständlich ist, wie Merling, bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silberderivat, keine wahren Kohlenstoffhomologen des Körpers erhielt. Hiermit ist die, an und für sich unwahrscheinliche, Annahme der Existenz von zwei tautomeren Formen des Dihydroresorcins unnöthig.

Die Bildung eines Diketons aus Resorcin ist ebenfalls zu verstehen, da bei der Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen, wie von Baeyer nachgewiesen hat, der Benzolring seinen stabilen Charakter einbüsst und es zeigt nun die Reactionsfähigkeit ähnlicher Körper der Fettreihe; es geht, wie beim Acetessigäther, daher das zunächst entstandene labile Reductionsproduct $CH_2<\begin{matrix}\dot{C}H.\dot{C}OH \\ CH_2.\dot{C}OH\end{matrix}>\dot{C}H$

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 43, 395.
[2]) Ann. d. Chem. 278, 21.

in $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>CH_2$ über. Das Verhalten des *p*-Diketohexamethylens Baeyer's[1]) ist ebenfalls erklärlich, da in dieser Verbindung, wegen der Stellung der Carbonyle, kein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom vorkommt[2]).

---

403. A. Michael und G. Tissot: Ueber die Brommesaconsäure.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die uns mit Heft 12 der Berichte zugegangene Tagesordnung der Sitzung vom 9. Juli enthält die Ankündigung einer Arbeit von W. Lossen und O. Gerlach über die Brommesaconsäure, und da wir diese Säure schon vor einem Jahr dargestellt haben, so sind wir veranlasst, eine kurze Notiz darüber zu veröffentlichen. Wir erhielten die Verbindung durch Behandlung von Citradibrombrenzweinsäure in der Kälte mit überschüssigem Kaliumhydrat; dieselbe stellt eine weisse, krystallinische Masse dar, die bei 215—17° schmilzt, indessen schon bei 195° etwas zusammenfällt, und in Wasser, Alkohol und Essigäther leicht, in Benzol und Chloroform schwer löslich ist. Von den Salzen sind das Calciumderivat, das mit 2 Mol. Krystallwasser, das in Prismen ebenfalls mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirende Baryumsalz, und besonders das in schönen, grossen Prismen erhaltbare Zinksalz, das 8 Mol. Krystallwasser enthält, am charakteristischsten.

[1]) Diese Berichte 22, 2170; 25, 1037.

[2]) Bei der Ausführung dieser Versuche habe ich mich der Hülfe von Hrn. J. Peterhans zu erfreuen gehabt. Ich hatte beabsichtigt, dieselben erst später zusammen mit anderen Additionsversuchen (vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 40, 23—25) zu veröffentlichen, aber ich erhielt soeben einen Brief von Hrn. Dr. Vorländer, welcher mir mittheilte, dass er ebenfalls zu demselben Resultat gekommen ist. Ich habe diesem Herrn die Fortsetzung des Studiums von dem Verhalten von Natriummalonestern gegen ungesättigte Ketone überlassen.

404. Robert Otto: Löslichkeit des Phenylhydrazins in wässrigen Lösungen der Alkalisalze von Sulfinsäuren, Sulfonsäuren, Fettsäuren und Gallensäuren.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 17. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Bei Gelegenheit der Untersuchung des Phenylhydrazinsalzes der β-Naphtylsulfinsäure, welches ich aus den Componenten in methylalkoholischer Lösung dargestellt hatte, fand ich, dass das Product in Kalilauge ohne Abscheidung von Phenylhydrazin löslich war, sodass ich Anfangs daran zweifelte, die gesuchte Verbindung — β-naphtalinsaures Phenylhydrazin — unter den Händen zu haben.

Bei näherem Eingehen auf die in Betracht kommenden Verhältnisse ergab sich mir nun aber, dass das *Phenylhydrazinsalz, welches hier* in der That vorlag, deshalb durch wässrige Kalilauge nicht unter Abscheidung von Phenylhydrazin zersetzbar ist, weil die bekanntermaassen in Wasser nur zu einem geringen Betrage, in concentrirter Kalilauge sogar fast unlösliche Base, höchst merkwürdiger Weise, wie ich *meine, in einer wässrigen Lösung von naphtylsulfinsaurem Alkali* leicht auflöslich ist. Fügt man zu einer solchen, die nicht zu geringe Mengen des Salzes enthält, Phenylhydrazin, so löst sich dieses beim Schütteln sofort völlig auf, und es entsteht eine Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältniss mit Phenylhydrazin mischen lässt. Dieser Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser kein Phenylhydrazin ausscheidet, lässt sich auffallender Weise das Phenylhydrazin, welches, wenn es sich in Wasser suspendirt befindet, daraus leicht in den Aether übergeht, durch diesen, wenn überhaupt, nur äusserst schwer wieder entziehen.

Nachdem eine Lösung von Phenylhydrazin in dem Sulfinate sechsmal mit stets erneuten reichlichen Mengen Aether kräftig durchgeschüttelt war, entzog ihr eine weitere Menge des Lösungsmittels weitere Mengen der Base, ohne dass aber die sich so ergebende wässrige Flüssigkeit dadurch vom Phenylhydrazin *befreit* war[1]). Aus der noch wesentliche Mengen der Base enthaltenden Flüssigkeit krystallisirte beim Eindunsten ein Salz von allen Eigenschaften des naphtalinsulfinsauren Natriums heraus. Die daraus abgeschiedene β-Naphtalinsulfinsäure zeigte den richtigen Schmelzpunkt 105°.

Setzt man zu der Lösung des Phenylhydrazins in der des Sulfinates eine hinreichende Menge von concentrirter Kalilauge oder Natron-

[1]) Die ersten Aetherausschüttelungen hinterliessen nicht ganz reines Phenylhydrazin, die späteren ganz reine, sofort krystallisirende, bei 23° schmelzende Base. Man könnte diese Verhältnisse vielleicht praktisch, zur Reingewinnung der Verbindung verwerthen.

lauge, so scheidet sich das Phenylhydrazin mit dem Sulfinsäuresalz ab. Es ist bereits früher von mir beobachtet worden, dass aus wässrigen Lösungen von Sulfinsäuresalzen durch concentrirte Kali- oder Natronlauge die Salze, ähnlich den Fettsäuresalzen, abgeschieden werden [1]).

Wie das Phenylhydrazin sich gegen eine Lösung des β-naphtalinsulfinsauren Natriums verhält, so scheint es sich auch ganz allgemein gegen Lösungen von Alkalisalzen anderer aromatischer Sulfinsäuren zu verhalten. Thatsächlich festgestellt wurde ein analoges Verhalten gegenüber α-naphtalinsulfinsaurem Natrium, benzolsulfinsaurem Natrium und *p*-toluolsulfinsaurem Natrium. Mit einer hinreichend concentrirten wässrigen Lösung des einen wie des anderen Salzes mischte sich Phenylhydrazin in jedem Verhältnisse. Den so erhaltenen Flüssigkeiten entzog Aether nur äusserst langsam die Base, wie auch beim Eindunsten der Flüssigkeiten unverändertes Sulfinat sich ergab.

Das so aus einer Lösung von Phenylhydrazin in benzolsulfinsaurem Natrium erhaltene Sulfinat enthielt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 17.7 pCt. Krystallwasser und in wasserfreiem Zustande 13.7 pCt. Natrium.

$C_6H_5SO_2Na + 2H_2O$ soll 18.0 pCt. H_2O.
$C_6H_5SO_2Na$ » 14.0 » Na.

Ich bemerke noch, dass schon R. Escales [2]) fand, dass das benzolsulfinsaure Phenylhydrazin leicht in wässriger Natronlauge sich löst, ohne aber anscheinend in diesem Verhalten etwas Auffälliges erblickt zu haben.

In einer Lösung von äthylsulfinsaurem Natrium löste sich, bemerkenswerther Weise, das Phenylhydrazin nicht auf.

Genau das gleiche Verhalten wie gegen Lösungen von aromatischen Sulfinsäuresalzen wurde nun endlich auch nachgewiesen für das Phenylhydrazin gegenüber wässrigen Lösungen der Alkalisalze von aromatischen Sulfonsäuren, höheren Fettsäuren (Seifen) und Gallensäuren.

So liess sich z. B. die Base in jedem Verhältnisse mischen mit einer concentrirten Lösung von Sapo kalinus des Deutschen Arznei-

---

[1]) Wie Lauge wirkt auch eine Lösung von Kochsalz. Sie »salzte«, wie die Seifen, die Sulfinate und Sulfonate aus ihrer Lösung aus. Diese Verhältnisse sind für die Reindarstellung der Sulfinsäuren von einiger Bedeutung. Fällt man z. B. eine concentrirte wässrige Lösung von naphtylsulfinsaurem Natrium mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich häufig neben freier Sulfinsäure etwas sulfinsaures Salz, in Folge der beregten Wirkung des sich gleichzeitig bildenden Chlornatriums ab.

[2]) Vergl. dessen Abhandlung: Ueber das Verhalten von Phenylhydrazin gegen Sulfinsäuren. Diese Berichte 18, 893.

buches, wie auch mit einer gleichen von sogen. gereinigter Galle. Alles dieses sind, worauf ich noch besonders aufmerksam gemacht haben möchte, Salze, die aus ihren wässrigen Lösungen durch concentrirte Alkalilaugen abgeschieden werden.

Ich halte es nicht für ausgeschlossen, dass man von der erörterten Löslichkeit des Phenylhydrazins einmal praktischen Gebrauch wird machen können[1]), und diese Möglichkeit bestimmte mich, meine diesbezüglichen Beobachtungen ausser Zusammenhang mit anderen, vorweg weiteren Kreisen zugänglich zu machen.

Nachschrift.

Nach Abschluss des Manuscriptes der vorstehenden Mittheilung beobachtete ich noch, dass Phenylhydrazine ein dem erörterten gleiches Verhalten gegen eine wässrige Lösung von Natriumsalicylat zeigen. Dieses Salz ist aber aus seiner Lösung durch concentrirte Kalilauge nicht abscheidbar.

Schliesslich möchte ich nicht unterlassen, auf eine Analogie zwischen Phenylhydrazin und Phenolen aufmerksam gemacht zu haben. Solche ergiebt sich daraus, dass gleich jener Base diese Verbindungen durch Vermittelung von Seife, salicylsaurem und kresotinsaurem Natrium, Kresolnatrium u. a. m. wasserlöslich werden. Die unter dem Namen Sapocarbol, Lysol, Solveol u. s. w. bekannten Desinfectionsmittel gehören in die Kategorie derartiger Lösungen.

405. L. Balbiano: Ueber die Oxydation der Camphersäure.

(Eingegangen am 25. Juli.)

In der letzten Abhandlung[2]), die ich über diesen Gegenstand geschrieben habe, stellte ich fest, dass das Hauptproduct der Oxydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur eine zweibasische Säure, $C_8H_{12}O_5$, sei, deren physikalische Eigenschaften, sowie ein mit 2 Molekülen Wasser krystallisirtes Calciumsalz ich damals beschrieben habe.

Ich habe jetzt unter den früher auseinandergesetzten Bedingungen[3]) 1 kg Camphersäure oxydirt und habe 180 g des bei 100—140° ge-

[1]) z. B. bei Reactionen, bei welchen die Base aus irgend welchen Gründen nicht für sich und auch nicht z. B. in alkoholischer oder ätherischer Lösung angewandt werden darf.

[2]) Rend. Acc. Lincei vol. II, Sem. II, S. 240.

[3]) Rend. Acc. Lincei vol. I, S. 278.

trockneten Calciumsalzes der erwähnten Säure, d. h. ohne das Krystallisationswasser, erhalten und zugleich habe ich 450 g unveränderter Camphersäure zurückerhalten. Es haben sich folglich von den 550 g Camphersäure, welche oxydirt worden sind, 27 pCt. in die Säure $C_8H_{12}O_5$ verwandelt. Die Extraction der neuen Säure habe ich in folgender Weise modificirt:

Nachdem ich durch Destillation mit Wasserdampf die flüchtigen Säuren aus der durch Extrahiren mit Aether gewonnenen syrupösen Säuremasse entfernt hatte, wurde die wässrige Lösung der festen Säuren mit Natron genau neutralisirt und zu der verdünnten und auf 60 – 80° erhitzten Lösung eine kleine Menge einer 15 procentigen Chlorcalciumlösung hinzugesetzt. Die kleine Quantität Calciumoxalat, welche sich abgeschieden hatte, wurde abfiltrirt und in die klare Lösung ein Ueberschuss der Chlorcalciumlösung gegossen. Nachdem eine Zeit lang bis zum Sieden erhitzt wurde, begann die Ausscheidung des Calciumsalzes, $C_8H_{10}O_5Ca$, $2H_2O$, welche sich beim Abkühlen der Masse vervollständigte. Um die Verwendung grosser Quantitäten Wasser bei der Krystallisation zu vermeiden, löste ich das ganze Calciumsalz in der gerade erforderlichen Quantität verdünnter Salzsäure auf, dann liess ich durch Neutralisation der heissen Lösung mit Natriumhydrat das Calciumsalz sich aufs Neue ausscheiden. Nachdem ich diese Operation mehrmals wiederholt hatte, erhielt ich es ganz rein:

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_5Ca$, $2H_2O$.

Procente: H_2O 13.74, Ca 17.69,

Gef. » » 14.02, 14.07, » 17.64, 17.90.

Die freie Base besitzt die in der citirten Abhandlung [3]) beschriebenen Eigenschaften:

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_5$.

Procente: C 51.06, H 6.38.

Gef. » » 51.03, 51.05, » 6.90, 6.59.

Dimethyläther, $C_6H_{10}O(CO_2CH_3)_2$. Er wurde durch Sättigung einer Lösung von 30 g Säure in 36 g Methylalkohol mit trockener gasförmiger Salzsäure gewonnen, ohne die Erwärmung zu verhindern, die bei der Reaction erzeugt wird, und indem die Mischung 48 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde. Unter diesen Verhältnissen wandeln sich nur 55 pCt. der Säure in den Aether um und zwar ausschliesslich in den Dimethyläther.

Analyse: Ber. Procente: C 55.55, H 7.40.

Gef. » » 55.41, » 7.64.

Dieser Aether ist eine dicke, farblose Flüssigkeit mit einem angenehmen harzigen Geruch und beissenden Geschmack; unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Er siedet unzersetzt bei 20 mm Druck bei einer Temperatur von 164°—165° (corr.).

Sein specifisches Gewicht bei 15° auf Wasser von 15° bezogen ist 1.145. Abgekühlt auf — 10° wird er klebrig, aber nicht fest.

Die unverändert gebliebene Säure wurde in das Calciumsalz verwandelt und durch fractionirte Krystallisation dieses Salzes wurde die Homogenität der zurückgebliebenen Säure festgestellt.

Wenn man den Dimethyläther mit der erforderlichen Quantität von Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung verseifte, damit sich das Salz $C_6H_{10}O<\begin{matrix}COOCH_3\\COONa\end{matrix}$ bilde, so wurde dagegen das neutrale Natriumsalz $C_6H_{10}O(CO_2Na)_2$ und unveränderter Aether gewonnen.

Um die Gegenwart eines alkoholischen Hydroxyls in der Säure $C_8H_{12}O_5$ nachzuweisen, wurden die Benzoyl- und Acetylderivate derselben dargestellt. Das Benzoylderivat, $C_6H_9(OC_7H_5O)(CO_2CH_3)_2$, wurde durch Erhitzen am Rückflusskühler mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid gewonnen.

Es ist dies eine farblose, ölige Flüssigkeit mit angenehmem Geruch, welche bei ungefähr 200° bei 20 mm Druck siedet. Verseift mit Natriumalkoholat ergab es Benzoësäure und die durch das Calciumsalz charakterisirte Säure $C_8H_{12}O_5$.

Analyse: Ber. Procente: C 63.75, H 6.25.
Gef. » » 63.48, » 7.16.

Das Acetylderivat, $C_6H_9(OC_2H_3O)(CO_2CH_3)_2$, wurde durch Sieden des Methyläthers mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat am Rückflusskühler gewonnen. Es ist dies eine ölige Flüssigkeit mit einem ein wenig stechenden Geruch, welche bei 165—166° bei 22 mm Druck destillirt.

Analyse: Ber. Procente: C 55.81, H 7.47.
Gef. » » 53.58, » 7.47.

Durch Verseifung dieses Derivats mit Natriumalkoholat erhält man Essigsäure und die Säure $C_8H_{12}O_5$.

Reduction mittels Jodwasserstoffsäure.

Um diese Reaction auszuführen, wurde eine bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure angewendet. Die Säure $C_8H_{12}O_5$ wurde mit einem geringen Ueberschuss dieser Säure und mit etwas rothem Phosphor am Rückflusskühler sieden gelassen. Bei dieser Reduction wurden zwei Säuren gewonnen, die eine durch die Formel $C_8H_{12}O_4$, die andere durch die Formel $C_8H_{14}O_4$ ausgedrückt, welche sich vermittelst des Calciumsalzes trennten. Das Salz $C_8H_{12}O_4Ca$ ist in kochendem Wasser fast unlöslich, während es sich in kaltem Wasser auflöst.

Für die Trennung ist nichts anderes zu thun, als die Mischung der beiden Säuren, durch Extraction mit Aether von der Jodwasser-

stoffsäure getrennt, mit Natriumhydrat genau zu sättigen und die Lösung der Natriumsalze mit einer 30procentigen Chlorcalciumlösung sieden zu lassen. Beim Sieden scheidet sich das Salz $C_8H_{12}O_4Ca$. $2^1/_2$ H_2O in kleinen, mikroskopischen, weissen, tafelförmigen Krystallen aus.

Analyse: Ber. Procente H_2O 17.50, Ca (entw.) 18.86.
Gef. » » 16.83, 18.07, » 18.76, 18.78.

Die freie Säure $C_8H_{14}O_4$ krystallisirt aus auf 80° erhitztem Wasser in schönen, prismatischen, weissen, harten Krystallen. Wenn man die Säure in siedendem Wasser löst, so scheidet sie sich zuerst ölig aus und nachher, bei der Abkühlung, wandelt sie sich in eine krystallinische Masse um. Sie schmilzt bei 88°—89°, ist in Essigäther und Wasser in der Wärme sehr leicht löslich, weniger dagegen in der Kälte, wenig löslich in Benzol, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und in den Petroläthern (50°—60°).

Analyse: Ber. Proc.: C 55.17, H 8.04.
Gef. » » 54.95, 54.73, » 8.3, 8.37.

Ihre Zusammensetzung ist die einer Dimethyladipinsäure, aber ihre Eigenschaften stimmen nicht mit denen der α_1-α_2-Dimethyladipinsäure von N. Zelinsky[1]) überein, welche neuerdings wieder von J. Kitzing[2]) dargestellt worden ist. Ich bin damit beschäftigt, die Synthese einer Isomeren dieser Dimethyladipinsäure zu versuchen, deren beide Methyle an dasselbe α-Kohlenstoffatom gebunden sind, um sie mit meiner Säure zu vergleichen; und ich hoffe, die Resultate dieser Untersuchung binnen Kurzem vorlegen zu können.

Die Mutterlauge, aus welcher das Calciumsalz sich beim Sieden abgeschieden hat, giebt, wenn sie mit Salzsäure versetzt und mit Aether extrahirt ist, eine Säure, welche man leicht rein haben kann, wenn man sie mehrmals aus einer Mischung von Essigäther, Benzol und Petroläther krystallisirt. Diese neue Säure krystallisirt in schönen, abgeplatteten Prismen, die im kalten Wasser wenig, etwas mehr im warmen löslich sind; dieselben sind ausserdem in Alkohol und Aether löslich, nur wenig in kaltem Benzol und Petroläther. Die Säure schmilzt ohne Zersetzung bei 163—164° (corr.).

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.
Procente: C 55.81, H 6.97.
Gef. » » 55.46, » 7.23.

Die Zusammensetzung und der Schmelzpunkt hatten mich zuerst vermuthen lassen, dass ich die *cis*-Hexahydroisophtalsäure von Perkin[3]) vor mir hätte; aber ich habe mich davon überzeugen müssen, dass sie nicht die vermuthete war, weil sie beim Sieden am

[1]) Diese Berichte 24, 3997. [2]) Diese Berichte 27, 1578.
[3]) Chem. Soc. 1891, I, 798.

Rückflusskühler mit Acetylchlorid nicht das bei 187—189° schmelzende Anhydrid giebt, sondern unverändert bleibt.

Wenn die Säure $C_8H_{12}O_4$ mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und in der Hitze oxydirt wird, so verbrennt ein Theil zu Oxalsäure, während ein anderer Theil zu der Säure $C_8H_{12}O_5$ oxydirt wird, welche sowohl durch die Analyse als auch durch die Eigenschaften des Calciumsalzes charakterisirt wurde. Das Studium dieser beiden Säuren wird fortgesetzt werden, um weitere Rückschlüsse auf die Constitution der Camphersäure, von welcher sie herstammen, zu erlangen.

Istituto di chimica farmaceutica nella Ra. Università di Roma.

406. O. Dressel und R. Kothe: Ueber Sulfirungen in der Naphtalinreihe.

(II. Abhandlung.)

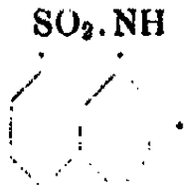
[Mittheilung aus dem allgemeinen Laboratorium der Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co.]

(Eingegangen am 19. Juli.)

Vor Kurzem haben wir über eine Untersuchung der Sulfirungsproducte einiger β-Naphtol- und β-Naphtylaminsulfosäuren berichtet [1]). In der nachfolgenden Mittheilung möchten wir einige weitere Sulfirungsversuche in der Naphtalinreihe beschreiben, die, wie wir glauben, in mancher Hinsicht theoretisches Interesse beanspruchen dürfen.

1. Ueber Naphtsultamsulfosäuren.

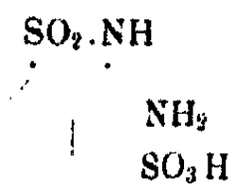
Bei Versuchen über die Weitersulfirung solcher α-Naphtylaminsulfosäuren, die eine Sulfogruppe in *peri*-Stellung zur Amidogruppe enthalten, haben wir die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, dass die hierbei entstandenen Producte die für aromatische Amidosulfosäuren charakteristischen Eigenschaften vollständig eingebüsst hatten; die Amidogruppe war in diesen Körpern durch die üblichen Reactionen nicht mehr nachzuweisen. Eine eingehendere Untersuchung ergab denn auch, dass in diesen Fällen die *peri*-Sulfogruppe mit der Amidgruppe unter Wasseraustritt und Ringschluss reagirt hatte, dass also in den Körpern Derivate der folgenden Verbindung vorliegen:



[1]) Diese Berichte 27, 1193.

Wir haben hier somit das vollkommene Analogon des Anhydrids der 1-Naphtol-8-sulfosäure vor uns, für das H. Erdmann den Namen »Naphtsulton« eingeführt hat [1]). In Uebereinstimmung damit schlagen wir für die obige Verbindung die Bezeichnung »Naphtsultam« vor. Wir wollen übrigens gleich hier bemerken, dass uns die Darstellung des Naphtsultams selbst, der Muttersubstanz der unten zu beschreibenden Körper, bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Es ist in der Literatur bereits eine Verbindung beschrieben worden, die sich mit Wahrscheinlichkeit von dem Naphtsultam ableitet. Beim Erhitzen des Xylidinazofarbstoffes der ε-Naphtolsulfamidsulfosäure mit verdünnten Alkalien und durch Reduction des so gebildeten neuen Azofarbstoffes erhielt Bernthsen [2]) neben Xylidin eine Säure, die er als inneres Anhydrid einer *o*-Naphtylendiaminsulfosäure anspricht, und der er die Constitution

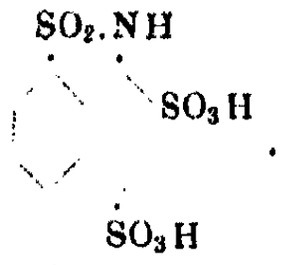


beilegt. Wenn nun auch Bernthsen zwingende Beweise für die Richtigkeit dieser Constitution nicht beigebracht hat, so halten wir doch mit ihm die genannte Formulirung für die wahrscheinlichste, um so mehr, als er für jene Säure als Merkmal die gelbe Farbe ihrer alkalischen Lösung anführt — eine Eigenschaft, die auch wir an allen von uns untersuchten Naphtsultamsulfosäuren beobachtet haben, und die für diese Körperklasse charakteristisch zu sein scheint.

Die Anhydridbildung zwischen Amido- und Sulfogruppe findet, wie unsere Versuche ergeben haben, immer statt, wenn man solche Naphtylaminsulfosäuren, die diese Gruppen in *peri*-Stellung enthalten, mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme behandelt. Wir haben dies für sämmtliche bis jetzt bekannten Säuren nachgewiesen, die dieser Bedingung genügen. Andererseits sind es aber auch nur die *peri*-Derivate, die zu diesem Ringschluss befähigt zu sein scheinen; wenigstens waren unsere Bemühungen, ihn bei Naphtylaminsulfosäuren mit *ortho*-Stellungen (1.2 und 2.3) zu bewirken, sämmtlich ohne Erfolg. Auch hier zeigt sich also wieder einmal die so häufig beobachtete Thatsache, wie sehr gerade die *peri*-Stellung im Naphtalinkern Anhydridbildungen begünstigt.

Wir begnügen uns damit, im Folgenden an zwei Beispielen das Gesagte zu erläutern, da wir diese eingehender untersucht haben, und da die betreffenden Verbindungen auch ihrer Constitution nach sicher bestimmt worden sind.

[1]) Ann. d. Chem. 247, 345. [2]) Diese Berichte 23, 3094.

1.8-Naphtsultam-2.4-disulfosäure, 

1 Th. saures Natriumsalz der 1-Naphtylamin-4.8-disulfosäure [1]) wird allmählich in 5—6 Th. rauchende Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt eingetragen und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Es findet Lösung statt, nach mehrstündigem Erhitzen erstarrt indessen die ganze Masse meist zu einem festen, grauen Krystallbrei. Nach 6—8stündigem Erhitzen auf 80—90° verschluckt eine herausgenommene, mit Wasser verdünnte Probe keine salpetrige Säure mehr. Ist dieser Punkt erreicht, so trägt man die Masse in Eiswasser ein, entfernt die Schwefelsäure durch Kalkmilch und im Filtrat den Kalk durch Soda und concentrirt die erhaltene Natriumsalzlösung. Die nicht zu stark eingeengte Lösung wird dann noch warm mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz der neuen Säure in prachtvollen, grossen gelben Blättern aus. Durch Umkrystallisiren aus mässig verdünntem, heissem Alkohol lässt es sich leicht vollkommen rein erhalten. Das Salz enthält, trotzdem in der Säure nur zwei ungebundene Sulfogruppen vorhanden sind, drei Natriumatome; eins derselben muss also den Imidwasserstoff ersetzen. Es ist ja eine längst bekannte Thatsache, dass Säurederivate des Ammoniaks mit Basen salzartige Verbindungen zu liefern vermögen; in unserem Falle wird der negative Charakter offenbar durch Häufung der Sulfogruppen noch bedeutend verstärkt. Das Salz enthält lufttrocken $8^1/_2$ Molekeln Krystallwasser, wovon die letzten Reste bei 160° vollständig weggehen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(N.NaSO_2)(SO_3Na)_2 + 8^1/_2H_2O$.
Procente: H_2O 26.19; für wasserfr. Subst: Na 16.01.
Gef. » » 26.12, 26.44; » 16.26, 16.35.

Das neutrale Natriumsalz einer Naphtylamintrisulfosäure würde dagegen 15.35 pCt. Na verlangen.

Das naphtsultamdisulfosaure Natrium ist ein äusserst beständiger Körper; es kann ohne die mindeste Zersetzung bis über 180° erhitzt werden. Es löst sich sehr leicht in Wasser, schwer dagegen in Aethylalkohol. In heissem Methylalkohol ist es leichter löslich und lässt sich daraus umkrystallisiren. Sehr charakteristisch ist für die Substanz die prachtvolle grüne Fluorescenz, die sie selbst sehr verdünnten Lösungen ertheilt und die an jene des Fluoresceïns erinnert.

[1]) Patent No. 40571, vgl. Armstrong u. Wynne, Proc. of the chem. soc. 1890, 126 (diese Berichte 24, Ref. 715.)

Im durchfallenden Licht sind die Lösungen, wie das feste Salz selbst, gelb gefärbt. Durch Uebersättigen der Lösungen mit einer Mineralsäure verschwinden Fluorescenz wie Farbe fast vollkommen. Das entsprechende Baryumsalz ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich. Die Salze schmecken intensiv bitter.

Säuert man eine heisse concentrirte Lösung des Trinatriumsalzes mit Salzsäure an, so krystallisirt beim Erkalten ein saures Salz in schönen, feinen, farblosen Nadeln aus. Dies ist gleichfalls leicht löslich in Wasser, schwerer in verdünntem Alkohol oder in mässig concentrirter Salzsäure. Es enthält 2 Atome Natrium und lufttrocken 2 Molekeln Krystallwasser, von denen eins bei 100—110°, das andere aber vollständig erst bei 170—180° entweicht.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(NHSO_2)(SO_3Na)_2 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 8.09; für wasserfr. Subst.: Na 11.24.

Gef. » 7.98, 7.93; » 11.09, 11.07.

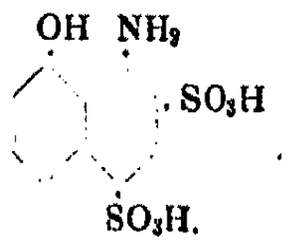
Das Salz zeigt, trotzdem alle freien Sulfogruppen abgesättigt sind, doch stark saure Eigenschaften, entwickelt z. B. aus Carbonaten stürmisch Kohlensäure. Das entsprechende Baryumsalz ist schwerer löslich und krystallisirt in zu Kügelchen vereinigten Nädelchen.

Gegen die Auffassung der vorliegenden Säure als Naphtylamintrisulfosäure spricht ausser den Analysen ihr gesammtes chemisches Verhalten, vor allem ihre vollkommene Indifferenz gegen salpetrige Säure. Auch die intensiv gelbe Farbe der neutralen Salze weist auf eine abweichende Constitution hin. Man ist demnach dazu gezwungen, die Säure den Naphsultonsulfosäuren an die Seite zu stellen, und mit dieser Auffassung steht auch das ganze Verhalten derselben in Einklang. Die schon von Erdmann[1]) hervorgehobene Beständigkeit des Naphtsultonringes findet sich auch bei dem Naphtsultamring wieder, nur in bei weitem verstärktem Maasse. Während jener z. B. durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien leicht aufgespalten wird, kann man obige Säure mit mässig concentrirter Alkalilauge kochen, ohne dass sie die geringste Veränderung erfährt. Ueberhaupt ist es uns bis jetzt nicht gelungen, sie in die zugehörige Naphtylamintrisulfosäure überzuführen. Erhitzen mit verdünnten Säuren im Rohr auf höhere Temperaturen bewirkt zwar Aufspaltung des Ringes, jedoch erst bei der Temperatur, bei welcher bereits Sulfogruppen abgespalten werden. So konnten wir durch Erhitzen von 1 Theil des neutralen Natriumsalzes mit 5 Theilen 20procentiger Salzsäure auf 140—150° während mehrerer Stunden glatt die 1-Naphtylamin-8-sulfosäure erhalten, die durch Ueberführung in das Naphtsulton leicht zu charakterisiren war[2]). Auch als wir das Salz mit dem dreifachen Gewicht starker Ammoniakflüssigkeit im Autoclaven auf 40 Atmosphären längere Zeit

[1]) Ann. d. Chem. 247, 345. [2]) ebenda.

erhitzten, blieb es unverändert. Endlich mag noch erwähnt sein, dass die Säure sich weder in alkalischer noch in saurer Lösung mit Diazoverbindungen zu combiniren vermag.

Trotz der Indifferenz der neuen Säure gegen die verschiedensten Reagentien gelang es uns doch, ihre Constitution mit Sicherheit festzustellen — allerdings auf einem Umwege. Diese Möglichkeit wurde gegeben durch ihr Verhalten gegen schmelzendes Alkali. Hierbei wird nämlich der Sultamring aufgespalten, zugleich aber die dabei entstehende Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt: es entsteht eine Amidonaphtoldisulfosäure, deren Substituenten, wie die weiterhin mitzutheilende Untersuchung ergiebt, die Stellungen 1, 2, 4, 8 einnehmen.

1-Amido-8-naphtol-2.4-disulfosäure, 

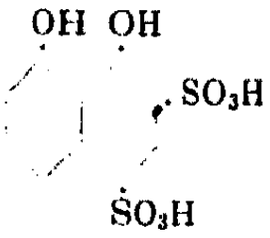
Zur Darstellung dieser Säure trägt man 1 Theil des naphtsultamdisulfosauren Natriums in 2—3 Theile geschmolzenes Aetznatron (mit ca. 10 pCt. Wasserzusatz) ein und steigert die Temperatur unter Rühren auf 180—190°. Hierbei geht die Reaction sehr schnell und innerhalb weniger Minuten vor sich. Man löst die Schmelze in wenig Wasser und säuert mit Salzsäure an. Beim Erkalten erstarrt dann die Lösung zu einem Krystallbrei des sauren Natriumsalzes obiger Säure. Man saugt ab und krystallisirt am besten aus mässig concentrirter Salzsäure um. Das Salz enthält eine Molekel Krystallwasser, auf dessen directe Bestimmung wir indessen verzichten mussten, da bei 100° nur ein Theil desselben entweicht, bei höherer Temperatur aber Zersetzung eintritt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(OH)(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na) + H_2O$.
Procente: Na 6.12.
Gef. » » 6.25, 6.10.

Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht, schwerer in Salzsäure löslich und krystallisirt in feinen, weissen Nädelchen. Das entsprechende Kaliumsalz und das Baryumsalz sind etwas schwerer löslich. Verdünnte alkalische Lösungen der Salze fluoresciren schön grün. Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen der sauren Salze eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung des sauren Natriumsalzes giebt bei Zusatz von Natriumnitrit eine rothgelbe Diazoverbindung, die sich mit Kochsalz aussalzen lässt; dieselbe giebt mit überschüssiger Sodalösung eine schmutzig gelbbraun gefärbte Flüssigkeit.

Diazoverbindungen combiniren sich mit der Amidonaphtoldisulfosäure in alkalischer oder essigsaurer Lösung zu sehr schönen, klaren Azofarbstoffen, die mit Alkali wenig oder nicht umschlagen.

Wenn die 1-Amido-8-naphtol-2,4-disulfosäure mit schmelzendem Natron höher als oben angegeben ist erhitzt wird, so tritt eine weitere Reaction ein: es wird auch die Amidogruppe unter Entwicklung von Ammoniak durch Hydroxyl ersetzt, und es entsteht eine Dioxynaphtalindisulfosäure.



1.8-Dioxynaphtalin-2.4-disulfosäure,

Zur Darstellung dieser Säure gingen wir direct von der Naphtsultamdisulfosäure aus und erhitzten in einem kleinen kupfernen Autoclaven mit Rührwerk 200 g naphtsultamdisulfosaures Natrium mit 400 g Natron und 200 g Wasser 6 Stunden auf 270°. Der sich hierbei bildende starke Druck infolge des frei werdenden Ammoniaks wurde zeitweilig abgelassen. Die Schmelze wurde nach Beendigung der Operation mit Salzsäure angesäuert und erstarrte beim Erkalten zu einem aus feinen, weissen Nädelchen bestehenden Krystallbrei. Man löst diesen nach dem Absaugen am zweckmässigsten in überschüssiger Natronlauge und verdampft die filtrirte Lösung auf dem Wasserbad zur beginnenden Krystallisation. Lässt man jetzt langsam abkühlen, so krystallisiren prachtvolle grosse Krystalle eines basischen Natriumsalzes der Dioxysäure, die 4 Molekeln Krystallwasser (bei 150—160° völlig entweichend) enthalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(OH)(ONa)(SO_3Na)_2 + 4H_2O$.
Procente: H_2O 15.72; für wasserfr. Subst.: Na 17.87.
Gef. » » 15.29, 15.74; » 17.83, 17.97.

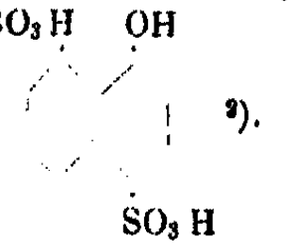
Dieses Salz ist für die Säure ausserordentlich charakteristisch; es bildet schiefwinklige Prismen oder Platten, die grünliche Fluorescenz besitzen. Bemerkenswerth ist, dass auch bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge die eine Hydroxylgruppe nicht durch Natrium ersetzt wird. Säuert man eine sehr concentrirte Lösung des Salzes mit Salzsäure an, so krystallisirt das Dinatriumsalz in feinen, weissen Nädelchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, sich aber durch Kochsalz aussalzen lassen. Etwas schwerer löslich ist das entsprechende Baryumsalz, das ebenfalls in feinen Nädelchen krystallisirt. Die Dioxynaphtalindisulfosäure combinirt sich essigsauer mit Diazoverbindungen zu klaren Azofarbstoffen; Diazobenzol liefert z. B. ein Fuchsinroth[1]), das mit Alkalien nach Gelb umschlägt.

[1]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Pat. No. 58618.

Die mit Salzsäure versetzte Lösung der Säure liefert beim Zusatz von Nitrit eine orangegelbe, leicht aussalzbare Mononitrosoverbindung. Erhitzt man die Säure mit 5 Theilen 20proc. Schwefelsäure im Rohr auf 160°, so werden beide Sulfogruppen glatt abgespalten, und man erhält 1, 8-Dioxynaphtalin [1]) mit allen seinen Eigenschaften.

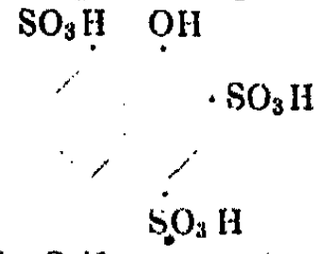
Hierdurch ist auch die oben beschriebene Amidonaphtoldisulfosäure als ein Abkömmling des 1, 8-Amidonaphtols charakterisirt. Auf einem Umwege ist es uns nun auch gelungen, die Stellung der beiden Sulfogruppen in diesen Verbindungen zu ermitteln.

Wenn man Naphtsulton mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, und die Sulfirungsmasse in üblicher Weise durch Kalken u. s. w. aufarbeitet, so erhält man, wie bekannt, die 1-Naphtol-4, 8-disolfosäure,



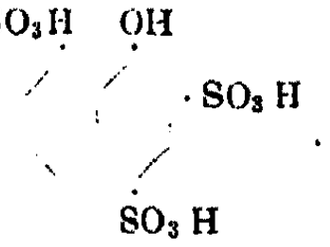
[2]).

Diese geht nun, wie schon früher im hiesigen Laboratorium gefunden worden ist, bei weiterem Sulfiren in eine α-Naphtoltrisulfosäure über, die beim Verschmelzen mit Natron die soeben näher beschriebene Dioxynaphtalindisulfosäure liefert [3]). Da nun der Naphtoltrisulfosäure, wie wir im Folgenden zeigen werden, die Constitution



zukommt, so müssen die Sulfogruppen in den oben beschriebenen Säuren gleichfalls die 2- und 4-Stellung einnehmen.

1-Naphtol-2.4.8-trisulfosäure, [4])



Man kann zur Darstellung dieser Säure direct vom Naphtsulton ausgehen, braucht also die 1-Naphtol-4, 8-disulfosäure nicht erst zu

[1]) H. Erdmann, Ann. d. Chem. 247, 357.
[2]) D. R.-P. 40571. Vergl. Bernthsen, diese Berichte 23, 3090.
[3]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Englisches Patent No. 3397. A. D. 1890. Französisches Patent vom 8. März 1890, Zusatz zu No. 200520.
[4]) Ebenda.

isoliren. Man trägt unter Eiskühlung 1 Th. Naphtsulton in 5 Th. rauchende Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt ein und lässt unter bisweiligem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis eine mit Alkali übersättigte, erhitzte und wieder abgekühlte Probe keinen Farbstoff mit Diazobenzol mehr giebt. Dies ist nach 1 bis 2 Tagen der Fall. Dann giesst man die Masse, die offenbar die Naphtsultondisulfosäure enthält, in Eiswasser, neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt heiss vom Gyps und fällt das Filtrat genau mit Soda aus. Die so erhaltene Natriumsalzlösung wird eingedampft bis sie beim Ansäuern mit Salzsäure einen Krystallbrei giebt. Das normale Natriumsalz der α-Naphtoltrisulfonsäure scheidet sich hierbei als weisses, sandiges Krystallpulver aus. Zur Reinigung löst man das Salz in heissem Wasser, entfernt hartnäckig anhaftende Spuren von Natriumsulfat durch genaues Ausfällen mit Chlorbaryum und scheidet es aus dem Filtrat durch Zusatz von Alkohol aus. Es enthält lufttrocken $1^1/_2$ Molekeln Wasser, die bei 160° entweichen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_3 + 1^1/_2 H_2O$.

Procente: H_2O 5.66; in wasserfr. Substanz Na 15.33.

Gef. » » 5.52, 5.49; » 15.30, 15.33.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, schwerer in concentrirter Kochsalzlösung und sehr schwer löslich in Alkohol. Seine verdünnte wässrige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung tiefblau gefärbt. Verdünnte alkalische Lösungen des Salzes zeigen eine charakteristische, intensiv grüne Fluorescenz. Die Säure vermag sich nicht mit Diazoverbindungen zu combiniren, wodurch schon die oben angegebene Constitution sehr wahrscheinlich gemacht wird.

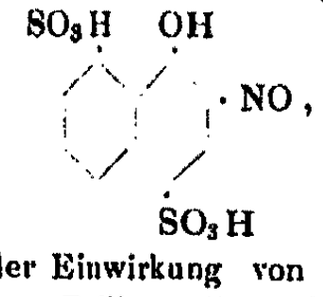
Trägt man das Natriumsalz in 2 Theile geschmolzenes Aetznatron ein und steigert die Temperatur der Schmelze unter Rühren auf 210°, so wird in kurzer Zeit die anfangs dünnflüssige Schmelze plötzlich fest. Löst man sie in wenig Wasser und säuert mit Salzsäure an, so erhält man beim Erkalten einen Krystallbrei des Dinatriumsalzes der 1,8-Dioxynaphtalin-2,4-disulfosäure. Durch Ueberführung in das charakteristische Trinatriumsalz, sowie durch alle Reactionen konnte die Identität mit der oben beschriebenen Säure leicht festgestellt werden; die eine der S. 2142 gegebenen Analysen ist mit einem nach dieser Methode dargestellten Präparat vorgenommen.

Dass nun der α-Naphtoltrisulfosäure aus Naphtsulton wirklich die Constitution 1 : 2 : 4 : 8 zukommt, geht zwar bereits aus ihrer Unfähigkeit, Azofarbstoffe zu liefern, hervor, und auch die Thatsache, dass 1-Naphtol-4-sulfosäure sich in der 2-Stellung weiter sulfirt [1]) spricht hierfür; wir haben es jedoch für zweckmässig erachtet, noch einen directen Beweis für diese Annahme zu liefern, um uns zu über-

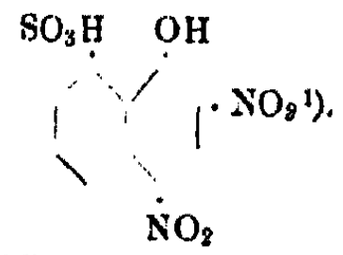
[1]) Bender, diese Berichte 22, 999; Conrad und Fischer, Ann. d. Chem. 273, 102.

zeugen, dass bei der Sulfirung keine Umlagerungen stattgefunden haben. Wir gelangten auf die folgende Weise zum Ziel.

Bekanntlich giebt die 1-Naphtol-4, 8-disulfosäure beim Behandeln mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung:



und diese liefert bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure den unter dem Namen »Brillantgelb« oder »Naphtalgelb R S« bekannten gelben Farbstoff, dem sehr wahrscheinlich die folgende Constitution zukommt:



Jedenfalls ist es zweifellos, dass sich die 4 Substituenten in den Stellungen 1, 2, 4, 8 befinden, welche von den beiden Sulfogruppen auch durch eine Nitrogruppe verdrängt worden sein mag. Es war nun zu erwarten, dass derselbe Körper auch aus der 1-Naphtol-2, 4, 8-trisulfosäure sich werde erhalten lassen. Dies ist nun in der That der Fall.

Löst man 1 Th. Natriumsalz der Naphtoltrisulfosäure in 5 Th. conc. Schwefelsäure und fügt allmählich unter Kühlung, sodass die Temperatur 20° nicht übersteigt, 1 Th. eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure, das 25 pCt. Salpetersäure enthält, unter Umrühren hinzu, so werden glatt 2 Sulfogruppen durch Nitrogruppen ersetzt. Man erwärmt zur Vollendung der Reaction noch auf 30 bis 40° und giesst auf Eis. Der entstandene gelbe Krystallbrei wird abgesaugt und die Substanz aus kochendem Wasser, worin sie ziemlich schwer löslich ist, einige Male umkrystallisirt. Es werden so schöne gelbe Nädelchen erhalten, die sich in jeder Hinsicht als identisch erwiesen mit dem nach dem oben erwähnten Verfahren dargestellten »Brillantgelb.«

Auch die Analyse ergab für beide Präparate übereinstimmende Werthe.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)(NO_2)_2$.

Procente: Na 6.85

Gef. » » 6.81 und 6.78.

---

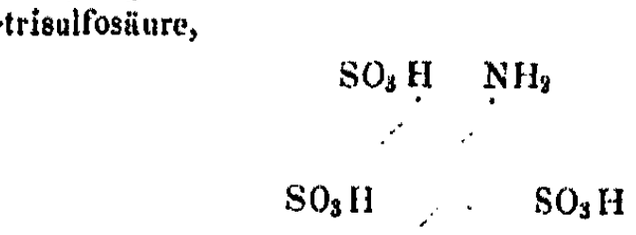
1) Vergl. Schultz-Julius: Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe; II. Aufl., S. 4.

Das Salz enthält kein Krystallwasser. In verdünnter Natronlauge löst es sich unter Bildung des Dinatriumsalzes; durch überschüssige Natronlauge wird letzteres als gelber pulvriger Niederschlag ausgeschieden.

Auf Grund dieser Feststellungen darf man die Constitution der oben beschriebenen Säuren als erwiesen ansehen. —

Es ist klar, dass der Beweis für das Vorhandensein des »Naphtsultamringes« in der 1.8-Naphtsultam-2.4-disulfosäure zwingender und anschaulicher wäre, wenn in der Reihe der oben beschriebenen Substanzen nicht ein wichtiges Glied fehlte: die 1-Naphtylamin-2,4,8-trisulfosäure selbst. Wir haben deshalb darnach getrachtet, diese Lücke durch Untersuchung einer analogen Reihe auszufüllen.

Als geeignet für diesen Zweck erwies sich die 1-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure,



Allerdings liefert diese beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure nicht direct die zugehörige Naphtsultamdisulfosäure, sondern es tritt noch eine weitere Sulfogruppe unter Bildung einer Naphtsultamtrisulfosäure ein. Diese neu hinzugetretene Sulfogruppe ist aber so locker gebunden, dass sie sich mit Leichtigkeit wieder eliminiren lässt, und dass man so zu der gewünschten Naphtsultamdisulfosäure gelangen kann.

Durch die Entstehung dieser Naphtsultamtrisulfosäure ist bewiesen, dass die Armstrong-Wynne'sche Sulfurirungsregel nicht allein für die β-Naphtylaminderivate keine allgemeine Gültigkeit mehr hat[1]), sondern dass auch die Abkömmlinge des α-Naphtylamins nicht stets dieser Regel gehorchen.

Bevor wir zur Beschreibung dieser Versuche übergehen, seien uns noch einige Bemerkungen über das benutzte Ausgangsmaterial gestattet. Die 1-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure wird bekanntlich durch Nitriren der Naphtalin-1,3,6-trisulfosäure[2]) und Reduction der Nitroverbindung dargestellt[3]). Wir haben uns von der Einheitlichkeit und Reinheit der von uns verwandten Säure noch besonders überzeugt, indem wir in der üblichen Weise über die Diazo- und Hydrazinverbindung die Naphtalin-1,3,6-trisulfosäure herstellten, deren Sulfochlorid direct den Schmp. 194° zeigte (Armstrong und Wynne geben 191°

---

[1]) Vergl. unsere frühere Abhandlung, diese Berichte 27, 1193.

[2]) Vergl. D. R.-P. 38281; Rudolph, Chemiker-Zeitung 1892, 779; Armstrong and Wynne, Proc. of the chem. soc. 1890, 125.

[3]) Rudolph, loc. cit.; D. R.-P. 56058.

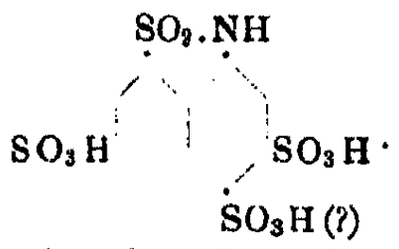
an)[1]). Wir verwandten für die Sulfirung das Dinatriumsalz der 1-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure, das beim Ansäuern der neutralen Lösungen der Säure in weissen feinen Nädelchen auskrystallisirt, die in Wasser ziemlich löslich sind, schwer dagegen in Kochsalzlösung oder Salzsäure. Sehr leicht löslich ist dagegen das neutrale Natriumsalz, das man aber auch gut krystallisirt erhalten kann, wenn man seine heisse concentrirte Lösung mit Alkohol versetzt: es scheidet sich dann in weissen mikroskopischen Blättchen aus. Wir haben dieses Salz zum Vergleich mit dem unten zu beschreibenden naphtsultamdisulfosauren Natrium analysirt. Es enthält 3 Molekeln Krystallwasser, von denen 2 bei 150—160° weggehen; die dritte ist sehr fest gebunden und kann nur bei 180—190° ausgetrieben werden, wobei eine geringfügige Färbung des Salzes durch Oxydation nicht vermieden werden kann.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(NH_2)(SO_3Na)_3 + 3\ H_2O$.

Procente: H_2O 10.73 in wasserfr. Subst. Na 15.36.

Gef. » » 10.43 u. 10.64. » 14.77 und 14.69.

1.8-Naphtsultamtrisulfosäure,



Trägt man 1 Theil des sauren Natriumsalzes der 1-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure in 5—6 Theile rauchende Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt ein und erwärmt auf 70—80°, so wird nach einigen Stunden die klare Sulfirungsmasse wieder trüb und gesteht schliesslich zu einem weissen Krystallbrei. Man erhält so lange bei der angegebenen Temperatur, bis eine mit Eis verdünnte Probe keine salpetrige Säure mehr verschluckt. Dies ist nach 8—10 Stunden der Fall. Dann verarbeitet man die Masse in der üblichen Weise durch Eintragen in Eiswasser und Neutralisiren mit Kalkmilch, wobei man jedoch Kochen in saurer Lösung vermeidet, und verwandelt das Kalksalz durch Umsetzen mit Soda in das Natriumsalz. Dann engt man die Lösung ein, bis Salzsäure eine Krystallisation hervorruft. Beim Ansäuern fällt dann das saure Natriumsalz der Naphtsultamtrisulfosäure aus, und zwar je nach Schnelligkeit der Abscheidung als Krystallpulver oder in harten, an das Gefäss sich fest ansetzenden Krystallkrusten. Man reinigt das Salz durch Lösen in heissem Wasser und Krystallisirenlassen nach Zusatz von Alkohol: es scheidet sich in sternförmig gruppirten weissen oder gelblichen mikroskopischen Nädelchen aus. Die Analyse beweist das Vorliegen einer Napht-

[1]) Proc. chem. soc. 1890, 125.

sultamtrisulfosäure in Gestalt ihres Trinatriumsalzes; dasselbe enthält 4 Mol. Krystallwasser (bei 160° entweichend).

Analyse: Ber. für $C_{10}H_3(NHSO_2)(SO_3Na)_3 + 4\,H_2O$.
Procente: H_2O 12.36 in wasserfr. Subst. Na 13.50.
Gef. » » 12.77 u. 12.72 » 13.16 u. 13.09.

Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt bei langem Stehen wieder aus; schnell auf Zusatz von Alkohol. Auch Kochsalz scheidet es aus. Die Lösungen des reinen Salzes sind farblos oder schwach röthlich gefärbt und besitzen keine Fluorescenz. In Alkalien dagegen löst es sich äusserst leicht mit intensiv gelber Farbe, die noch bei grosser Verdünnung deutlich hervortritt.

Zur Darstellung des gelben neutralen Natriumsalzes in fester Form löst man reines saures Salz in der berechneten Menge reiner Natronlauge und versetzt die heisse Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung: beim Stehen krystallisirt dann das Tetranatriumsalz in undeutlichen krümeligen Massen. Auch dieses Salz enthält 4 Molekeln Krystallwasser, deren letzte Reste bei 170—180° entweichen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_3(N.NaSO_2)(SO_3Na)_3 + 4\,H_2O$.
Procente: H_2O 11.90 in wasserfr. Subst. Na 17.26
Gef. » » 11.90 u. 11.94, » 16.92 u. 16.92.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und kann nicht durch Kochsalz ausgesalzen werden. Versetzt man eine Lösung desselben mit Chlorbaryum, so erhält man das entsprechende Baryumsalz als amorphen, schwer löslichen Niederschlag, der sich aber durch Kochen mit Wasser in ein gelbes Krystallpulver umwandelt. Verdünnte Lösungen scheiden das Salz beim Kochen direct krystallinisch aus. Es ist selbst in siedendem Wasser ausserordentlich schwer löslich; doch genügen die geringen sich lösenden Mengen, um das Wasser stark gelb zu färben.

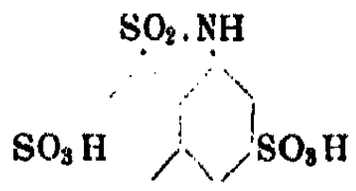
Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, den Ort zu bestimmen, den die eine Sulfogruppe in der beschriebenen Säure einnimmt. Die nachfolgenden Versuche machen es jedoch wahrscheinlich, dass diese Sulfogruppe in die 4-Stellung getreten ist, da hiermit den bekannten Analogien entsprechend ihre leichte Abspaltbarkeit am besten übereinstimmt.

Die Eliminirung der einen Sulfogruppe erfolgt bereits glatt, wenn man die Naphtsultamtrisulfosäure mit Aetzkali verschmilzt: es gelingt hierbei nicht, eine Amidonaphtoltrisulfosäure zu erhalten, sondern man erhält fast in berechneter Menge 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure. Damit die Reaction glatt verlaufe, verfährt man am besten wie folgt. Zu einer auf etwa 100° erhitzten Lösung von 120 g Kali in 30 bis 40 ccm Wasser fügt man 40 g naphtsultamtrisulfosaures Natrium und steigert die Temperatur langsam unter Rühren auf 130°. Hierbei

wird die dünne Schmelze plötzlich dick. Löst man jetzt in Wasser und säuert mit Salzsäure an, so krystallisirt das schwer lösliche saure Kaliumsalz der 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure aus. Das so erhaltene Product erweist sich in allen Stücken als identisch mit der weiter unten zu beschreibenden Säure aus Naphtsultamdisulfosäure oder α-Naphtylamintrisulfosäure. Sehr bemerkenswerth ist die niedere Temperatur, bei der sowohl Verschmelzung wie Abspaltung der Sulfogruppe erfolgt. Es mag übrigens erwähnt sein, dass reichlicher Wasserzusatz bei dieser Schmelze nothwendig ist; unterlässt man denselben, so erhält man leicht unter Ammoniakentwicklung unerquickliche Nebenproducte, die wir nicht näher untersucht haben.

Wie durch Erhitzen mit Alkalien, so wird auch durch Kochen mit Säuren die eine Sulfogruppe aus der Naphtsultamtrisulfosäure leicht abgespalten, wie der folgende Versuch zeigt.

1.8-Naphtsultam-3.6-disulfosäure



Zur Darstellung dieser Säure kocht man eine Lösung von 1 Th. saurem Natriumsalz der obigen Naphtsultamtrisulfosäure mit 8 Th. 10procentiger Salzsäure[1]) 1½—2 Stunden lang am Rückflusskühler. In einer Probe kann man sich durch Zusatz von Chlorbaryum leicht von der reichlich erfolgten Schwefelsäureabspaltung überzeugen. Man giesst die Lösung in eine Schale und dunstet auf dem Wasserbade ein, bis der Inhalt zu einem Krystallbrei erstarrt.

Dieser stellt im Wesentlichen das saure Natriumsalz der Naphtsultamdisulfosäure dar, enthält aber noch geringe Mengen unveränderter Trisulfosäure, deren Abtrennung indessen keine Schwierigkeiten bietet. Es empfiehlt sich nicht, stärkere Säure zu nehmen oder längere Zeit zu kochen, als angegeben ist, da sonst das Product mit schwer abzutrennender α-Naphtylamintrisulfosäure verunreinigt wird. Zur Reinigung löst man das abgesaugte Salz unter Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction in wenig Wasser und setzt die berechnete Menge Chlorbaryumlösung hinzu. Man kocht einige Zeit und filtrirt von dem ausgeschiedenen naphtsultamtrisulfosauren Baryum ab. Das Filtrat wird heiss mit Salzsäure angesäuert: beim Erkalten krystallisirt dann das saure Baryumsalz der Naphtsultamdisulfosäure aus. Durch Absaugen und Kochen mit der berechneten Menge Sodalösung kann daraus leicht das neutrale Natriumsalz dargestellt werden, das auf Zusatz von Alkohol zu seiner heissen concentrirten Lösung in tiefgelben, rhombischen, mikroskopischen

[1]) Auch 20 procentige Schwefelsäure ist zu dem Zweck geeignet.

Platten auskrystallisirt. Das Salz enthält 4 Molekeln Krystallwasser, die vollständig erst bei 180—190° entweichen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(NNaSO_2)(SO_3Na)_2 + 4H_2O$.

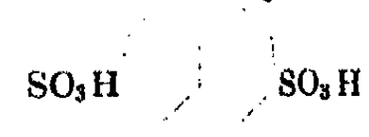
Procente: H_2O: 14.31 in wasserfr. Subst. Na 16.01

Gef. » » 14.02, 14.10 » 15.82, 16.13.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht mit intensiv gelber Farbe löslich. Säuert man eine warme concentrirte Lösung mit Salzsäure an, so entfärbt sie sich und es krystallisirt beim Erkalten das Dinatriumsalz in Flocken, die aus mikroskopischen Nädelchen, zu Kugeln vereinigt, bestehen. Saure Lösungen des Salzes verschlucken keine salpetrige Säure. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Schwerer löslich ist das oben bereits erwähnte saure Baryumsalz, das gleichfalls in feinen, zu Kügelchen vereinigten Nädelchen krystallisirt.

Während es uns, wie erwähnt, nicht gelungen war, die 1.8-Naphtsultam-2.4-disulfosäure in die entsprechende Naphtylamintrisulfosäure überzuführen, war dies bei der vorliegenden Säure ohne Schwierigkeit zu erreichen. Damit ist zugleich ein weiterer Beweis dafür erbracht, dass bei der Sulfirung keinerlei Umlagerung stattgefunden hat, und dass die Substanz wirklich die ihr zugeschriebene Constitution besitzt. Die Aufspaltung des Naphtsultamringes gelingt durch Erhitzen der Säure mit Mineralsäuren im Rohr oder noch einfacher durch längeres Kochen mit 20 procentiger Salzsäure (oder 50 procentiger Schwefelsäure) am Rückflusskühler. Die so erhaltene α-Naphtylamintrisulfosäure konnte in jeder Beziehung mit dem ursprünglichen Ausgangsmaterial identificirt werden.

1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure



Ganz analog wie die 1.8-Naphtsultam-2.4-disulfosäure verhält sich auch die 1.8-Naphtsultam-3.6-disulfosäure in der Natronschmelze: sie liefert dabei der Erwartung entsprechend dieselbe Amidonaphtoldisulfosäure wie die 1-Naphtylamin-3.6.8-trisulfosäure selbst. Die Verschmelzung erfolgt glatt innerhalb weniger Minuten mit 2—3 Th. Aetznatron und wenig Wasser im offenen Tiegel bei 180°. Beim Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze mit Salzsäure fällt das saure Natriumsalz der Säure in feinen, weissen, schwer löslichen Nädelchen aus.

Diese Amidonaphtoldisulfosäure ist schon seit längerer Zeit, zuerst im hiesigen Laboratorium, dargestellt worden und hat für die Farbentechnik grosse Bedeutung erlangt[1]).

[1]) vgl. D. R.-P. 69722 vom 3. August 1890 (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) und D. R.-P. 67062 vom 16. Dezember 1890 (Leopold Cassella & Co.).

Die Identität unserer so dargestellten Säure mit der aus der 1-Naphtylamin-3.6.8-trisulfosäure durch Verschmelzen mit Natron erhältlichen Säure konnte in allen Stücken leicht festgestellt werden. Dass sie auch direct aus der oben beschriebenen Naphtsultamtrisulfosäure erhalten werden kann, ist bei dieser schon erwähnt worden.

Zur Charakterisung der Säure haben wir ihr saures Natriumsalz sowie ihr saures Baryumsalz analysirt. Ersteres krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Wasser, das sich aber nicht ohne Zersetzung austreiben lässt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(OH)(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na) + 1^1/_2 H_2O$.

Procente: Na 6.23.

Gef. » » 6.36, 6.06.

Es krystallisirt in feinen, weissen, asbestartig verfilzten Nädelchen, die *in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem* löslich sind. Die Fluorescenz der verdünnten Lösungen ist blauroth, auf Zusatz von Alkali rothviolet. Alkalische Lösungen färben sich an der Luft bald dunkel. Saure Lösungen verschlucken salpetrige Säure unter Bildung einer gelben, durch Kochsalz in Nädelchen aussalzbaren Diazoverbindung, die mit Alkalien charakteristische Farbenreactionen giebt. Tropft man ihre Lösung in verdünnte Natronlauge, so entsteht eine tiefgrüne Flüssigkeit; mit Sodalösung dagegen giebt sie eine violette Farbe.

Das saure Baryumsalz, das sich auf Zusatz von Chlorbaryumlösung zur heissen Lösung des sauren Natriumsalzes abscheidet, bildet weisse, wollig verfilzte, schwer lösliche Nadeln, die $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser (bei 150° entweichend) enthalten.

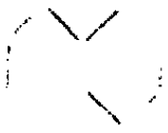
Analyse: Ber. für $[C_{10}H_4(OH)(NH_2)(SO_3H)(SO_3)]_2Ba + 4^1/_2 H_2O$.

Procente: H_2O 9.48; in wasserfreier Substanz Ba 17.72.

Gef. » » 9.45, 9.48; » 17.47, 17.46.

2. Ueber die Sulfirung der 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure.

Im Anschluss an die mitgetheilten Versuche über Naphtsultamsulfosäuren sei noch kurz des bemerkenswerthen Verhaltens gedacht, das bei der Sulfirung der 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure (Amido-G-säure) stattfindet und das in mancher Hinsicht an die Naphtsultamsulfosäuren erinnert. Wie M. Ulrich im hiesigen Laboratorium beobachtet hatte, erhält man unter gewissen Bedingungen ein Sulfirungsproduct, welches sich in Alkalien ebenfalls mit gelber Farbe löst. Auch hier ist der Fall eingetreten, dass die Amidogruppe gebunden worden ist, so dass sie mit salpetriger Säure nicht mehr reagirt. Die nähere Untersuchung zeigte indessen alsbald, dass hier nicht, wie bei den Naphtsultamsäuren, eine innere Anhydridbildung stattgefunden hatte, sondern dass eine Sulfongruppe in die Amidogruppe

eingetreten war unter Bildung eines Derivates der β-Naphtylsulfaminsäure,  . $NHSO_3H$.

2-Naphtylsulfaminsäure-6.8-disulfosäure,

Wir verwandten zu unseren Versuchen das saure Kaliumsalz der 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure. 500 g desselben werden in 2 kg rauchende Schwefelsäure von 40 pCt. Anhydridgehalt eingetragen und dann langsam auf 80—90° erwärmt. Bei dieser Temperatur erhält man 10—15 Stunden, bis eine mit viel zerstossenem Eis vermischte Probe sich nicht mehr diazotiren lässt. Hierauf giesst man auf viel zerkleinertes Eis, wobei jede Erhitzung zu vermeiden ist, und neutralisirt — gleichfalls eiskalt — mit Kalkmilch. Die entstandene tiefgelbe Lösung wird vom Gyps abgesaugt und dann auf *etwa 5 L eingedampft*. Geringe Mengen in Form von Sulfaten vorhandener Schwefelsäure fällt man jetzt durch Zusatz von etwas Chlorbaryum aus, filtrirt und giebt zum heissen Filtrat eine Lösung von 550 g Chlorbaryum. Beim Stehen krystallisiren dann reichlich orangegelbe, aus Nädelchen bestehende Krusten eines Baryumsalzes aus. Das Salz kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, leicht gereinigt werden. Es stellt schwer lösliche, orangegelbe Nädelchen dar, die 10 Mol. Krystallwasser enthalten. Von diesen entweichen 8 bei 100—105°, die letzten beiden erst bei 150°.

Analyse: Ber. für $[C_{10}H_5(SO_3)_2(NHSO_3)]_2Ba_3 + 10\,H_2O$.

Procente: H_2O 13.32; für wasserfreie Substanz Ba 35.09.

Gef. » » 13.23, 13.31; » 35.38, 35.38

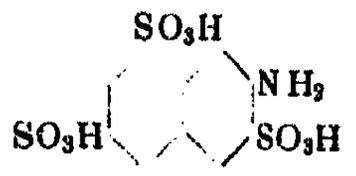
Beim Erhitzen auf dem Platinblech verglimmt das Salz plötzlich.

Aus diesem Salz lässt sich durch genaues Umsetzen mit Pottaschelösung das Kaliumsalz darstellen, das aus verdünntem Alkohol in prächtigen, orangerothen, glänzenden Nadeln erhalten werden kann. Es enthält 1 Mol. Wasser, doch lässt sich das Krystallwasser nicht ohne Zersetzung des Salzes austreiben. Erhitzt man nämlich das Salz auf höhere Temperatur (150°), so wird es mit einem Male weiss und löst man es nun in Wasser, so reagirt die Lösung stark sauer und enthält Schwefelsäure und 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure.

Ueberhaupt ist diese β-Naphtylsulfamindisulfosäure ein äusserst zersetzlicher Körper und zeigt ganz das Verhalten der Thionaphtam-

säure Piria's [1]) und der von Traube [2]) beschriebenen Sulfaminsäuren. Die Zersetzlichkeit ist besonders gross in saurer Lösung. Es genügt, die schwach angesäuerte Lösung des Kaliumsalzes gelinde zu erwärmen oder auch nur bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen zu lassen, um die Sulfogruppe aus der Amidogruppe wieder herauszunehmen. Ja sogar die neutrale Lösung des Kaliumsalzes entfärbt sich völlig, wenn man sie einige Zeit im Wasserbade erhitzt: sie enthält nunmehr Schwefelsäure und 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure, die als saures Kaliumsalz leicht abzuscheiden und zu charakterisiren ist. Schwach alkalische Lösungen können dagegen ohne Veränderung gekocht werden. In der Kälte hält sich die Säure übrigens auch bei Gegenwart von Mineralsäuren kurze Zeit, denn eine kalt angesäuerte Lösung schluckt anfangs keine salpetrige Säure.

2-Naphtylamin-3.6.8-trisulfosäure,



Bemerkenswerth ist das Verhalten der β-Naphtylsulfaminsäuredisulfosäure gegen rauchende Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Steigert man nämlich, nachdem in der Sulfirungsmasse die Sulfaminsäure fertig gebildet ist, die Temperatur auf 120—130°, so tritt trotz der Gegenwart des stark überschüssigen Schwefelsäureanhydrids eine Wanderung der Sulfogruppe aus der Amidogruppe in den Kern ein. Es erfolgt also ein ganz ähnlicher Vorgang, wie wir ihn bereits in unserer ersten Abhandlung [3]) beschrieben haben. Nach wenigen Stunden ist die Umlagerung beendigt, was man sowohl an der wieder eingetretenen Diazotirbarkeit, wie auch daran erkennt, dass eine kalt mit Alkali übersättigte Probe jetzt keine gelbe Farbe mehr zeigt.

Beim Aufarbeiten der Sulfirungsmasse in der üblichen Weise, Neutralisiren mit Kalk und nachherigem Umsetzen mit Pottaschelösung erhält man eine Kaliumsalzlösung, die nach dem Einengen und Ansäuern mit Salzsäure das saure Kaliumsalz einer β-Naphtylamintrisulfosäure auskrystallisiren lässt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird dieses Salz leicht rein erhalten. Es krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser (bei 160° entweichend).

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)(SO_3K)_2 + 1^1/_2 H_2O$.

Proc.: H_2O 5.55; in wasserfr. Subst. K 16.99; N 3.05.

Gef. » » 5.90, 5.86; » 16.30. 16.49; » 3.06, 3.14.

[1]) Ann. d. Chem. 78, 54. [2]) Diese Berichte 24, 360.

[3]) Diese Berichte 27, 1205.

Das Salz krystallisirt in schönen glänzenden, weissen Nadeln. Es ist mässig löslich: 100 Theile Wasser bei 20° lösen 2.5 Theile desselben; bei Siedehitze etwa drei Mal so viel. Verdünnte Lösungen zeigen eine intensive himmelblaue Fluorescenz. Die Diazoverbindung bildet hellgelbe, aussalzbare Nädelchen und giebt mit R-Salz einen leicht löslichen rothen Farbstoff.

Die Säure ist identisch mit der β-Naphtylamintrisulfosäure des erloschenen D. R.-P. 27378, entspricht also der durch Sulfiren von β-Naphtol erhältlichen 2-Naphtol-3.6.8-trisulfosäure [1]).

Wir haben aber zur Sicherheit noch ein Mal ihre Constitution bestimmt, indem wir in der üblichen Weise über die Hydrazintrisulfosäure die zu Grunde liegende Naphtalintrisulfosäure darstellten. Diese wurde durch ihr Trisulfochlorid charakterisirt, das durch den Schmelzpunkt 194° und alle sonstigen Eigenschaften leicht als Naphtalin-1.3.6-trisulfochlorid [2]) erkannt wurde.

Eine isomere Säure konnte aus dem Sulfirungsgemisch nicht gewonnen werden; die Umlagerung der Sulfaminsäure verläuft also ganz glatt und einheitlich, und zwar orientirt in diesem Falle die Amidogruppe in die 3-Stellung, wofür bis jetzt noch kein Beispiel bekannt war [3]).

Elberfeld, im Juli 1894.

---

407. P. Rehländer: Ueber einige Oxazoline und Thiazoline der Anissäurereihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. Juli.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Gabriel habe ich aus substituirten Anisamiden einige neue Oxazoline und aus dem Thioanisamid zwei Thiazoline bereitet. Die Darstellung und das Verhalten dieser Körper, welche sich wenig von den bisher bekannten derartigen Basen [4]) unterscheiden, sind im Folgenden kurz beschrieben.

I. Bromalkylirte Anisamide.

1 Molekül Bromalkylamin und 1 Molekül Anisylchlorid werden in einem Kölbchen mit 2 Molekülen 12 procentiger Natronlauge über-

---

[1]) D. R. P. 22038 (Farbwerke Höchst), Levinstein, diese Berichte 16, 462 und Limpach, diese Berichte 16, 726.

[2]) Armstrong, Wynne, Proc. of the Chem. soc. 1890, 125.

[3]) Julius, Chemikerzeitung 1894, 180.

[4]) Diese Berichte 24, 1117, 1122, 3213, 3219; 25, 2385, 3048; 26, 1077, 1321.

gossen und 10 Minuten durchgeschüttelt, während man durch Wasserkühlung dafür sorgt, dass die Temperatur nicht über 30° steigt. Nun verdünnt man mit Wasser und saugt das Reactionsproduct ab, verreibt es tüchtig mit verdünnter Natronlauge, wäscht mit Wasser aus und trocknet es über Schwefelsäure.

Die Ausbeuten lassen zu wünschen übrig, da einerseits bei der kurzen Dauer der Einwirkung und der niedrigen Temperatur keine vollständige Umsetzung des Säurechlorids erfolgt, andererseits das entstandene Amid schon bei dieser Temperatur durch das Natriumhydrat weiter verändert wird, so dass es nicht angezeigt scheint, die Reactionsdauer zu verlängern.

Die erhaltenen Amide zeigten folgende Eigenschaften:

1) β-Bromäthylanisamid, $CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH_2Br$, wurde aus 12 g β-Bromäthylaminbromhydrat, 10 g Anisylchlorid und 40 ccm Natronlauge erhalten. Das Rohproduct lieferte aus wasserfreiem, heissen Benzol oder aus Essigester krystallisirt, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 162°. Sie sind in kaltem Wasser unlöslich, in Essigester und Benzol wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_2NBr$.

Procente: C 46.5, H 4.7, Br 31.0.
Gef. » » 46.7, » 4.8, » 30.9.

2) γ-Brompropylanisamid, $CH_3OC_6H_4CONHCH_2CH_2CH_2Br$, entsteht aus 9 g γ-Brompropylaminbromhydrat, 7 g Anisylchlorid und 30 ccm Natronlauge, ist in Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn und Essigester schwerer, in kaltem Wasser nicht löslich und krystallisirt aus wasserfreiem Ligroïn in weissen Nadeln, die bei 77.5° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}O_2NBr$.

Procente: C 48.5, H 5.2, Br 29.4.
Gef. » » 48.2, » 5.5, » 29.5.

3) β-Brompropylanisamid, $CH_3OC_6H_4CONHCH_2CHBrCH_3$, wird aus 9 g β-Brompropylaminbromhydrat, 7 g Anisylchlorid und 30 ccm Natronlauge dargestellt. Das getrockuete Rohproduct löst man in heissem Benzol und fällt es mit Ligroïn aus. Die Löslichkeit ist dieselbe, wie bei den beiden vorher beschriebenen Amiden.

Beim Umkrystallisiren lagert es sich in der Wärme leicht durch die im Lösungsmittel gewöhnlich enthaltene, geringe Menge Wasser in ein Oxazolinsalz um; dieses letztere wird dann durch Auswaschen der ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem Wasser entfernt. Die mit Ligroïn ausgefällten, feinen Nadeln des reinen Amids schmelzen bei 85°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}O_2NBr$.

Procente: C 48.5, H 5.1.
Gef. » » 48.8, » 5.3.

II. Oxazoline und Pentoxazoline.

Von kaltem Wasser werden die Amide nicht gelöst; erwärmt man sie aber mit Wasser, so gehen sie bei 90° schnell in Lösung; auf Zusatz von Natronlauge fällt nunmehr die betreffende Oxazolinbase aus und kann mit Aether ausgeschüttelt werden. Dieses Verfahren liefert aber nur geringe Ausbeuten, weil die Oxazolinsalze in der Hitze unter Aufnahme von Wasser Amidoalkylanisate (s. u.) geben. Um diese weitere Reaction zu vermeiden, wurde Wasser möglichst ausgeschlossen und in folgender Weise verfahren:

Man löste ein Molekül Alkylanisamid in wenig absolutem warmen Alkohol und fügte 1 Molekül alkoholisches Kali hinzu; es schied sich Bromkalium aus. Man beendigte die Reaction durch einmaliges Aufkochen und verdunstete die abfiltrirte Flüssigkeit im Vacuumexsiccator, wobei die betreffende Base als Oel oder in Krystallen zurückblieb.

Diese Basen riechen beim Erwärmen ähnlich wie Chinolin; in Wasser sind sie wenig, in Ligroïn ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Halogenide sind in Wasser sehr leicht löslich und haben einen beissenden Geschmack; sie geben mit Pikrinsäure, Platinchlorid, Kaliumbichromat und Ferrocyankalium schwer lösliche, gefärbte Niederschläge.

μ-*p*-Methoxyphenyloxazolin, $CH_3OC_6H_4C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ N\end{matrix}C_2H_4$,

wurde aus 7 g Bromäthylanisamid und 10 ccm 2.7-normaler alkoholischer Kalilauge dargestellt. Das bräunliche, krystallinische Rohproduct schiesst aus heissem Ligroïn in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 63° an.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}O_2N$.

Procente: C 67.8, H 6.2.
Gef. » » 67.5, » 6.3.

Das in Wasser unlösliche Pikrat schmilzt bei 192°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_9$.

Procente: N 13.8.
Gef. » » 13.8.

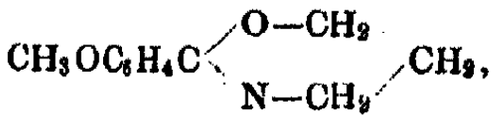
Das Goldsalz ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 164—166°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_2NAuCl_4$.

Procente: C 37.7.
Gef. » » 37.7.

Das Chlorhydrat der Base gab ferner mit Ferrocyankalium einen schwer löslichen, gelbgrünen Niederschlag und mit Kaliumbichromat ein sich bei 116° zersetzendes Salz.

2) μ-*p*-Methoxyphenylpentoxazolin,



aus 5 g γ-Brompropylanisamid und 7 ccm alkoholischer Kalilauge (2.7 normal), ist ein Oel, das man am besten durch das Bromhydrat reinigt. Letzteres giebt, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, Krystalle vom Schmelzpunkt 143°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}O_2N$, HBr.

Procente: C 48.5, H 5.1.

Gef. » » 48.6, » 5.3.

Das Pikrat $C_{11}H_{13}O_2N \cdot C_6H_3N_3O_7$ schmolz bei 131—133°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}N_4O_9$.

Procente: N 13.3.

Gef. » » 13.4.

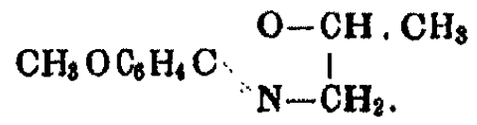
Das schwer lösliche Platindoppelsalz schmilzt unter Zersetzung bei 187—188°.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}O_2N)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 24.5.

Gef. » » 24.4.

3. β-Methyl-μ-*p*-methoxyphenyloxazolin,



Angewandte Mengen: 5 g β-Brompropylanisamid, 7 ccm 2,7 normaler alkoholischer Kalilauge. Die Base war ein Oel, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Sie wurde als Bromhydrat aus heissem, absoluten Alkohol, in Krystallen vom Schmelzpunkt 179° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}O_2N$, HBr.

Procente: C 48.5, H 5.1.

Gef. » » 48.4, » 5.2.

Das Pikrat schmolz bei 177°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}O_2N$, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Procente: N 13.3.

Gef. » » 13.3.

Das Platindoppelsalz hat den Schmelzpunkt 201°.

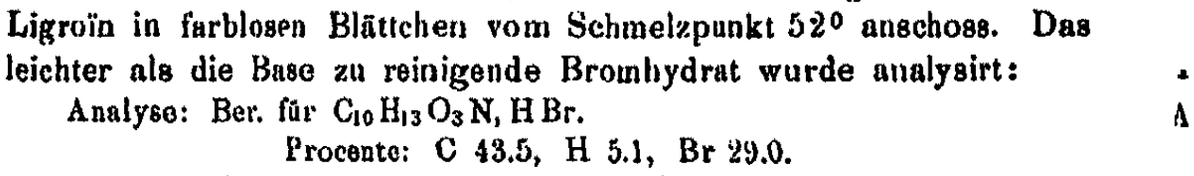
Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}O_2N)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 24.5.

Gef. » » 24.4.

III. Amidoalkylanisate.

Wie oben erwähnt, lösen sich die substituirten Anisamide in heissem Wasser unter Umlagerung zu Oxazolinbromhydraten auf. Durch weitere Einwirkung des heissen Wassers verwandeln sich diese Oxazolinsalze unter Wasseraufnahme in Amidoalkylanisate, z. B.:



$$CH_3OC_6H_4C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ N\end{matrix}C_2H_4 + H_2O = CH_3OC_6H_4CO.OC_2H_4NH_2.$$

Diese Basen bilden, gleich den Oxazolinen, wohl charakterisirte Salze, deren Geschmack im Gegensatz zu dem beissenden der Oxazolinsalze ein rein salziger ist; die Basen sind in Wasser mässig, leicht in Alkohol und Aether löslich; ihre Chlor- und Bromhydrate werden von Wasser sehr leicht, die Pikrate und Platindoppelsalze kaum gelöst; auch konnte ein schwer lösliches Bichromat erhalten werden, während die bisher dargestellten Amidoalkylbenzoate und Toluylate meist keine Fällung mit Kaliumbichromat gaben.

Zur Darstellung dieser Basen wurden 5 g reines Bromalkylanisamid mit je 50 ccm Wasser 3—4 mal auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand erstarrte im Exsiccator zu einer festen Salzmasse, die man aus absolutem Alkohol, wenn nöthig unter Zusatz von Aether, umkrystallisirte.

Aus der concentrirten, wässrigen Lösung dieses Salzes wurde durch Zusatz von Kaliumhydrat die Base abgeschieden.

1. β-Amidoäthylanisat, $CH_3O.C_6H_4COOC_2H_4.NH_2$.

Das Bromhydrat dieser Base lieferte, aus Alkohol umkrystallisirt, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 199—200°. Mit Kaliumhydrat liess sich eine feste Base frei machen, die mit Aether ausgeschüttelt, aus Ligroïn in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 52° anschoss. Das leichter als die Base zu reinigende Bromhydrat wurde analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}O_3N, HBr$.
Procente: C 43.5, H 5.1, Br 29.0.
Gef. » » 43.9, » 5.3, » 28.1, 28.5.

Das schwer lösliche Pikrat schmolz bei 173°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}O_3N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.
Procente: N 13.2.
Gef. » » 13.3.

Das schwer lösliche Chloroplatinat schmolz bei 217°.

2. γ-Amidopropylanisat, $CH_3OC_6H_4.COO(CH_2)_3NH_2$.

Das Bromhydrat dieser Base wurde aus Alkohol umkrystallisirt und schmolz bei 95—97°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}O_3N, HBr$.
Procente: C 45.5, H 5.5.
Gef. » » 45.6, » 5.5.

Das Pikrat der Base schmilzt bei 161—162°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}O_3N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Procente: N 12.8.

Gef. » » 12.8.

Das Platinsalz hat den Schmelzpunkt 205°.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{15}O_3N)_2, H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 23.5.

Gef. » » 23.8.

3. β-Amidopropylanisat, $CH_3O.C_6H_4COOCH_2.CH(CH_3).NH_2$.

Das Bromhydrat dieser Base liess sich nur schwierig aus absolutem Alkohol unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisiren; es schoss in kleinen Nadeln vom Schmp. 164—167° an.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}O_3N, HBr$.

Procente: C 45.5, H 5.5.

Gef. » » 45.6, » 5.6.

Das Pikrat ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 189°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}O_3N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Procente: N 12.8.

Gef. » » 12.7.

Das Chloroplatinat schmolz unter Zersetzung bei 213°.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{15}NO_3)_2, H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 23.5.

Gef. » » 23.2.

IV. Thioanisamid und Derivate.

Das zur Darstellung des Thioanisamids erforderliche Anisnitril bereitete ich durch Destillation von Anissäure mit Rhodanblei.

20 g Anissäure wurden mit 45 g Rhodanblei im Mörser gut verrieben und in einer tubulirten Retorte mit Thermometer über freier Flamme erhitzt. Die Masse schwärzt sich und kommt unter Ausstossung brennbarer Dämpfe allmählich in Fluss. Man lässt den Inhalt ungefähr 15 Minuten unter Rückfluss sieden, treibt ihn dann über und erhält als Fraction zwischen 245—255° ein schwach gelbliches, unangenehm süsslich riechendes Oel, das in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Mit verdünntem Alkali gekocht und mit Aether ausgezogen, giebt dieses Oel Anisnitril in einer Ausbeute von etwa 40 pCt. der Theorie.

Zur Bereitung von

Thioanisamid, $CH_3O.C_6H_4CSNH_2$

werden 10 g Anisnitril im Rohr mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak und 30 ccm absolutem Alkohol übergossen, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff abgesüttigt und im zugeschmolzenen Rohr dreiviertel

Stunden auf 100° erhitzt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt eine gelbliche Masse, die aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, das Thioanisamid in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 148—149° liefert.

Analyse: Ber. für C_8H_9NOS.

Procente: C 57.6, H 5.5.

Gef. » » 57.6, » 5.5.

μ-*p*-Methoxyphenylthiazolin, $CH_3OC_6H_4C\begin{matrix}S\\ \diagup\\ N\end{matrix}\diagdown C_3H_4$.

5 g Thioanisamid werden mit 50 g trocknem Aethylenbromid in einem Kolben mit Luftkühlrohr erhitzt. Es entsteht vorübergehend eine klare Lösung, die sich bald durch Ausscheidung von Krystallen trübt; bei höherer Temperatur wird sie wieder klar und beginnt beim Sieden Bromwasserstoff auszustossen. Wenn nach einer halben bis dreiviertel Stunde die gleichmässige Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat, lässt man erkalten und zieht das hierbei sich ausscheidende Bromhydrat der neuen Base mit heissem Wasser aus. Aus der wässrigen, vom Aethylenbromid befreiten Schicht fällt man mit Alkali die Base, nimmt sie in Aether auf und krystallisirt aus Ligroïn um. Sie liefert wohl ausgebildete, messbare Krystalle von gelblicher Farbe, die bei 54½° C. schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}ONS$.

Procente: C 61.9, H 5.7.

Gef. » » 61.8, » 5.9.

Die Base ist in Wasser schwer, in Ligroïn besser, in Alkohol und Aether leicht löslich; sie besitzt den charakteristischen Thiazolingeruch und ist mit Wasserdämpfen schwer und nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Das Pikrat der Base schmilzt bei 187°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_8N_4S$.

Procente: N 13.5.

Gef. » » 13.5.

Das Chloroplatinat schmolz unter Zersetzung von 213°.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{11}ONS)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 24.4.

Gef. » » 24.2.

μ-*p*-Methoxyphenylpenthiazolin, $CH_3OC_6H_4C\begin{matrix}S\\ \diagdown\\ N\end{matrix}\diagup C_3H_6$,

wurde analog dem vorangehenden Thiazolin bereitet; es empfahl sich jedoch, diese Base durch Umkrystallisiren ihres Halogenhydrats zu reinigen, da sie selbst durch Krystallisation nur schwer von den Nebenproducten befreit werden konnte. Man erhitzte 2 g Thioanisamid

mit 10 g Trimethylenchlorobromid so lange zum Sieden, als die gleichmässige Bromwasserstoffentwicklung dauerte. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle des ausgeschiedenen Halogenhydrates abgesaugt, mit Aether gewaschen und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Dieses Salz schmolz bei 197—198°; die daraus frei gemachte Base wurde in Aether aufgenommen und aus heissem Ligroïn in gut ausgebildeten, wasserklaren Krystallen vom Schmelzpunkt 46° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}ONS$.
Procente: C 63.8, H 6.3.
Gef. » » 63.5, » 6.4.

Im Verhalten stellt sich die Base dem Methoxyphenylthiazolin an die Seite; ihr schwer lösliches Pikrat schmolz bei 107—108°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}ONS, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.
Procente: N 12.8.
Gef. » » 13.0.

Das schwer lösliche Chloroplatinat schmilzt bei 204° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}ONS)_2H_2PtCl_6$.
Procente: Pt 23.6.
Gef. » » 23.8.

---

408. Guido Banse: Ueber einige Abkömmlinge des *p*-Cyantoluols.

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. Juli.)

Während das von Niementowski[1]) beschriebene *o*-Nitro-*p*-tolunitril ($CN:NO_2:CH_3 = 1:2:4$) aus *o*-Nitro-*p*-toluidin nach der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen worden ist, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel einige Substitutionsproducte direct aus dem *p*-Tolunitril selber hergestellt. Die erhaltenen Körper sind im Folgenden kurz beschrieben.

I. p-Tolunitril und Salpetersäure.

m-Nitro-*p*-tolunitril,
$C_6H_3(CN)(NO_2)(CH_3) = 1:3:4$).

2 g *p*-Tolunitril werden in 10 ccm entrötheter rauchender Salpetersäure unter Abkühlung gelöst und die erhaltene Lösung in kaltes Wasser gegossen. Es fallen gelbliche Flocken aus, die man durch

[1]) Diese Berichte 21, 1535.

Umkrystallisiren aus wenig 96procentigem Alkohol in schönen, gelblichweissen Nadeln vom Schmp. 107° erhält. Sie sind leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, schwerer in Alkohol und Wasser.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_2$.

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.45.

Die Stellung (3) der Nitrogruppe ergiebt sich aus der Beobachtung, dass das Nitronitril durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei 100° zu der bei 189° schmelzenden *m*-Nitro-*p*-toluylsäure ($CO_2H : NO_2 : CH_3 = 1 : 3 : 4$) von Noad[1]) verseift wird.

Die isomere Nitrosäure, $CO_2H : NO_2 : CH_3 (= 1 : 2 : 4)$, ist von Niementowski[2]) aus dem *o*-Nitro-*p*-toluidin nach dem Sandmeyer'schen Verfahren etc. erhalten worden; sie schmilzt bei 101°.

II. Nitrirung des ω-Chlor-p-tolunitrils.

(= *p*-Cyanbenzylchlorids).

Werden 2 g *p*-Cyanbenzylchlorid[3]) in 15 ccm rauchender entrötheter Salpetersäure unter Abkühlen gelöst und die Lösung nach zwei Tagen in kaltes Wasser eingegossen, so scheidet sich der Nitrokörper als bald erstarrende Emulsion ab.

Schneller und mit besserer Ausbeute erhält man ihn auf folgende Weise. Es werden 5 g *p*-Cyanbenzylchlorid in 40 ccm concentrirter Schwefelsäure allmählich gelöst und zu dieser, in einer Kältemischung stehenden Lösung nach und nach die berechnete Menge (3.5 g) Kaliumnitrat, das ebenfalls in concentrirter Schwefelsäure gelöst und abgekühlt ist, hinzugegeben. Sobald eine Probe der rothbraun gewordenen Mischung auf Wasserzusatz sofort erstarrt, giesst man das Ganze in Eiswasser, wobei sich das Nitroproduct (4.5 g) als gelblich-weisse feste Masse ausscheidet, die aus Alkohol in schön ausgebildeten, fast farblosen Prismen von Schmp. 84° anschiesst.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2O_2Cl$.

Procente: C 48.86, H 2.54, N 14.25, Cl 18.06.

Gef. » » 48.67, 48.81, » 2.77, 2.73, » 14.0, » 17.96.

Die Verbindung ist also ein Mononitroproduct und zwar besitzt sie, wie aus dem Folgenden ersichtlich, die Constitution:

ω-Chlor-*m*-nitro-*p*-tolunitril,

$C_6H_3(CN)(NO_2)(CH_2Cl)$ (= 1 : 3 : 4).

Die Stellung (3) der Nitrogruppe wurde folgendermaassen bestimmt: In ein erwärmtes Gemisch von 10 ccm rauchender Salzsäure und ca. 5 g granulirtem Zinn trug man allmählich 2 g Nitrokörper

[1]) Ann. d. Chem. 63, 297; vergl. auch Fittig und Ramsay, Ann. d. Chem. 168, 251. [2]) Diese Berichte 21, 1535.

[3]) Mellinghoff, diese Berichte 22, 3203.

ein und brachte ihn durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung. Die vom Zinn abgegossene Lösung wurde stark verdünnt, mit Alkali bis zur Wiederauflösung des Zinnoxyduls versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers resultirte eine chlorfreie Substanz von intensiv süssem Geschmack. Sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwerer löslich, krystallisirt aus letzterem in fast farblosen, rhombischen Prismen vom Schmp. 81—82° und besteht aus

m-Amido-*p*-tolunitril,

$C_6H_3(CN)(NH_2)(CH_3)(= 1:3:4)$.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2$.

Procente: C 72.73, H 6.06.

Gef. » » 72.82, » 6.20.

Dieses Amidonitril liefert nämlich, wenn man es durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° verseift, das Chlorhydrat (lange Nadeln) der bei 165° schmelzenden Amido-*p*-toluylsäure, $C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(CH_3)(= 1:3:4)$,

Analyse: Ber. für $C_8H_9NO_2$,

Procente: C 63.56, H 5.96,

Gef. » » 63.55, » 6.07,

welche von Ahrens[1]) durch Reduction der *m*-Nitro-*p*-toluylsäure, $C_6H_3(CO_2H)(NO_2)(CH_3)(= 1:3:4)$, dargestellt worden ist.

Demnach besitzen das oben beschriebene ω-Chlornitrotolunitril und das aus ihm erhaltene Amidotolunitril die bereits oben aufgeführte Constitution, und enthalten die im Folgenden beschriebenen Derivate die Nitrogruppe in Metastellung zur Cyangruppe.

ω-Chlor-*m*-nitro-*p*-toluylsäureamid,

$C_6H_3(CONH_2)(NO_2)(CH_2Cl)(= 1:3:4)$.

Die Darstellung dieser Nitroverbindung gelingt aus dem oben erwähnten Nitril, ohne dass es nöthig wäre, dasselbe zu isoliren; es genügt, die nach der oben gegebenen Vorschrift gewonnene schwefelsaure Lösung des Nitrils 24 Stunden lang stehen zu lassen. Darauf giesst man sie in Eiswasser und neutralisirt mit Ammoniak, worauf sich ein gelblich-weisser Niederschlag abscheidet, der in Aether und Holzgeist leicht, in Chloroform und Benzol etwas schwerer löslich ist. Er krystallisirt aus Chloroform in schönen, weissen, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 125°.

Analyse: Ber. für $C_8H_7ClN_2O_3$.

Procente:	C 44.75,		H 3.26.		N 13.05,	Cl 16.5.	
Gef.	»	» 45.06, 44.98,	»	3.68, 3.50,	» 12.80,	»	16.31.

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1869, 114.

Das Säureamid und ebenso das Nitril geben, mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei 100° verseift, die zugehörige

ω-Chlor-*m*-nitro-*p*-toluylsäure,

$C_6H_3(CO_2H)(NO_2)(CH_2Cl)$ (= 1 : 3 : 4),

welche sich jedoch bequemer direct aus dem *p*-Cyanbenzylchlorid in einer Operation bereiten lässt. Zu dem Ende erwärmt man *p*-Cyanbenzylchlorid mit entrötheter, rauchender Salpetersäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade; beim Eingiessen der Lösung in Wasser fällt ein gelblich-weisser Niederschlag, der in Ammoniak, Alkohol, Aether und Methylalkohol leicht löslich ist. Aus Chloroform umkrystallisirt, zeigt er den Schmp. 140—141°.

Analyse: Ber. für $C_8H_6NO_4Cl$.

Procente: C 44.54, H 2.78, N 6.49, Cl 16.47.

Gef. » » 64.62, » 3.20, » 6.69, » 16.52.

Das Baryumsalz der ω-Chlor-*m*-nitro-*p*-toluylsäure krystallisirt in gelblich-weissen Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_8H_5ClNO_4Ba$.

Procente: Ba 24.20.

Gef. » » 24.06.

Das Silbersalz, durch Zufügen von Silbernitrat, färbt sich allmählich am Licht dunkel. Es beginnt bei 157° unter Sinterung sich zu zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_5ClNO_4Ag$.

Procente: Ag 33.48.

Gef. » » 33.61.

Erhitzt man 1 Mol. der Säure mit 4 Molekülen Anilin in einem Kölbchen im Wasserbade, so entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche sich bald unter Abscheidung von salzsaurem Anilin verdickt. Nach dreiviertelstündigem Erhitzen wird der Kolbeninhalt mit verdünnter Salzsäure aufgekocht und filtrirt, worauf beim Erkalten ein gelblicher krystallinischer Körper ausfällt. Er wurde abgesaugt und alsdann, ohne ihn auszuwaschen, durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, sechseckigen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 209° erhalten. Beim Schmelzen zerfällt er unter Schwarzfärbung. Es liegt ein Chlorhydrat vor:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4 . HCl$.

Procente: HCl 11.83.

Gef. » » 11.79.

Aus dem Salze wird die freie Anilidosäure durch wiederholtes Aufkochen mit Wasser erhalten und aus Benzol umkrystallisirt. Sie besteht aus kleinen, roth-orange gefärbten Prismen oder Blättchen, die bei 160° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen und in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform leicht, in Benzol etwas schwerer und in Ligroïn und Wasser unlöslich sind.

Die Base ist nach ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise

ω-Anilido-*m*-nitro-*p*-toluylsäure,

$CH_3(C_6O_2H)(NO_2)(CH_2NHC_6H_5)$ (= 1 : 3 : 4).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$.

Procente: C 61.76, H 4.42, N 10.29.

Gef. » » 61.53, » 4.63, » 10.28.

III. Abkömmlinge des ω-Chlor-m-nitro-p-tolunitrils.

1. Umsetzung mit Phenylhydrazin.

Zu einer Lösung von 3 g Chlornitrotolunitril in Aether fügt man 5 g Phenylhydrazin hinzu, worauf sich sehr bald aus der rothgelb gefärbten Lösung glänzende Blättchen von salzsaurem Phenylhydrazin abscheiden. Man lässt den Aether langsam verdunsten und löst den Rückstand in heissem Alkohol, der das salzsaure Phenylhydrazin in Lösung hält, während eine neue Base in schönen, glänzenden, dunkelrothen Nadeln beim Erkalten sich ausscheidet. Der Körper schmilzt bei 207° und ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Durch die Analyse erwies er sich nach der Formel $C_{14}H_{12}N_4O_2$ zusammengesetzt, ist also:

ω-Phenylhydrazido-*m*-nitro-*p*-tolunitril,

$(C_6H_3(NO_2)(CN)(CH_2N_2H_2C_2H_5)$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_2$.

Procente: C 62.69, H 4.48, N 20.89.

Gef. » » 62.51, » 4.71, » 20.73.

2. Umsetzung mit Phtalimidkalium.

Es werden 2 g ω-Chlor-*m*-nitro-*p*-tolunitril und etwas mehr als die berechnete Menge Phtalimidkalium innig zusammengerieben und das Gemisch im Schwefelsäurebade auf 120—130° erhitzt. Der anfangs dünne Brei erstarrt wieder im Verlauf von ¾ Stunden.

Man lässt nun erkalten, befreit das Reactionsproduct durch Kochen mit Wasser von Chlorkalium und mit wenig Alkohol von harzigen Beimengungen und krystallisirt schliesslich den Rückstand aus heissem Eisessig um, wobei verfilzte, gelblich-weisse lange Nadeln vom Schmelzpunkt 194° erhalten werden.

Operirt man mit grösseren Mengen, so findet leicht schon beim Erhitzen des Gemisches auf 130° eine heftige Reaction unter Entwicklung von dicken, gelben Dämpfen statt, und erhält man ein dunkles unbrauchbares Product. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes empfiehlt es sich, ebenso wie dies C. Wolff[1]) in einem ähnlichen Falle

[1]) Diese Berichte 25, 3031.

gethan hat, scharf getrocknetes, fein gepulvertes Kochsalz dem Gemisch der beiden Substanzen zuzusetzen. Folgendes Mengenverhältniss erwies sich als zweckmässig: 10 g Chlornitrotolunitril, 10.5 g Phtalimidkalium und 60 g Kochsalz.

Auf diese Weise erhielt ich aus 10 g Nitrochlorid leicht 6 g reines Product; dasselbe besteht aus dem erwarteten

ω-Phtalimido-*m*-nitro-*p*-tolunitril
(= Nitrocyanbenzylphtalimid)
$C_6H_3(CN)(NO_2)(CH_2N:C_8H_4O_2)$(= 1 : 3 : 4).

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9N_3O_4$.
Procente: C 62.54, H 2.93, N 13.68.
Gef. » » 62.27, » 3.02, » 13.62.

Zur Abspaltung des Phtalylrestes und Verseifung der Cyangruppe wurden 3 g Nitrocyanbenzylphtalimid mit einem Gemisch von 24 ccm rauchender Salzsäure und 12 ccm Eisessig im Einschlussrohr drei Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Das Rohr zeigte keinen Druck und enthielt eine gelbbraune, klare Lösung, aus der sich beim Erkalten die Phtalsäure in fein vertheilten, gelblichen Krystallen abschied. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Entfernung etwa noch vorhandener Phtalsäure mit einer geringen Menge kalten Wassers verrieben, filtrirt und das eingeengte Fitrat allmählich mit kleinen Mengen festen Natriumacetats versetzt, worauf die

m-Nitro-*p*-benzylamincarbonsäure,
$C_6H_3(CO_2H)(NO_2)(CH_2NH_2)$ (= 1 : 3 : 4),

als gelblich-weisser Niederschlag ausfiel. Die Amidosäure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, krystallisirt aber aus kochendem Wasser in gelblich-weissen, perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 243° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_4$.
Procente: C 48.98, H 4.08, N 14.28.
Gef. » » 48.83, » 4.17, » 14.21.

Das salzsaure Salz der Säure scheidet sich beim Erkalten ihrer stark salzsauren Lösung in schönen, gelblich-weissen Nadeln ab, die bei 249—250° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen und sich in kaltem Wasser leicht lösen.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_4HCl$.
Procente: HCl 15.70.
Gef. » » 15.63.

3. Umsetzung mit Natriumacetat.

Um zu dem Cyannitrobenzylalkohol zu gelangen, versuchte ich zunächst, das zugehörige Chlorid, das ist Chlornitrotolunitril, ähnlich wie dies bei der Darstellung von *p*-Cyanbenzylalkohol geschehen war,

durch Erhitzen mit Pottasche und Wasser in den entsprechenden Alkohol überzuführen. Hierbei trat jedoch sehr starke Verharzung ein. Wohl aber gelang die Darstellung des gewünschten Alkohols in der Weise, dass man das Chlorid zunächst in das Acetat umwandelte und letzteres verseifte. Zu dem Ende wurde ω-Chlor-*m*-nitro-*p*-tolunitril mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung so lange gekocht, als sich noch Chlornatrium abschied, dann wurde filtrirt; das Filtrat erstarrte bald zu einem Brei von kleinen, gelblichen Nadeln, die, mehrmals aus Benzol umkrystallisirt, bei 133° schmolzen und in Methylalkohol und Chloroform leicht, etwas schwerer in Alkohol und Benzol und wenig in Aether löslich waren.

Die Analyse stimmte auf

Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylacetat,
$C_6H_3(CN)(NO_2)(CH_2OC_2H_3O)$ (= 1 : 3 : 4).

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4$.

Procente:	C 54.54,	H 3.64,	N 12.73.
Gef. »	» 54.46,	» 4.00,	» 12.93.

Zur Abspaltung des Acetyls werden 2 g des Esters in kochendem Wasser (circa 1 L) gelöst und mit der zur Verseifung erforderlichen Menge (9 ccm) Normalkalilauge versetzt und aufgekocht. Die neutrale Flüssigkeit engt man auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen, worauf das Filtrat beim Erkalten zu einem Brei von gelblichweissen, baumartig verwachsenen Nadeln erstarrt; sie schmelzen, aus wenig Wasser umkrystallisirt, bei 139° und sind in Aether, Chloroform, Aceton leicht, in Alkohol, Benzol und Wasser etwas schwerer löslich, und bestehen der Analyse zufolge aus

Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylalkohol
= ω-Oxy-*m*-nitro-*p*-tolunitril,
$C_6H_3(CN)(NO_2)(CH_2OH)$ (= 1 : 3 : 4).

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_3$.

Procente:	C 53.93,	H 3.37,	N 15.73.
Gef. »	» 53.81,	» 3.52,	» 15.59.

Die Reduction des Cyannitrobenzylacetats wurde mittels Zinn und Salzsäure und zwar in derselben Weise ausgeführt, wie es oben bei der Reduction des Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylchlorids (= ω-Chlornitrotolunitrils) angegeben ist. Die mit Alkali stark übersättigte Lösung gab an Aether die neue Amidoverbindung ab, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als gelbgrünliche Masse zurückblieb und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 102—103° lieferte.

Der Amidokörper besitzt fast denselben intensiv süssen Geschmack, wie das oben beschriebene Amidocyantoluol und ist leicht

löslich in Aether, Alkohol, Essigäther und Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Wasser.

Wie die angestellte Analyse ergab, ist bei der Reduction des Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylacetats gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten worden, also

Cyan-*m*-amido-*p*-benzylalkohol
= ω-Oxy-*m*-amido-*p*-tolunitril,
$C_6H_3(CN)(NH_2)(CH_2OH)$ (1 : 3 : 4),

entstanden.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O$.
Procente: C 64.86, H 5.40, N 18.92.
Gef. » » 64.77, » 5.63, » 18.91.

IV. p-Cyanbenzylalkohol und Salpetersäure.

2 g *p*-Cyanbenzylalkohol wurden in 10 ccm entrötheter, stark gekühlter, rauchender Salpetersäure langsam eingetragen. Man goss die entstandene Lösung sofort auf zerkleinertes Eis. Es schied sich hierbei eine weisse Verbindung ab, die im Gegensatz zu dem angewandten *p*-Cyanbenzylalkohol schwer löslich in Wasser war. Sie wurde aus wenig Alkohol in schönen, glänzenden, baumartig verwachsenen Nadeln vom Schmp. 138° erhalten.

Dieser Körper (A) riecht in erwärmter, wässriger Lösung angenehm aromatisch und ist leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Wasser, unlöslich in Chloroform und Benzol; er zeigt ferner die Eigenschaft, beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt explosionsartig durch die ganze Masse zu verpuffen. Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_3$.
Procente: C 53.93, H 3.37, N 15.73.
Gef. » » 53.64, » 3.42, » 15.81.

Der Körper (A) stimmt also mit dem oben beschriebenen Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylalkohol (Schmp. 139°) in der Zusammensetzung völlig und im Schmelzpunkt annähernd überein, doch sind beide Substanzen im sonstigen Verhalten total von einander verschieden. Besonders tritt diese Verschiedenheit in dem Verhalten des durch Salpetersäure aus dem *p*-Cyanbenzylalkohol erhaltenen Körpers (A) gegen Alkalien oder Säuren hervor. Denn während der Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylalkohol diesen Reagenzien gegenüber relativ beständig ist, wird das Isomere (A) unter den gleichen Bedingungen in eine stickstofffreie Verbindung verwandelt, indem die Cyangruppe verseift und die Nitrogruppe abgespalten wird (s. weiter unten). Letzterer Umstand liess zunächst vermuthen, dass sich die Nitrogruppe nicht am Kern, sondern in der Seitenkette befände, dass also ein Salpetersäureester des *p*-Cyanbenzylalkohols von der Formel $CN.C_6H_4.CH_2ONO_2$ vorläge.

Die unten beschriebenen Versuche ergaben aber, dass diese Annahme nicht zutrifft, dass der fragliche Körper vielmehr ein Nitroproduct darstellt. Er kann also, da er aus *p*-Cyanbenzylalkohol entstanden, aber vom Cyan-*m*-nitro-*p*-benzylalkohol verschieden ist, nur

Cyan-*o*-nitro-*p*-benzylalkohol = *ω*-Oxy-*o*-nitro-*p*-tolunitril $C_6H_3(CN)(NO_2)(CH_2OH)$ (= 1 : 2 : 4)

sein.

Verhalten des Cyan-*o*-Nitro-*p*-benzylalkohols gegen Kalilauge.

Wie schon oben angegeben, wird aus dem Cyan-*o*-nitro-*p*-benzylalkohol durch Behandeln mit Kalilauge die Nitrogruppe eliminirt. Da nun angenommen wurde, dass die Abspaltung von NO_2 sich vor der Verseifung der Cyangruppe vollziehen würde, so löste man 7 g Cyan-*o*-nitro-*p*-benzylalkohol in kochendem Wasser und setzte zu der heissen Lösung die lediglich für 1 Molekül berechnete Menge (39.3 ccm) Normalkali, um zu einem Dioxytolunitril zu gelangen. Die nunmehr neutral reagirende Lösung engte man auf dem Wasserbade bis zur Hälfte ein, worauf sich beim Erkalten schöne, farblose Krystallnadeln ausschieden, die abfiltrirt und aus wenig Wasser umkrystallisirt wurden. Durch stärkeres Einengen des Filtrats kann man noch eine weitere Menge des Körpers erhalten. Derselbe schmilzt bei 169° und ist schwer löslich in Alkohol, Aceton, Wasser, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol.

Analyse: Ber. für $C_8H_7NO_2$.

Procente: C 64.43, H 4.7, N 9.39.

Gef. » » 64.19, » 4.85, » 9.43.

Die Entstehung einer Verbindung $C_8H_7NO_2$ aus dem angewandten Nitroproduct, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_8H_8N_2O_3 + KOH = C_8H_7NO_2 + KNO_2.$$

In der That konnte in der angesäuerten, wässrigen Lösung salpetrige Säure durch Jodkaliumstärke nachgewiesen werden. Die bei 169° schmelzende Verbindung ist also

ω, *o*-Dioxy-*p*-tolunitril = Cyan-*o*-oxy-*p*-benzylalkohol $C_6H_3(CN)(OH)(CH_2OH)$(= 1 : 2 : 4).

V. ω-Brom-p-tolunitril = p-Cyanbenzylbromid, $CN.C_6H_4.CH_2Br$(1).

Lässt man in *p*-Cyantoluol, welches auf 200° erhitzt wird, langsam 1 Mol. Brom tropfen, so entweicht sofort reichlich Bromwasserstoff. Das Reactionsproduct erstarrt zu einem Krystallkuchen, wird nach dem Erkalten auf Thon von der Mutterlauge befreit und aus Alkohol in schönen, rhombischen Prismen vom Schmp. 115—116° erhalten. Der

Körper greift noch weit heftiger als das *p*-Cyanbenzylchlorid die Schleimhäute an. Er ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Holzgeist, Alkohol, Aceton und wenig löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für C_8H_6NBr.

Procente: C 40.81.

Gef. » » 40.79.

Das Brom befindet sich in der Seitenkette, da der Körper durch alkoholische Cyankaliumlösung in das bereits von Mellinghoff[1]) dargestellte *p*-Cyanbenzylcyanid vom Schmp. 100° übergeht.

Zur Nitrirung wurde das *p*-Cyanbenzylbromid in Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Salpeter unter Kühlung versetzt. Man giesst die Lösung auf Eisstücken, wobei Nitro-*p*-Cyanbenzylbromid als gelblicher Niederschlag ausfällt. Letzterer schiesst aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 106—107° an, die leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, schwer in Methylalkohol, Alkohol und Wasser, wenig löslich in Aether sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2O_2Br$.

Procente: Br 33.19, N 11.62.

Gef. » » 33.05, » 11.60.

Die Nitrogruppe dürfte, da der Körper analog dem oben beschriebenen ω-Chlor-*m*-nitro-*p*-tolunitril entstanden ist, sich ebenfalls in *m*-Stellung zum Cyan befinden.

VI. ω-Oxy-p-tolunitril = p-Cyanbenzylalkohol,

$CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$.

Söderbaum und Widman[2]) haben durch Erhitzen von *o*-Nitrobenzylchlorid mit Pottasche und Wasser den *o*-Nitrobenzylalkohol erhalten. In analoger Weise verfuhr ich zur Darstellung des *p*-Cyanbenzylalkohols. Es wurden 5 g *p*-Cyanbenzylchlorid mit 4 g Kaliumcarbonat und 75 ccm Wasser vier Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Im Verlaufe dieser Zeit war eine klare Lösung entstanden. Sie wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Die trockne Masse kocht man mit absolutem Alkohol aus, verdunstet das alkoholische Filtrat und zieht den Rückstand wiederholt mit siedendem Essigäther aus. Beim Erkalten der Auszüge scheidet sich der *p*-Cyanbenzylalkohol (etwa 3 g) in farblosen Blättchen oder Prismen vom Schmp. 133—134° ab.

Der neue Alkohol riecht beim Erwärmen angenehm aromatisch und ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroïn.

[1]) Diese Berichte 22, 3207. [2]) Diese Berichte 25, 3290.

Ber. für C_8H_7NO.

Procente: C 72.18, H 5.25, N 10.52.
Gef. » » 71.99, » 5.84, » 10.47.

Der zugehörige Benzoësäureester (*p*-Cyanbenzylbenzoat) $CN.C_6H_4.CH_2O.C_6H_5O$ schied sich als feste Masse aus, als man eine alkalische wässrige Lösung des Cyanalkohols mit Benzoylchlorid schüttelte. Der Ester ist leicht löslich in Aether und Chloroform, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 123°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO_2$.

Procente: N 5.90.
Gef. » » 5.82.

Der Essigsäureester des *p*-Cyanbenzylalkohols (*p*-Cyanbenzylacetat $CN.C_6H_4.CH_2O.COCH_3$) bildet farblose Blättchen vom Schmp. 71—72°, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, etwas schwerer in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser; man erhält diese Verbindung, wenn *p*-Cyanbenzylalkohol mehrere Stunden lang mit einer alkoholischen Natriumacetatlösung gekocht wird:

Analyse. Ber. für $C_{10}H_9NO_2$.

Procente: N 8.00.
Gef. » » 7.91.

Durch Verseifen mit 33 procentiger Schwefelsäure bei 100° geht der *p*-Cyanbenzylalkohol in die bei 181° schmelzende *p*-Oxymethylbenzoësäure[1]) über.

Aus Letzterer erhielt ich bei der Nitrirung eine

Dinitro-*p*-oxymethylbenzoësäure

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_7$.

Procente C 39.7, H 2.5, N 11.6.
Gef. » » 39.6, » 2.9, » 11.1. 11.6.

welche aus kochendem Wasser in gelblichen Nadeln vom Schmp. 119—120° anschoss.

[1]) Ann. d. Chem. 162, 342; 231, 373.

409. M. Lehmann: Ueber einige geschwefelte Abkömmlinge des Propylamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. Juli.)

Im Anschluss an die Arbeiten S. Gabriel's über geschwefelte Derivate des Aethylamins [1]) hat Verfasser die entsprechenden Körper der Propylreihe untersucht. Es stellten sich dabei nur geringe Abweichungen im Verhalten der einzelnen Repräsentanten der beiden homologen Reihen heraus.

I. Oxydation des Propylmercaptophtalimids.

Zur Darstellung des entsprechenden Disulfids versetzte man eine alkoholische Lösung des Propylmercaptophtalimids [2]) $HS\,CH_2CH_2CH_2.N:C_8H_4O_2$ in der Hitze unter Umrühren mit pulverisirtem Jod so lange, bis die Braunfärbung nicht mehr verschwand. Dann wurde nach Entfärbung des überschüssigen Jods durch Zusatz von Natriumhyposulfit die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich ein Oel abschied, welches nach kurzem Stehen in der Kälte erstarrte und aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 90—91° krystallisirte.

Es erwies sich als

Diphtalimidopropyldisulfid, $\begin{matrix} C_8H_4O_2N(CH_2)_3S \\ C_8H_4O_2N(CH_2)_3S \end{matrix}$.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2S_2O_4$.

Procente:	C 60.00,	H 4.54,	N 6.36,	S 14.55.
Gef. »	» 59.85,	» 4.66,	» 6.57,	» 14.78.

Aus dem Disulfid erhält man durch dreistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf ca. 180° neben Phtalsäure salzsaures Dipropylamidodisulfid, $[NH_2.C_3H_6.S]_2\,2\,HCl$, welches schon von S. Gabriel und W. E. Lauer [3]) aus der Dipropyldisulfid-γ-diphtalaminsäure dargestellt worden ist. Das Salz wurde mit verdünntem Natriumhydrat und Benzoylchlorid tüchtig umgeschüttelt. Die dabei entstandene, zuerst zähe, dann aber erhärtende Masse schoss aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 122° an und bestand aus

Dibenzamidopropyldisulfid,

$C_6H_5CONH.(CH_2)_3S.S(CH_2)_3.NHCOC_6H_5$.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2S_2$.

Procente:	C 61.85,	H 6.19,	S 16.49.	
Gef. »	» 61,55, 61.84,	» 6.27, 6.36,	» 16,61.	

[1]) Diese Berichte 22, 1137; 23, 87; 24, 1110, 1122, 3098.

[2]) Diese Berichte 23, 87. [3]) Diese Berichte 23, 90.

Da nach S. Gabriel und V. Coblentz [1]) die entsprechende Aethylverbindung, das Dibenzamidoäthyldisulfid bei der Behandlung mit Fünffachchlorphosphor Phenylthiazolin $\begin{matrix}CH_2 . S\\ \cdot\\ CH_2 . N\end{matrix}$ C . C_6H_5 liefert und auch andere Säurederivate des Diamidoäthylsulfids ein ähnliches Verhalten zeigen, habe ich ähnliche Versuche mit der vorliegenden Propylverbindung angestellt in der Erwartung, zum Phenylpenthiazolin zu gelangen. Ich erhitzte daher eine Mischung von Dibenzamidopropyldisulfid mit Phosphorpentachlorid im Molecularverhältniss 1 : 2 eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbad, wobei sie sich unter Aufschäumen verflüssigte. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde in trocknem Chloroform gelöst, von dem noch unangegriffenen Phosphorpentachlorid getrennt und nun mit trocknem Benzol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die nach mehrstündigem Verweilen im Exsiccator abfiltrirten Krystalle wurden in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt; dabei schied sich ein gelbliches Oel ab, welches mit Aether ausgeschüttelt und mit Wasserdampf übergetrieben wurde: es erwies sich sowohl durch seinen Schmp. (44°) als auch durch den seines Platinats (185°) als das erwartete, bereits von G. Pinkus [2]) durch Erhitzen von Trimethylenchlorobromid mit Thiobenzamid dargestellte μ-Phenylpenthiazolin, $CH_2\begin{matrix}CH_2 . S\\ \diagup\\ \diagdown\\ CH_2 . N\end{matrix}$ C . C_6H_5.

II. Oxydation des Propylmercaptophtalimids durch Salpetersäure.

Durch mehrstündiges Digeriren des genannten Mercaptans mit concentrirter Salpetersäure, Verdampfen der Lösung und Verjagen der überschüssigen Säure durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser wurde ein Product erhalten, welches aus Essigester in farblosen Blättchen vom Schmp. 101—108° krystallisirte und den Analysen zufolge

Phtalylhomotaurin, $C_8H_4O_2 : N . (CH_2)_3 . SO_3H + 1\frac{1}{2} H_2O$ darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}O_6NS + 1\frac{1}{2} H_2O$.

Procente:	C 44.59,	H 4.73,	N 4.73,	S 10.81.
Gef.	» 44.21,	» 4.88,	» 4.84,	» 10.80.

III. Darstellung von Diphtalimidopropylsulfid.

Während sich bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Bromäthylphtalimid im offenen Gefäss ziemlich beträchtliche Mengen von Diphtalimidoäthylsulfid bilden, entsteht unter analogen Be-

[1]) Diese Berichte 24, 1123. [2]) Diese Berichte 26, 1077.

dingungen aus der Propylverbindung sehr viel Mercaptopropylphtalimid; ich erhielt aus 25 g Bromverbindung etwa 14 g Mercaptanverbindung, welche durch das Bleisalz gereinigt wurde, und nur 4.5 g des gewünschten Sulfids. Ich schlug daher den zweiten, auch in der Aethylreihe gangbaren Weg ein und verfuhr wie folgt: Ein Gemisch von 5 g Propylmercaptophtalimid in 10 ccm absolutem Alkohol und 0.625 g Natrium in 12.5 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 6 g Brompropylphtalimid in 25 ccm Alkohol versetzt und das Gemisch eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystalle ab, die zuerst mit heissem Alkohol, dann zur Entfernung des Bromkaliums mit Wasser ausgewaschen wurden. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Auswaschen mit Aether glatt bei 118°, bildeten feine Nadeln und waren das erwartete

Diphtalimidopropylsulfid, $\begin{matrix} C_8H_4O_2:N.C_3H_6 \\ C_8H_4O_2:N.C_3H_6 \end{matrix}\!>\!S.$

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2SO_4$.

Procente: C 64.71, H 4.90, N 6.86, S 7.84.

Gef. » » 64.51, » 5.07, » 6.97, » 8.07.

a) Spaltung des Sulfids.

Um das freie Amin darzustellen, wurden 10 g der Phtalylverbindung unter Erwärmen in ungefähr 20 ccm zehnprocentiger Kalilauge gelöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt, solange eine milchige Trübung entstand, und tüchtig durchgeschüttelt. Die abgeschiedene, zusammengeballte Masse — offenbar Propylsulfidphtalaminsäure — wusch ich mit Wasser und kochte sie 3 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler, wobei sie fast ganz in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit filtrirt und eingedampft, der Rückstand mit wenig kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und auf ein kleines Volumen eingedampft: aus der Lösung schied sich dann auf Zusatz von festem Kali das

Thiopropylamin, $S\!<\!\begin{matrix} CH_2CH_2CH_2NH_2 \\ CH_2CH_2CH_2NH_2 \end{matrix}$

als farbloses Oel ab (1 g), welches unter 753 mm Druck bei 247 bis 248° siedete. Es zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften des Thioäthylamins.

Analyse: Ber. für $C_6H_{16}N_2S$.

Procente: C 48.65, H 10.81, N 18.92.

Gef. » » 48.55, » 10.95, » 19.17.

b) Oxydation des Sulfids durch Brom.

Versetzt man eine Lösung von 5 g Sulfid in 25 ccm Eisessig auf dem Wasserbade mit Bromwasser, bis die Bromfärbung nicht mehr verschwindet, erhitzt dann und fügt nochmals Bromwasser hinzu, bis

die röthliche Farbe auch in der Wärme bestehen bleibt, so scheiden sich beim Erkalten weisse Krystalle aus, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind und aus heissem Wasser in schönen Nadeln vom Schmp. 158—159° anschiessen. Sie sind

Diphtalimidopropylsulfoxyd, $SO<^{C_8H_4O_2NC_3H_6}_{C_8H_4O_2NC_3H_6}$.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2SO_5$.

Procente: C 62.26, H 4.72, N 6.80.

Gef. » » 61,25, 62.17. » 5.99, 4.78, » 6.82.

Zur Abspaltung der Phtalsäure wurden 5 g Sulfoxyd mit 70 ccm zwanzigprocentiger Salzsäure drei Stunden gekocht. Die nach dem Erkalten abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten einen braunen Syrup. Aus der Lösung desselben in heissem Alkohol krystallisirten weisse Nadeln aus, deren Analyse ungefähr auf das salzsaure

Diamidopropylsulfoxyd, $SO<^{(CH_2)_3NH_2}_{(CH_2)_3NH_2}\,2HCl$,

stimmte.

Analyse: Ber. für $C_6H_{18}N_2SOCl_2$.

Procente: C 30.38, H 7.60.

Gef. » » 30.03, » 7.90.

Weitere Analysen sowie die Darstellung der freien Base mussten wegen der allzu geringen Ausbeute unterbleiben. Das aus einer kleinen Probe des Salzes bereitete Pikrat krystallisirte aus Alkohol in hellgelben Nädelchen, welche von 203° ab sinterten und bei 208° zu einer schwärzlichen Flüssigkeit schmolzen.

c) Oxydation des Sulfids mit Chromsäure.

5 g Sulfid wurden in einer Mischung von 50 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst, mit 4 g Chromsäure versetzt und eine Viertelstunde lang erhitzt. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystalle aus, welche nach Auswaschen mit Alkohol aus Nitrobenzol in weissen Blättchen vom Schmp. 173° anschossen. Die Analyse kennzeichnete sie als das erwartete

Diphtalimidopropylsulfon, $SO_2[(CH_2)_3.N:C_8H_4O_2]_2$.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2SO_6$.

Procente: C 60.00, H 4.55, N 6.36, S 7.27.

Gef. » » 60.42, » 4.67, » 6.62, » 7.37.

Durch Lösen des Sulfons in warmer, alkoholischer Kalilauge und darauffolgendes Ansäuern mit Salzsäure wurden nach dem Erkalten weisse, nadelförmige Krystalle erhalten, welche zwischen 181 und 186° schmolzen; sie erwiesen sich als

Propylsulfondiphtalaminsäure,

$SO_2[(CH_2)_3NHCOC_6H_4CO_2H]_2$.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{24}N_2SO_8$.

Procente: C 55.46, H 5.04.

Gef. » 55.35, 5.29.

Diese Säure wird durch Kochen mit Salzsäure wie üblich gespalten in Phtalsäure und salzsaures

Diamidopropylsulfon, $SO_2<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\,CH_2\,NH_2\\CH_2\,CH_2\,CH_2\,NH_2\end{matrix}\,2\,HCl$,

welches aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmp. 203—206° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_{18}N_2O_2Cl_2S$.

Procente: C 28.46, H 7.11, N 11.07.

Gef. » » 28.23, 7.32, » 11.05.

Das Pikrat, $SO_2(C_3H_6NH_2)_2\,2\,C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln, die gegen 192° sintern und bei 197° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}N_8SO_{16}$.

Procente: N 17.55.

Gef. » » 17.95.

Auf demselben Wege, der zum Diphtalimidopropylsulfid geführt hatte, versuchte ich nun ein Diphtalimidoäthylpropylsulfid darzustellen. Zu diesem Zweck versetzte ich 5 g Propylmercaptophtalimid in ungefähr 10 ccm absolutem Alkohol mit 0.63 g Natrium in 12.5 ccm Alkohol, goss eine Lösung von 6 g Bromäthylphtalimid in 25 ccm Alkohol dazu und kochte eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystalle aus, die jedoch zum grossen Theil aus unverändertem Bromäthylphtalimid bestanden. Erst nach zehn- bis zwölfmaligem fractionirten Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in dem das Bromäthylphtalimid etwas leichter löslich ist, als das erwartete Product, erhielt ich einen bromfreien Körper, der in schönen Nadeln krystallisirte, in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester ziemlich leicht, in Ligroïn schwer und in Wasser nicht löslich war. Der Körper, der bei 123—124° schmolz, war das erwartete

Diphtalimidoäthylpropylsulfid,

$C_6H_4O_2:N.C_2H_4.S.C_3H_6.N:C_6H_4O_2$.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}O_4N_2S$.

Procente: C 63.96, H 4.57, N 7.11.

Gef. » 63.60. » 4.69, » 6.91.

Es möge hier schliesslich noch ein Versuch Platz finden, den ich angestellt habe, um die Reihe der am Alkyl amidirten *n*-Alkyl-

piperidine zu vervollständigen. Aus dieser Körperklasse sind bisher nur zwei Glieder bekannt, nämlich das ω-Amido-*n*-äthylpiperidin, $NH_2 . C_2H_4 . N : C_5H_{10}$, welches von S. Gabriel[1]) aus Piperidin und Bromäthylphtalimid hergestellt, und das ω-Amido-*n*-butylpiperidin, $NH_2 . (CH_2)_4 . N : C_5H_{10}$, welches P. Blanck[2]) durch Reduction des Piperidobutyronitrils gewonnen hat.

Ich habe die Propylverbindung wie folgt bereitet: 2.5 g Brompropylphtalimid wurden in 10 ccm trocknen Benzols gelöst, mit 1.8 g Piperidin versetzt und zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich die Mischung in eine gallertartige Emulsion umwandelte. Nach dem Abblasen des Benzols und des unveränderten Piperidins verdampfte ich die Flüssigkeit zur Trockne und erhielt dabei eine Krystallkruste, welche alsdann zwei Stunden lang mit 12 ccm Bromwasserstoffsäure (d = 1.47) gekocht wurde. Nachdem das Reactionsproduct mit wenig Wasser verdünnt und filtrirt und das Filtrat etwas eingedampft worden war, schied sich auf Zusatz von festem Kali ein hellgelbes Oel ab. Mit Kali getrocknet ergab es beim Fractioniren wenig Piperidin und

ω-Amido-*n*-propylpiperidin, $C_5H_{10} : N . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$, eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit von basischem Geruch und dem Siedepunkt 204° bei 751 mm Druck.

Analyse: Ber. für $C_8H_{18}N_2$.

Procente: C 67.60, H 12.68, N 19.72.
Gef. » » 67.36, » 12.84, » 19.82.

Das Pikrat, $C_8H_{18}N_2 . C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in goldgelben Säulen, die sich bei 206° bräunen und bei 209° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{21}N_5O_7$.

Procente: N 18.87.
Gef. » » 18.58.

Die drei homologen Amidoalkylpiperidine zeigen also folgende Siedepunkte:

			Diff.
$C_5H_{10} : N . (CH_2)_2 . NH_2$	Sdp.	183—184°	20—21°
$C_5H_{10} : N . (CH_2)_3 . NH_2$	»	204°	
$C_5H_{10} : N . (CH_2)_4 . NH_2$	»	225°	21°

[1]) Diese Berichte 24, 1120. [2]) Ebend. 25, 3043.

410. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung von Phosphortri- und Pentachlorid auf *o*-Toluylendiamin.

(Eingeg. am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Als ich vor einigen Jahren[1]) über die Darstellung schwefel- und selenhaltiger Ringe durch Wechselwirkung von aromatischen *o*-Diaminen mit Schwefeldioxyd resp. Selendioxyd berichtete, sprach ich die Absicht aus, auch die Chloride und Oxyde anderer Metalloïde mit den Diaminen in Reaction zu bringen, um so die Befähigung dieser Metalloïde zur Ringbildung zu prüfen.

Die Untersuchung hat aus verschiedenen Gründen bisher Verzögerung erlitten; ich erlaube mir als erstes Resultat derselben über die Einwirkung der Phosphorchloride auf *o*-Toluylendiamin kurz zu berichten.

mp-Toluylendiamin und Phosphorpentachlorid.

20 g reines Toluylendiamin werden in ca. 200 ccm Benzol gelöst; zu der erkalteten Lösung, in welcher sich das Diamin zum Theil wieder in fein vertheilter Form abgeschieden hat, fügt man allmählich unter guter Abkühlung 9.5 g Phosphorpentachlorid.

Nachdem alles Chlorid eingetragen ist, wird die Reaction durch fleissiges Durchschütteln und Abkühlen vollendet; man erhält schliesslich eine farblose krystallinische Ausscheidung, welche der Benzollösung breiige Consistenz verleiht. Das als Lösungsmittel zugesetzte Benzol wird jetzt durch Absaugen möglichst entfernt; es enthält ausser kleinen Mengen von unverändertem Diamin keine organische Substanz. Der feste weisse Rückstand wird durch Ausbreiten auf Thontellern von den letzten Resten des Benzols befreit und nun in eine eiskalte verdünnte Lösung von Natriumcarbonat eingetragen. Hierbei geht salzsaures Toluylendiamin unter gleichzeitiger Umsetzung mit dem Natriumcarbonat in Lösung, während das phosphorhaltige Reactionsproduct ungelöst bleibt; man wäscht dasselbe mit verdünnter Sodalösung und dann mit Wasser gut aus und krystallisirt aus mässig verdünntem Alkohol um. Der so dargestellte Körper bildet farblose, feine Nadeln, welche den Schmelzpunkt ca. 200° zeigen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{17}N_4OP$ haben.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}N_4OP$.

Procente: C 58.33, H 5.90, N 19.44, P 10.77.

Gef. » » 57.75, » 6.45, » 19.3, » 10.37.

[1]) Diese Berichte 22, 862 und 2895.

[2]) Die Substanz enthält auch nach öfterem Umkrystallisiren noch ganz geringe Mengen Chlor, welche die Analyse etwas beeinflussen, so dass keine sehr scharfen Zahlen erhalten werden.

Die Löslichkeit in Wasser und Aether ist sehr gering; Alkohol löst in der Wärme ziemlich leicht auf. Die Verbindung wird beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien sowie durch Mineralsäuren in der Kälte unter Bildung von Phosphorsäure und von Diamidotoluol verseift. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung der Substanz eine grüne Färbung, welche nach einiger Zeit in Violetroth übergeht; erwärmt man diese blaurothe Lösung, so tritt die rein rothe Färbung auf, welche beim Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung eines aromatischen Orthodiamins entsteht. Offenbar wirkt die im Eisenchlorid enthaltene freie Salzsäure zunächst partiell verseifend auf die phosphorhaltige Verbindung; beim schwachen Erwärmen tritt dann vollständige Verseifung ein.

Diese leichte Verseifbarkeit macht es sehr wahrscheinlich, dass die Constitution der Verbindung durch die Formel:

$$C_7H_6{<}\overset{NH}{NH}{>}PO\,.\,NH\,C_7H_6\,NH_2$$

ausgedrückt wird, d. h. sie ist als Analogon der Trianilidophosphorsäure aufzufassen.

Ein völlig einwurfsfreier Constitutionsbeweis ist jedoch bei der leichten Veränderlichkeit des Körpers kaum zu führen, so ist der Nachweis einer Amidogruppe bisher nicht gelungen, ein Umstand, welcher die etwas modificirte Formel $(C_7H_6[NH]_2)_2\,P\,O\,H$ ebenfalls als möglich erscheinen lässt. Jedenfalls kann man als festgestellt betrachten, dass in der Verbindung ein aus P, N, C bestehender Ring vorhanden ist, welcher durch Alkalien und Säuren leicht gespalten wird.

Der Körper $C_{14}H_{17}N_4OP$ ist sicher nicht das primäre Product der Reaction zwischen Tolylendiamin und Phosphorpentachlorid; man muss annehmen, dass dieselbe zunächst unter Bildung eines chlorhaltigen Productes $C_7H_6{<}\overset{NH}{NH}{>}PCl_2.NHC_7H_6NH_2$ verläuft; dieses letztere konnte jedoch nicht isolirt werden, da es von Wasser unter völliger Hydrolyse zersetzt wird und andere Trennungsmittel von dem gleichzeitig vorhandenen salzsauren Tolylendiamin nicht zu Gebote standen.

mp-Tolylendiamin und Phosphortrichlorid.

Das in Benzol fein vertheilte Tolylendiamin ($2^1/_2$ Mol.) wurde unter Eiskühlung allmählich mit Phosphortrichlorid (1 Mol.) versetzt. Nachdem alles Chlorid eingetragen ist, schüttelt man noch einige Zeit tüchtig um und trennt den abgeschiedenen Niederschlag von der Benzollösung. Die letztere hinterlässt nach dem Eindunsten nur sehr wenig organische Substanz; das Hauptproduct der Reaction befindet sich in dem von der Benzollösung getrennten krystallinischen Niederschlag.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, diesen behufs Isolirung eines einheitlichen Körpers — ähnlich wie beim Phosphorpentachlorid angegeben — mit einer abgekühlten Sodalösung zu behandeln. Hierbei geht das reichlich vorhandene Tolylendiaminchlorhydrat in Lösung, während phosphorhaltige Substanzen ungelöst zurückbleiben.

Beim Behandeln der letzteren mit warmem Alkohol geht der grösste Theil in Lösung; im Rückstand hinterbleibt nur eine kleine Menge einer gelbrothen amorphen Substanz, welche mit der Phosphorflamme verbrennt und offenbar im Wesentlichen aus amorphem Phosphor besteht. Der in Alkohol unlösliche Theil erwies sich zu meiner Ueberraschung identisch mit der Verbindung $C_7H_6<^{NH}_{NH}>P\,O\,.\,N\,H\,.\,C_7\,H_6\,NH_2$, und zwar ist diese Verbindung neben den beiden eben erwähnten Körpern: Tolylendiaminchlorhydrat und amorpher Phosphor, sowie etwas Phosphorwasserstoff, der sich durch seinen Geruch bemerkbar macht, anscheinend das einzige fassbare Product der Reaction; es ist mir wenigstens nicht gelungen, andere gut charakterisirte Substanzen — es wurde zumal auf die Verbindung $C_7\,H_6\,N_2\,HP$ gefahndet — nachzuweisen.

Das Schema des Reactionsverlaufs ist nach dem Vorliegenden etwa folgendes:

$$3\,C_7H_6<^{NH_2}_{NH_2} + P\,Cl_3 = C_7\,H_6\,<^{NH}_{NH}>PCl_2\,.\,NH\,C_7\,H_6\,.\,NH_2 + C_7\,H_6\,N_2\,H_4,\,HCl + H_2.$$

Der frei werdende Wasserstoff reducirt einen Theil des Trichlorids unter Bildung von Phosphorwasserstoffen und von amorphem Phosphor. Eigenthümlich ist, dass diese Umsetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, denn während der ganzen Operation wurde jede Erwärmung sorgfältig vermieden.

Ganz ebenso verläuft die Reaction übrigens, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen bei erhöhter Temperatur — der Siedetemperatur des Benzols — arbeitet oder wenn man Phosphortrichlorid mit salzsaurem Tolylendiamin im geschlossenen Rohr auf 160—170° erhitzt; in allen Fällen wurde die reichliche Bildung eines Körpers beobachtet, welcher durch kalte Sodalösung in die Verbindung $C_{14}\,H_{17}\,N_4\,PO$ übergeht.

Das bemerkenswertheste Resultat der vorliegenden Untersuchung scheint mir die Thatsache zu sein, dass der Körper $C_7\,H_6<^{N}_{NH}>P$ sich nicht bildet, auch wenn alle Bedingungen zu seiner Entstehung vorhanden sind; der phosphorhaltige Ring ist entweder gar nicht existenzfähig oder aber äusserst leicht veränderlich.

Genf. Universitätslaboratorium.

411. O. Hinsberg und F. König: Ueber einige hydrirte Chinoxaline.

(Eingeg. am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Das zu den im Folgenden beschriebenen Reductionsversuchen benutzte Diphenylchinoxalin wurde durch Einwirkung von Benzil auf Orthophenylendiamin in quantitativer Ausbeute erhalten. Die in reinem Zustande farblosen Nadeln sind leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, mässig löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser. Der Schmelzpunkt wurde bei 124° (uncorr.) gefunden; Otto Fischer, der die Substanz dargestellt aber nicht analysirt hat, giebt den Schmelzpunkt 126° an. Wir fanden bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{20}N_2H_{14}$.

Procente: N 9.92.

Gef. » » 10.07.

Diphenylchinoxalinchlorhydrat, $C_{20}H_{14}N_2, HCl$, durch Erwärmen der freien Base mit conc. Salzsäure erhalten, bildet gelbliche Nadeln, welche durch viel Wasser zersetzt werden. Das Salz ist schwer löslich in mässig conc. Salzsäure.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_2Cl$.

Procente: C 11.10.

Gef. » » 11.41.

Dihydrodiphenylchinoxalin.

Die Reductionsversuche wurden zunächst unter Anwendung von Schwefelammonium begonnen; es ergab sich aber, dass diese Substanz selbst bei 180° ohne Einwirkung auf Diphenylchinoxalin ist. Bessere Resultate erhielten wir bei Verwendung von Zinnchlorür als Reductionsmittel. Diphenylchinoxalin wurde in einem Kölbchen mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür zum Sieden erhitzt[1]); es entstand ein grünschwarzer in Schüppchen krystallisirender Körper. Nach dem Erkalten wurde derselbe auf dem Filter gesammelt, mit reiner conc. Salzsäure ausgewaschen, um das überschüssige Zinnchlorür in Lösung zu bringen, und die so gereinigte Krystallmasse über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Der auf diese Weise erhaltene Körper ist ein Zinnchlorürdoppelsalz des Dihydrodiphenylchinoxalins und wird später noch besprochen werden. Zur Darstellung des freien Dihydrochinoxalins behandelt man das Zinndoppelsalz mit warmer verdünnter Natronlauge, trocknet die sich abscheidende braune Masse und behandelt sie im Extractionsapparat mit Ligroïn. In den ersten Auszügen finden sich stets ziemliche Mengen von zurückoxydirtem Diphenyl-

[1]) Die Reduction mit Zinnchlorür gelingt beim längeren Stehen auch schon in der Kälte.

chinoxalin; aus der späteren krystallisirt der Reductionskörper rein aus und zwar in schönen dunkelgelben Säulen vom Schmelzpunkt 146° (uncorr.).

Der Körper hat sich beim directen Vergleich mit einem uns von Hrn. Otto Fischer freundlichst überlassenen Präparate identisch erwiesen mit dem von jenem Forscher aus *o*-Phenylendiamin und Benzoïn dargestellten dihydrirten Diphenylchinoxalin. Die Analyse unseres Präparates ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$.

Procente: C 84.50, H 5.63.

Gef. » » 84.35, » 5.82.

Zinnchlorürdoppelsalz des Dihydrodiphenylchinoxalins. Das Salz, welches wie oben angegeben bei der Reduction des Diphenylchinoxalins entsteht, bildet blauschwarze glänzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, löslich in heisser Salzsäure und in Alkohol sind; beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln tritt übrigens partielle Zersetzung ein. Beim Liegen an der Luft oxydirt sich das Doppelsalz allmählich; am besten hebt man es in einer salzsäurehaltigen Atmosphäre auf, wie sie z. B. entsteht, wenn man das feuchte, mit conc. Salzsäure ausgewaschene Präparat in einen Schwefelsäureexsiccator bringt. Die Analysen sind bei der leichten Veränderlichkeit des Präparates nicht sehr zuverlässig; sie deuten auf die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_2$, HCl, $SnCl_2$.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_2Cl \cdot SnCl_2$.

Procente: C 47.10, H 3.49, N 5.49.

Gef. » » 47.27, » 3.48, » 5.55.

Nitrosodihydrodiphenylchinoxalin, $C_{20}H_{15}N_2 \cdot NO$. Die dem Dihydrodiphenylchinoxalin nach seiner Entstehungsweise von seinem Entdecker zugetheilte Formel, $C_6H_4<\begin{matrix}NH \cdot CH \cdot C_6H_5\\ N = C - C_6H_5\end{matrix}$, ist um deswillen nicht einwurfsfrei, weil bei Ringschliessungen, zumal solchen, welche bei höherer Temperatur verlaufen, leicht Wanderungen der Doppelbindungen im Ringe eintreten. Wir haben aus diesem Grunde die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Dihydroproduct studirt und gefunden, dass das dabei entstehende Mononitrosoderivat die Fischer'sche Formel bestätigt, es wird dadurch das Vorhandensein nur einer Imidgruppe bewiesen. Einige Gramm der Dihydrobase werden in Eisessig aufgelöst; dann wird mit Eis gekühlt und mit einer kalten Lösung von überschüssigem Natriumnitrit versetzt. Die sich sofort abscheidende gelbe Masse wird gut mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen wiederholt mit Ligroïn ausgezogen, um eventuell vorhandenes Diphenylchinoxalin zu entfernen; schliesslich wird aus Aether umkrystallisirt. Man erhält so schwach gelbliche Nädelchen, welche bei 138° schmelzen. In Alkohol und Eisessig ist der Körper

ziemlich schwer, in Aether leicht löslich, von Ligroïn wird er kaum aufgenommen; beim längeren Kochen mit diesen Lösungsmitteln wie auch beim schwachen Erwärmen mit Mineralsäure wird die Verbindung zersetzt. Mit conc. Schwefelsäure und Phenol tritt die Liebermann'sche Reaction ein.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_3O$.

Procente: C 76.68, H 4.79, N 13.41.

Gef. » » 77.11, » 5.04, » 13.28.

Tetrahydrochinoxaline.

Bei der Behandlung des Diphenylchinoxalins mit Natrium und Alkohol in der Wärme werden von einem Molekül der Base 4 Wasserstoffatome aufgenommen. Es entsteht aber hierbei nicht ein Körper, vielmehr bilden sich in fast gleicher Menge zwei Hydroproducte, welche sehr wahrscheinlich raumisomer sind und der Fumar- und Maleïnsäure oder der Cis- und Trans-Hexahydropthalsäure entsprechen.

α-Tetrahydrodiphenylchinoxalin, $C_6H_4 < \begin{matrix} NH\,.\,CH\,.\,C_6H_5 \\ NH\,.\,CH\,.\,C_6H_5 \end{matrix}$.

Diphenylchinoxalin wird in einem Kolben in absolutem Alkohol aufgelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und Natrium in kleinen Portionen eingetragen. Es empfiehlt sich, nicht mehr wie 10—15 g Chinoxalin auf einmal zu verarbeiten, und einen grossen Ueberschuss von Natrium — etwa das 8fache der Theorie — anzuwenden. Nachdem alles Natrium verbraucht ist, giesst man in viel Wasser und wäscht die sich ausscheidende krümelige Masse gut mit Wasser aus. Beim Umkrystallisiren aus 96procentigem Alkohol erhält man als erste Krystallisation eine Substanz, die gegen 135—140° schmilzt und die aus nahezu reinem *β*-Tetrahydrodiphenylchinoxalin besteht. Die Mutterlaugen hinterlassen beim langsamen Eindunsten eine zweite Krystallisation, welche bedeutend niedriger wie die erste schmilzt und vorwiegend aus dem *α*-Isomeren besteht. Die letzten Laugen scheiden gewöhnlich noch amorphe Producte ab, welche sich nach dem Reinigen durch das Chlorhydrat als *α*-Verbindung erweisen.

Das reine *α*-Tetrahydrodiphenylchinoxalin wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren der eben erwähnten zweiten Krystallisation aus gewöhnlichem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 105 bis 106° erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von Salpetersäure, sowie von Silbernitrat leicht oxydirt; das letztere Salz färbt eine alkoholische Lösung der Base beim schwachen Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels grün. Mit conc. Schwefelsäure entsteht in der Kälte keine Färbung; in der Wärme tritt Rothfärbung ein. Essigsäure und Natriumnitrit verwandeln die Base in eine leicht veränderliche schwer lösliche Nitrosoverbindung.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2$.

Procente: C 83.91, H 6.29, N 9.79.

Gef. » » 83.57, » 6.56, » 10.04.

Chlorhydrat des α-Tetrahydrodiphenylchinoxalins, $C_{20}H_{18}N_2 . HCl$. Dasselbe wird durch Zusatz von Salzsäure zu der freien Base in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 225° erhalten. Es ist sowohl in Wasser wie in conc. Salzsäure äusserst schwer löslich; am besten lässt es sich aus einem Gemisch von Eisessig mit etwas conc. Salzsäure umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2HCl$.

Procente: C 74.42, H 5.89, Cl 10.97.

Gef. » » 74.58, » 6.35, » 10.78.

α-Diacetyltetrahydrodiphenylchinoxalin, $C_{20}N_{16}N_2(COCH_3)_2$, entsteht beim halbstündigen Erhitzen der Tetrahydroverbindung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Krystallisirt aus Alkohol in schönen farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 170°. Silbernitrat wirkt auch in der Wärme nicht oxydirend auf den Körper ein.

Analyse: Ber. Procente: C 77.83, H 5.94.

Gef. » » 77.54, » 6.25.

β-Tetrahydrodiphenylchinoxalin, $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CHC_6H_5\\NH.CHC_6H_5\end{matrix}$

Beim einmaligen Umkrystallisiren des durch Behandlung von Diphenylchinoxalin mit Natrium entstehenden Rohproductes aus Alkohol erhält man — wie oben erwähnt — zunächst eine gegen 135 bis 140° schmelzende Krystallisation. Beim weiteren Umkrystallisiren dieses Productes aus Alkohol entstehen dann vollkommen einheitliche Nädelchen vom constanten Schmp. 142.5°. Die neue Verbindung zeichnet sich vor der isomeren durch grössere Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit aus, so ist sie vor Allem in Alkohol bedeutend weniger löslich wie die α-Verbindung. Die alkoholische Lösung giebt beim Versetzen mit Silbernitrat unter Silberabscheidung eine rothe Färbung. Hierdurch lässt sich die Substanz leicht von dem Isomeren unterscheiden, welches eine Grünfärbung veranlasst. An ihren sonstigen Reactionen zeigen beide Tetrahydrodiphenylchinoxaline grosse Uebereinstimmung, so sind z. B. die beiden Nitrosoverbindungen äusserlich kaum zu unterscheiden.

Analyse: Ber. f. $C_{20}H_{18}N_2$.

Procente: C 83.91, H 6.29, N 9.79.

Gef. » » 84.38, 84.12, » 6.40, 6.39, » 9.78.

β-Tetrahydrodiphenylchinoxalinchlorhydrat, $C_{20}H_{18}N_2 . HCl$, gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften der α-Verbindung sehr. Von dieser unterscheidet sich das β-Chlorhydrat durch seine

Löslichkeit in ganz concentrirter Salzsäure; in verdünnter Salzsäure ist auch das letztere Salz nahezu unlöslich. Schmp. 228°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_2Cl$.

Procente: Cl 10.97.

Gef. » 11.15.

β-Diacetyltetrahydrodiphenylchinoxalin, $C_{20}H_{16}N_2(COCH_3)_2$, krystallisirt in ziemlich grossen, an den Ecken abgestumpften, farblosen Prismen vom Schmp. 192.5°. Mässig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Silbernitrat wirkt nicht oxydirend.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_2O_2$.

Procente: C 77.83, H 5.94, N 7.56.

Gef. » » 77.57, » 6.26, » 7.83.

Versuche zur Umwandlung der Isomeren. Eigenthümlicherweise sind alle bisherigen Versuche, die α-Verbindung in die β-Verbindung umzuwandeln oder umgekehrt, erfolglos geblieben. Die freien Basen blieben, selbst als sie während einiger Stunden in alkoholischer Lösung auf 180° erhitzt wurden, unverändert. Die Chlorhydrate lassen sich in trockenem Zustande 15 Minuten lang auf ihren Schmelzpunkt erhitzen, ohne sich stark zu zersetzen; auch hierbei tritt keine Umwandlung ein. Ebenso wenig ist eine solche zu constatiren, wenn man die Chlorhydrate mit mässig starker Salzsäure auf 165° erwärmt, nur wird in diesem Falle ein Theil der Substanz unter Bildung harziger Producte, zersetzt. Wir halten trotz dieser Schwierigkeit, die eine Substanz in die andere überzuführen, an der Auffassung fest, dass zwei Raumisomere vorliegen. Die durch geringere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete, niedrigschmelzende α-Verbindung entspricht sehr wahrscheinlich der *cis*-Hexahydrophtalsäure, während die gut krystallisirende schwer lösliche β-Verbindung der *trans*-Hexahydrophtalsäure entspricht. Weitere raumisomere Formen — nach der van 't Hoff'schen Theorie sind drei isomere Tetrahydrodiphenylchinoxaline möglich — haben wir trotz eifrigen Suchens nicht unter den Reductionsproducten des Diphenylchinoxalins auffinden können. Die Verhältnisse liegen also hier so, wie sie bisher bei allen hydrirten Ringen beobachtet wurden; es machen sich nur zwei optisch inactive Formen, nach der Baeyer'schen Nomenclatur die *cis*- und *trans*-Form, bemerkbar.

Chinoxalindicarbonsäure, $C_6H_4\begin{matrix}N:C.COOH\\N:C.COOH\end{matrix} + 2H_2O$.

Das Natronsalz dieser Säure entsteht beim Eintragen der berechneten Menge von dioxyweinsaurem Natron in eine concentrirte auf ca. 60—80° erwärmte wässrige Lösung von Orthophenylendiamin. Die durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Prismen, welche sich bei ca. 190° unter

Kohlendioxydabgabe zersetzten. Die Dicarbonsäure ist in kaltem Wasser und in Benzol schwer löslich; von heissem Wasser und Alkohol wird sie ziemlich leicht aufgenommen. Die aus Wasser krystallisirte Verbindung enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 110° entweichen.

Ber. für $C_{10}H_6N_2O_4 + 2\,aq.$

Procente: H_2O 11.02, N 14.17.

Gef. » » 10.95, » 14.32.

Reduction mit Jodwasserstoffsäure.

Erwärmt man die reine Dicarbonsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, so macht sich bald eine von freiem Jod herrührende intensive Braunfärbung der Lösung bemerkbar. Zur Isolirung des hierbei entstehenden Reductionsproductes entfärbt man mit Natriumbisulfit und verdünnt mit Wasser. Das sich abscheidende blauschwarz gefärbte Product ist in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, es lässt sich aber von anorganischen Beimengungen sowie von unveränderter Chinoxalindicarbonsäure leicht durch wiederholtes Auskochen mit Wasser trennen. Schliesslich hinterbleibt eine in tief blau-schwarzen Nädelchen krystallisirende Substanz, deren Krystallform unter dem Mikroskop völlig einheitlich erscheint[1]).

Die mit der Substanz ausgeführten Analysen geben keinen sicheren Aufschluss über die Zusammensetzung des Reductionsproductes; sie lassen nur so viel erkennen, dass die Dihydrochinoxalindicarbonsäure nicht vorliegt, da der gefundene Wasserstoffgehalt viel niedriger ist wie diese Verbindung es verlangt.

Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4$.

Procente: C 54.54, H 3.63.

Gef. » » 54.27, » 3.34.

Um nun genau zu ermitteln, wie viel Wasserstoff beim Uebergang der Dicarbonsäure in ihr blauschwarzes Reductionsproduct aufgenommen wird, haben wir abgewogene Mengen des letzteren in Natriumbicarbonatlösung aufgelöst und hierauf mit Jodlösung bis zum Eintritt der Jodreaction titrirt. Hierbei entsteht, wie durch einen besonderen Versuch nachgewiesen wurde, quantitativ Chinoxalindicarbonsäure.

	I.	II.
218 g Säure verbrauchten . . .	57	59 g Jod.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass auf ein Molekül der Dicarbonsäure annähernd $^1/_2$ Atom Jod kommt oder dass 4 Moleküle Dicarbonsäure bei der Reduction 2 Atome Wasserstoff aufnehmen. Das blauschwarze Reductionsproduct hat demnach anscheinend die Formel:

[1]) Die Substanz entsteht auch in kleiner Menge bei der Reduction der Dicarbonsäure mit Zinnchlorür.

$C_{10}H_{20}N_8O_{16}$, und ist am wahrscheinlichsten aufzufassen als eine chinhydronähnliche Verbindung von 1 Molekül Dihydrochinoxalin-Dicarbonsäure mit 3 Molekülen Chinoxalin-Dicarbonsäure. Zu bemerken ist noch, dass die besprochene Verbindung sich gegen 170° unter Gasentwicklung zersetzt. Sie ist, wie schon aus dem eben angeführten Titrirungsversuch hervorgeht, eine starke Säure; ihre gelbe Lösung in Natronlauge wird beim längeren Erwärmen an der Luft zu Dicarbonsäure oxydirt, dagegen ist die Lösung des Natronsalzes bei Gegenwart von überschüssiger Soda in der Kälte beständig.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf, Universitäts-Laboratorium.

412. O. Hinsberg und Fr. Funcke: Ueber die Aldehydinreaction.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Der Eine von uns zeigte vor einigen Jahren, dass bei der Einwirkung einwerthiger Aldehyde auf aromatische Orthodiamine Phenylenamidine oder alkylirte Phenylenamidine (nach Ladenburg Aldehydine[1]) entstehen. Wir haben die damals ausgesprochenen Gesetzmässigkeiten durch einige weitere Versuche auf ihre allgemeine Giltigkeit geprüft und geben im Folgenden die erhaltenen Resultate. Als bemerkenswerth mag hier schon hervorgehoben werden, dass es uns gelungen ist, die Einwirkung einiger Aldehyde auf *o*-Phenylendiamin in ihrer ersten Phase festzuhalten. Wir erhielten aus *p*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Phenylendiamin zunächst die beiden dem Benzyldinanilin entsprechenden Substanzen:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N:CH\,.\,C_6H_4NO_2\\NH_2\end{matrix} \quad\text{und}\quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N:CH\,.\,C_6H_4NO_2\\N:CH\,.\,C_6H_4NO_2\end{matrix},$$

welche sich bei Gegenwart schwacher Säuren leicht in die Derivate des Phenylenamidins umwandeln.

Acetaldehyd und *o*-Phenylendiamin.

10 g *o*-Phenylendiamin werden in verdünnter Essigsäure gelöst und mit 9 g Acetaldehyd versetzt. Die Flüssigkeit wird sodann auf dem Wasserbade eingeengt und mit Kalilauge übersättigt. Das sich

[1]) Ich habe damals (diese Berichte 20, 1586) vorgeschlagen, die Bezeichnung Aldehydine fallen zu lassen, da keine neue Körperklasse damit bezeichnet wird. Es scheint mir nun doch zweckmässig, den kurzen und bequemen Namen, so lange beizubehalten, bis die Nomenclatur der Stickstoffringe endgiltig geregelt ist. Hinsberg.

hierbei abscheidende Basengemenge ist in Aether zum grössten Theil löslich; es bleibt nur wenig einer braun gefärbten öligen Flüssigkeit ungelöst zurück. Der in Aether lösliche Theil wird zunächst in das schwer lösliche Jodhydrat verwandelt; aus diesem stellt man das Nitrat her und macht aus letzterem die reine Base mit Alkali frei. Einfacher noch gelangt man zum Ziele, wenn man den im Aether löslichen Theil einige Male im Vacuum fractionirt. Man erhält so das

Acetaldehydin, $C_6H_4\begin{matrix}N\\ \\ N\end{matrix}\begin{matrix}C_2H_5\\ C\,.\,CH_3,\end{matrix}$

als farbloses Oel[1]) vom ungefähren Siedepunkt 257° bei 60 mm Druck. Die Base färbt sich beim längeren Stehen an der Luft roth. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gegen Reductionsmittel ist sie, wie alle Anhydrobasen, äusserst beständig.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2$.

Procente: C 75.0, H 7.5, N 17.5.

Gef. » » 74.60, 7.83, » 17.73.

Jodhydrat, $C_{10}H_{12}N_2\,.\,HJ + H_2O$. Bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 159½—160°. Schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Das Krystallwasser entweicht bei 110°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_2J + H_2O$.

Procente: J 41.50, H_2O 5.88.

Gef. » » 41.85, » 6.20.

Nitrat, $C_{10}H_{12}N_2\,.\,HNO_3$. Das Salz krystallisirt aus Wasser oder Alkohol, von welchen beiden Lösungsmitteln es leicht aufgenommen wird, in farblosen Nadeln. Die Krystalle enthalten, über Schwefelsäure getrocknet, kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_3$.

Procente: N 18.83.

Gef. » » 18.91.

Wir haben zur Controlle das Acetaldehydin noch nach einer zweiten Methode, nämlich durch Erhitzen von Monoäthylorthophenylendiamin mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 170°, hergestellt. Auch hier erhielten wir eine ölige Base, welche beim Behandeln mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in ein schwer lösliches Jodhydrat überging. Dieses Jodhydrat ist nach Schmelzpunkt (gefunden 159—160°), Löslichkeit und Zusammensetzung identisch mit dem Jodhydrat der aus Acetaldehyd und *o*-Phenylendiamin gewonnenen Base. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 110° getrocknet.

[1]) Zuweilen zeigte die Base, auch die aus den reinen Salzen dargestellte, Anfänge von Krystallisation. Die Krystalle schmolzen bei 102°. Vielleicht ist die von uns untersuchte Substanz noch ein Gemisch von zwei Isomeren, von denen das eine fest, das andere flüssig ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_2J$.

Procente: J 44.1.

Gef. » » 43.9.

Die von Hempel beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 178°, welcher der Autor ebenfalls die Formel $C_6H_4\begin{cases}N-C_2H_5\\ \\ N\end{cases}C.CH_3$ zuschreibt[1]), haben wir bei unseren Versuchen nicht beobachtet.

Aethenylphenylenamidin, $C_6H_4\begin{cases}N\\ \\ NH\end{cases}C.CH_3$.

Der in Aether unlösliche ölige Theil des Reactionsproductes aus *o*-Phenylendiamin und Acetaldehyd wird behufs Reinigung in das gut krystallisirende Tartrat verwandelt. Dieses krystallisirt man öfter aus wenig heissem Wasser oder aus Alkohol um und setzt schliesslich die Base mit Kalilauge in Freiheit. Die aus Wasser krystallisirte Base zeigte den Schmelzpunkt 175° (uncorr.) und alle für die Anhydrobasen charakteristischen Eigenschaften. Die reine Base ist im Gegensatz zu der unreinen vollkommen in Aether löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2$.

Procente: N 21.21.

Gef. » » 21.02.

Propylaldehyd und *o*-Phenylendiamin.

Die beiden Verbindungen vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter essigsaurer Lösung. Bei der Verarbeitung des Reactionsproductes zeigt es sich, dass auch hier ein kleiner Theil desselben in Aether unlöslich ist. Der in Aether lösliche Theil besteht fast ganz aus Propylaldehydin, $C_6H_4\begin{cases}N & C_3H_7\\ \\ N & C.C_2H_5\end{cases}$. Man erhält die Base nach wiederholter Destillation im Vacuum als hellgelbes Oel von stechend bitterem Geschmack. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Solventien. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure tritt keine Reduction ein.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2$.

Procente: C 76.59, H 8.51, N 14.89.

Gef. » » 76.64, » 8.65, » 14.86.

Jodhydrat, $C_{12}H_{16}N_2.JH + H_2O$. Das Salz krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 128—129°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. Das Krystallwasser entweicht bei 100°.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 39, 200.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}N_2J + H_2O$.

Procente J 38.01, H_2O 5.39.

Gef. » » 38.39. » 5.43.

Propenylphenylenamidin, $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ NH \end{matrix} C.C_2H_5$.

Die nicht alkylirte Anhydrobase bleibt auch hier, zum Theil wenigstens in dem in Aether unlöslichen Antheil des Reactionsproductes aus Propylaldehyd und *o*-Phenylendiamin zurück. Sie kann durch Umwandlung in das Tartrat und wiederholtes Umkrystallisiren des letzteren leicht rein erhalten werden und zeigt dann den Schmelzpunkt 177—178°. Die freie Base ist etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2$.

Procente: N 19.18.

Gef. » » 19.31.

Die aus *o*-Phenylendiamin durch Erhitzen desselben mit Propionsäure auf 170° gewonnene Base zeigt denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften wie der aus Propylaldehyd dargestellte Körper; Wundt[1]) und E. Smith geben den Schmelzpunkt der Substanz etwas niedriger (168—169°) an.

p-Nitrobenzaldehyd und *o*-Phenylendiamin.

Nitrobenzyliden-*o*-phenylendiamin, $C_6H_4 < \begin{matrix} N:CHC_6H_4NO_2\text{-}p \\ NH_2\text{-}o \end{matrix}$

Wird erhalten, wenn man gleiche Moleküle von *o*-Phenylendiamin und *p*-Nitrobenzaldehyd in kalter alkoholischer Lösung zusammenbringt. Die Verbindung krystallisirt aus Chloroform in rothen, metallglänzenden Blättchen, welche unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Toluol sind. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen tritt gegen 134° theilweises Schmelzen ein; bei dieser Temperatur zersetzt sich die Substanz jedoch anscheinend, denn der nicht geschmolzene Theil sintert allmählich zusammen und wird erst gegen 180° vollständig flüssig. Verdünnte Salzsäure wirkt in der Wärme zersetzend auf die Substanz ein, dabei wird viel *o*-Phenylendiamin regenerirt. Nitrobenzylidenphenylendiamin verbindet sich mit einem zweiten Molekül Benzaldehyd oder *p*-Nitrobenzaldehyd, dabei entstehen schön krystallisirte Verbindungen, von denen noch weiter die Rede sein wird. Beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge entsteht ein Benzolsulfonderivat, welches sich in verdünnter Natronlauge mit rother Farbe auflöst. Auch mit salpetriger Säure tritt eine Reaction ein, welche jedoch noch nicht näher studirt ist. Das Verhalten des Nitrobenzylidenphenylendiamins gegen

[1]) Wundt, diese Berichte 11, 829; Smith, Amer. Chem. Journ. 6, 127.

verdünnte Salzsäure, Benzolsulfochlorid und Benzaldehyd beweist zur Genüge, dass eine freie Amidogruppe vorhanden ist.

Analyse: Ber. Procente: C 64.73, H 4.56, N 17.42.
Gef. » » 64.51, » 4.92, » 17.11.

Dinitrodibenzyliden-*o*-phenylendiamin,
$C_6H_4(N:CHC_6H_4NO_2)_2$.

Bildet sich in quantitativer Ausbeute, wenn *o*-Phenylendiamin mit überschüssigem *p*-Nitrobenzaldehyd (1 Mol. auf 2 Mol.) oder wenn *p*-Nitrobenzylidenphenylendiamin mit einem zweiten Molekül *p*-Nitroaldehyd, am besten in kalter alkolischer Lösung, zusammengebracht wird. Die Verbindung krystallisirt aus Chloroform in hellgelben Nadeln vom Schmp. 222°; sie ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol. Beim Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure tritt Hydrolyse unter Bildung von *o*-Phenylendiamin ein; diese leichte Spaltbarkeit ist beweisend für die Constitution der Verbindung.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}N_4O_4$.
Procente: C 64.17, H 3.74, N 14.97.
Gef. » » 64.41, » 4.00, » 14.56.

p-Nitrobenzenylphenylenamidin, $C_6H_4\begin{matrix}N\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH\end{matrix}C.C_6H_4NO_2$.

Wir haben diese Verbindung auf drei Wegen erhalten, nämlich:

1. beim anhaltenden 10stündigen Kochen einer alkoholischen Lösung von Monouitrobenzylidenphenylendiamin;
2. beim kurzen Erwärmen derselben Verbindung mit Eisessig, wobei zunächst das schwer lösliche Acetat der Anhydrobase entsteht:

$$C_6H_4\begin{matrix}N:CHC_6H_4NO_2\\ NH_2\end{matrix} + \underset{(\text{Luft})}{O} = C_6H_4\begin{matrix}N\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH\end{matrix}C.C_6H_4NO_2 + H_2O;$$

3. beim Kochen des Dinitrodibenzyliden-*o*-phenylendiamins mit Eisessig; hierbei entsteht als zweites Product die Aldehydinbase:

$$C_6H_4(N:CHC_6H_4NO_2)_2 + 2CH_3COOH$$
$$= C_6H_4\begin{matrix}N\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH\end{matrix}C.C_6H_4NO_2, CH_3COOH + C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH_2OCOCH_3\end{matrix}\ (?)$$

Die auf die eine oder andere Weise hergestellte Anhydrobase krystallisirt aus Alkohol in hellgelben langgestreckten Prismen, Nitrobenzol in kurzen sechsseitigen Säulen vom Schmp. 322°. Die

Verbindung ist kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Alkohol und heissem Nitrobenzol. Das Chlorhydrat wird beim Auflösen in Salzsäure als weisses, schwer lösliches Krystallmehl erhalten; auch das Acetat ist in Wasser schwer löslich; es krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in hellgelben Nadeln, welche über 300° schmelzen. Die Anhydrobase ist, der Theorie entsprechend, gegen Säuren und Alkalien vollkommen beständig.

Analyse: Ber. Procente: C 65.27, H 3.76, N 17.57.
Gef. » » 65.92, 65.36, 65.45, » 4.24, 4.04, 3.90, » 17.28.

Dinitrobenzaldehydin, $C_6H_4 \begin{matrix} N{=}C\,.\,C_6H_4NO_2\text{-}p \\ N{-}CH_2C_6H_4NO_2\text{-}p \end{matrix}$

Die Substanz entsteht, wie schon eben erwähnt wurde, neben der nicht alkylirten Anhydrobase beim Erwärmen des Dinitrodibenzylidenphenylendiamins mit Eisessig, und zwar bildet sie das Hauptproduct der Umlagerung:

$$C_6H_4(N:CH\,.\,C_6H_4NO_2)_2 + CH_3COOH = C_6H_4 \begin{matrix} N{=}C\,.\,C_6H_4NO_2 \\ N{-}CH_2C_6H_4NO_2 \end{matrix}, CH_3COOH.$$

Behufs Isolirung der Base werden die nach dem Behandeln der Dibenzylidenverbindung mit Eisessig auskrystallisirenden Acetate mit verdünntem Ammoniak erwärmt. Hierbei scheiden sich die freien Basen — Anhydrobase und alkylirte Anhydrobase — ab, welche man in gewöhnlichem Alkohol auflöst. Fügt man zu der warmen alkoholischen Lösung vorsichtig einige Tropfen Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit und alsbald krystallisirt nahezu reine Aldehydinbase in Nadeln aus, welche durch weiteres Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein erhalten werden. Das vorhandene Nitrobenzenylphenylenamidin bleibt in der alkoholischen Mutterlauge und wird durch Eindampfen derselben gewonnen.

Der Schmelzpunkt der Aldehydinbase liegt bei 212.5°; sie ist schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, in Nitrobenzol wird sie leicht aufgelöst und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in schiefen sechsseitigen Platten von schwach gelber Farbe. Das Chlorhydrat und das Acetat sind schwer löslich in Wasser und überschüssiger Säure.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}N_4O_4$.
Procente: C 64.17, H 3.74.
Gef. » » 64.40, » 4.15.

Wir bemerken noch, dass nach einigen vorläufigen Versuchen *m*-Nitrobenzaldehyd beim Zusammenbringen mit Orthodiaminen in neutraler Lösung, ganz analog der isomeren Paraverbindung reagirt;

nur sind die entstehenden Benzylidenverbindungen anscheinend leichter umlagerbar wie in der Parareihe.

In beiden Fällen übt offenbar die stark negative NO_2-Gruppe eine Anziehung auf das Wasserstoffatom der CH-Gruppe aus, wodurch die Wanderung desselben erschwert wird.

$$C_6H_4(N:CH.C_6H_4NO_2)_2 \rightarrow C_6H_4\begin{cases} N-CH_2C_6H_4NO_2 \\ N=C.C_6H_4NO_2 \end{cases}$$

Auch der Traubenzucker bildet mit *o*-Toluylendiamin in neutraler Lösung ein Condensationsproduct dieser Art[1]); vielleicht üben hier die Hydroxylgruppen einen stabilisirenden Einfluss auf das labile H-Atom aus.

Wir halten es jedoch nicht für ausgeschlossen, dass auch andere nicht mit negativen Gruppen beladene Aldehyde beständige Zwischenstufen vom Typus des Benzilidenanilins bilden und zwar dann, wenn man die Condensation mit dem Orthodiamin in neutraler Lösung, nicht, wie dies bisher fast immer geschehen, in saurer Lösung, vornimmt.

Versuche in dieser Richtung behalten wir uns vor.

Genf, Universitäts-Laboratorium.

413. Alfred Werner und H. Buss: Ueber Benzhydroximsäurechlorid.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Gelegentlich einer Untersuchung über Nitrolsäuren, die den Zweck verfolgte, diese Körperklasse eingehender zu untersuchen, um im gegebenen Falle durch die Oximidogruppe bedingte Stereoisomere *scharf charakterisiren zu können*, versuchten wir auch Phenylnitrolsäure, $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.NO_2$ (NOH), darzustellen.

Die Versuche, sie auf analogem Wege zu erhalten, wie die fetten Nitrolsäuren, d. h. ausgehend von Phenylnitromethan schlugen deshalb fehl, weil es weder uns, noch den mit der Herstellung beauftragten Fabriken gelang, Phenylnitromethan nach den in der Literatur sich vorfindenden Angaben[2]) zu erhalten.

Da es somit nicht gelang, in der Methylgruppe des Toluols primär die Nitrogruppe und nachher die Oximidogruppe einzuführen, ver-

[1]) Hinsberg, diese Berichte 20, 495. [2]) Diese Berichte 18, 1251.

suchten wir den entgegengesetzten Weg, d. h. zuerst die Oximidogruppe und zum Schluss die Nitrogruppe einzufügen.

Dies schien möglich durch Einwirkung von Silbernitrit auf eine Verbindung $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . Cl$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}OH$, d. h. auf Benzhydroximsäurechlorid.

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . Cl + AgNO_2 \qquad C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . NO_2 + AgCl.$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}OH \qquad\qquad \overset{\cdot\cdot}{N}OH$$

Wir richteten somit unser Hauptaugenmerk auf die Gewinnung des Körpers $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . Cl$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}OH$.

Gechlorte Isonitrosokörper sind bis jetzt nur wenige erhalten worden, und gehören die meisten der bis jetzt beschriebenen Verbindungen der Klasse der gechlorten Isonitrosoketone an.

Von Glutz[1]) und Barbaglia[2]) ist durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chloraceton die Verbindung $CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . \overset{\cdot\cdot}{C} . Cl$ / $\overset{\cdot\cdot}{O}\quad\overset{\cdot\cdot}{N} . OH$, von Sandmeyer[3]) durch successive Behandlung von Aceton mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure dieselbe Substanz erhalten worden.

Naegeli hat aus Chloral ein Dioxim dargestellt, und Hantzsch ein Isomeres derselben Formel $HC . \overset{\cdot\cdot}{C} . Cl$ / $OH\overset{\cdot\cdot}{N}\quad\overset{\cdot\cdot}{N}OH$ beschrieben, Claisen und Manasse[4]) endlich erhielten bei der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf Acetophenon die Verbindung $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . \overset{\cdot\cdot}{C} . Cl$ / $\overset{\cdot\cdot}{O}\quad\overset{\cdot\cdot}{N}OH$.

Letztere Verbindung konnte Claisen auch durch directe Chlorirung von Isonitrosoacetophenon gewinnen. Trotzdem es a priori wahrscheinlich erschien, dass die Möglichkeit des directen Ersatzes des Aldoximwasserstoffes durch Chlor im Isonitroacetophenon durch die Nachbarstellung der CO-Gruppe bedingt wird, versuchten wir dennoch zu der von uns angestrebten Verbindung $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . Cl$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}OH$, durch directe Chlorirung zu gelangen, und mit Erfolg.

Es zeigte sich, dass der Ersatz des im Benzaldoxim an Kohlenstoff gebundenen Aldoximwasserstoffs durch Chlor mit der grössten Leichtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

Leitet man in trockenes α-Benzaldoxim einen trockenen salzsäurefreien Chlorstrom ein, so tritt nach kurzer Zeit eine äusserst heftige Reaction ein. Die Flüssigkeit kommt in's Sieden und unter theilweiser Verkohlung scheidet sich ein weisser Körper vom Schmelz-

[1]) Zeitschr. f. Chem. 3, 529.
[2]) Diese Berichte 6, 321.
[3]) Diese Berichte 20, 630.
[4]) Ann. d. Chem. 274, 75.

punkt 108° ab. Um die Reaction zu mässigen, wurde das Benzaldoxim mit absolutem Aether verdünnt, und Chlor unter Wasserkühlung eingeleitet. Die Lösung färbt sich dabei zunächst dunkelgrün und nach etwa 10 Minuten scheidet sich ein weisser Körper ab.

Bei längerem Einleiten von Chlor verschwindet jedoch die weisse Fällung und die Lösung färbt sich unter starker Salzsäureentwicklung gelb.

Um die Salzsäure zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mit einer concentrirten Sodalösung geschüttelt und der Aether dann im Exsiccator abgedunstet.

Es blieben farblose, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 114 bis 115° zurück, die aus Aether umkrystallisirt wurden.

Die Analyse der Verbindung ergab:

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

Procente: C 70.6, H 4.2, N 11.8.

Gef. » » 70.5, » 4.4, » 11.8.

Die Analyse sowie der Schmelzpunkt stimmen auf Benzildioximhyperoxyd. Als solches wurde der Körper ausserdem noch dadurch charakterisirt, dass es mit auf anderem Wege dargestelltem Hyperoxyd gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes ergab.

Da somit dieses Endproduct der Reaction anscheinend durch bestimmte Umwandlungen des von uns gesuchten Benzhydroximsäurechlorids entstanden sein musste, (auf dies liess die Entwicklung von Salzsäure schliessen), so wurde der Versuch wiederholt, um den *zuerst ausfallenden weissen Körper zu isoliren.*

Zu diesem Zwecke wurde Chlor nur bis zum Eintreten der weissen Fällung eingeleitet. Der abfiltrirte feste Körper wurde mit Sodalösung geschüttelt (dabei verflüssigte sich ein Theil desselben) und in Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein weisser Körper vom Schmelzpunkt 125° zurück. Derselbe erwies sich trotz der Behandlung mit Soda als schwach chlorhaltig und konnte nur durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten werden. Die Analyse sowohl als das chemische Verhalten zeigten, dass wir Isobenzaldoxim vor uns hatten.

Nach den bis jetzt beschriebenen Versuchen würde also Chlor auf α-Benzaldoxim in der Weise einwirken, dass es das letztere zuerst in salzsaures β-Benzaldoxim und dann in Benzildioximhyperoxyd überführt.

Es musste aber, entsprechend der Bildung von Salzsäure, bei der Reaction noch ein anderes Zwischenproduct auftreten. Wenn man das zuerst ausfallende weisse Product nach dem Behandeln mit Soda mit Kalilauge kocht, Eisenchlorid und Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zugiebt, so erhält man eine deutliche Reaction auf Benzhy-

droxamsäure, was darauf schliessen liess, dass der gesuchte Chlorkörper wenigstens in kleiner Quantität vorhanden sein musste.

Es wurde deshalb ein neuer Versuch angestellt und Chlor so lange in die ätherische Lösung von β-Benzaldoxim eingeleitet, bis die am Beginn grün gefärbte Lösung gelb geworden war und stark Salzsäure entwickelte. Man behandelte nun nicht mehr mit Soda, sondern verdunstete den Aether sofort. Es blieb ein Oel zurück, welches scharf roch und intensive Hydroxamsäurereaction nach dem Kochen mit Alkali zeigte, im Oele musste somit Benzhydroximsäurechlorid enthalten sein.

Nach 3tägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure wurde das Oel theilweise fest. Die feste Substanz von den öligen Antheilen getrennt, zeigt den Schmp. 48°. Die neue Verbindung zeigt ein ganz eigenthümliches Verhalten; gegen Wasser ziemlich beständig, wird sie durch Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung zersetzt, indem sie zu einem Oel zerfliesst. Dieses Oel erstarrt aber nach kurzer Zeit zu einer festen, bei 114° schmelzenden Substanz, die Benzildioximhyperoxyd ist.

Wir dachten deshalb zunächst ein salzsaures Salz des Benzildioximhyperoxyds in Händen zu haben, etwa eine Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C : N . O \\ \qquad\quad Cl \\ C_6H_5 . C : N . O \\ \qquad\quad H \end{array}$$

Damit schien das Verhalten derselben gegen Alkali zu harmoniren; räthselhaft blieb dabei nur, dass bei dieser Operation stets ein ziemlicher Theil in Lösung ging und die Lösung dann die charakteristische Benzhydroxamsäurereaction zeigte. Es gelang uns, aus einer solchen alkalischen Reactionsflüssigkeit Benzhydroxamsäure in fester Form mit Hülfe ihres Baryumsalzes zu isoliren.

Dass in der festen Verbindung kein salzsaures Benzildioximhyperoxyd vorlag, ergab sich schliesslich daraus, dass es nicht gelang an Benzildioximhyperoxyd Salzsäure anzulagern, dasselbe verhält sich gegen Salzsäure vollständig indifferent.

Es waren somit nun verschiedene andere Formeln zu berücksichtigen, wovon die wichtigsten folgende waren:

$$\begin{array}{l} Cl \\ C_6H_5 . C : N . O \\ C_6H_5 . C : N . O \\ \qquad\quad Cl \end{array} \qquad \begin{array}{l} Cl \\ C_6H_5 . C : N . O \\ C_6H_5 . C : N . O \\ \qquad\quad H \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 . C . Cl \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad N . OH \end{array}$$

Die vollständig durchgeführte Analyse ergab Werthe, die nur auf die letzte Formel, also auf Benzhydroximsäurechlorid stimmten.

Analyse: Ber. für C_7H_6NOCl.

Procente: C 54.02, H 3.9 N 9.0, Cl 22.8.

Gef. » » 53.8, » 4.14, » 9.3, » 23.1.

Der bei 48° schmelzende Körper musste somit das gesuchte Benzhydroximsäurechlorid sein.

Die Darstellung des reinen Körpers gestaltet sich wesentlich einfacher, wenn man statt in ätherischer Lösung in Chloroformlösung unter Eiskühlung arbeitet.

In die gut gekühlte Lösung von Anti- oder Synbenzaldoxim in Chloroform wird so lange ein salzsäurefreier trockener Chlorstrom eingeleitet, bis die zum Beginn auftretende grüne Färbung einer rein gelben gewichen ist und starke Salzsäureentwicklung zu beobachten ist. Das Chloroform wird im Vacuumexsiccator abgedunstet, nach 2 Tagen krystallisirt das Benzhydroximsäurechlorid in derben Prismen; schneller gelingt die Krystallisation durch Einstellen in ein Kältegemisch.

Das Benzhydroximsäurechlorid ist ein äusserst reactionsfähiger Körper, und mögen einige Versuche, die wir damit angestellt haben kurz beschrieben werden.

1) Einwirkung von Ammoniak.

Eine absolut ätherische Lösung von Benzhydroximsäurechlorid wurde mit trocknem Ammoniakgas gesättigt, wobei ein weisser Niederschlag sich bildete. Derselbe wurde abfiltrirt und in Wasser aufgenommen; die wässrige Lösung mit Natriumcarbonat erwärmt und ausgeäthert gab Benzenylamidoxim, das durch Schmelzpunkt und Eisenchloridreaction nachgewiesen wurde. Auch die vom weissen Niederschlag abfiltrirte ätherische Lösung enthielt Benzenylamidoxim.

2) Einwirkung von Dipropylamin auf Benzhydroximsäurechlorid.

Löst man Benzhydroximsäurechlorid in absolutem Aether und giebt 2 Mol. Dipropylamin zu, so entsteht sofort eine weisse Fällung von salzsaurem Dipropylamin. Beim Verdunsten der ätherischen bleibt ein Oel zurück, das nach einigem Stehen im Exsiccator zu flachen Tafeln vom Schmp. 62—66° erstarrt. In Aether ist die Verbindung leicht löslich, scheidet sich aber stets zunächst als Oel ab, sie ist Dipropylamidoxim, $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . N(C_3H_7)_2$ / $N . OH$.

Analyse: Ber. Procente: C 68.1, H 9.09, N 12.72.

Gef. » » 67.9, » 9.18, » 13.0.

---

[1]) Lossen, diese Berichte 25, 442.

3) Einwirkung von Silberbenzoat.

Diese Reaction war von Interesse, weil sich mit Hülfe derselben das Isomere des Benzoylesters der Benzhydroxamsäure (Dibenzhydroxamsäure), die Dibenzhydroximsäure

$$C_6H_5 . \underset{\ddot{N} . OH}{C} . O . CO . C_6H_5$$

musste darstellen lassen.

Benzhydroximsäurechlorid in ätherischer Lösung wirkt leicht auf Silberbenzoat ein. Nach $^3/_4$ Stunden fängt die ätherische Lösung an Krystallnadeln abzuscheiden. Man filtrirt und verdunstet den Aether, es bleibt dabei eine Substanz vom Schmp. 95° zurück, deren Analyse auf Dibenzhydroximsäure stimmt.

Analyse: Ber. Procente: C 69.7, H 4.5, N 5.8.
Gef. » » 69.4, » 4.5, » 6.0.

Als der Schmelzpunkt der Verbindung nach einigen Tagen controllirt wurde, ergab es sich, dass derselbe bedeutend gestiegen war, und nach einmaligem Umkrystallisiren erhielt man Krystalle vom Schmp. 161°, die in ihren Eigenschaften mit dem Benzoylester der Benzhydroxamsäure (Dibenzhydroxamsäure) übereinstimmten.

Um uns von dieser eigenthümlichen Umlagerung zu überzeugen wiederholten wir den Versuch; der Aether wurde nach der Einwirkung sofort verdunstet, die leicht lösliche Verbindung aus wenig Aether umkrystallisirt zeigte den Schmp. 95° und gab wieder auf Dibenzhydroximsäure stimmende Zahlen

Analyse: Ber. Procente: N 5.8.
Gef. » » 5.95.

Mit Kalilauge erwärmt, erhielt man eine Lösung, die die charakteristische Benzhydroxamsäurereaction mit Eisenchlorid zeigte.

Es bestätigte sich, dass diese primär entstehende Dibenzhydroximsäure allmählich in den Benzoylester der Benzhydroxamsäure übergeht. Frisch dargestellt schmilzt sie bei 95°, schon nach 2 Stunden bei 103° und nach 2 Tagen liegt der Schmelzpunkt zwischen 158—161°, ist also identisch mit demjenigen des Benzoylesters der Benzhydroxamsäure.

Die hier vor sich gehende Umlagerung wird durch folgendes Schema versinnlicht.

$$C_6H_5 . \underset{\ddot{N} . OH}{\overset{//}{C}} . O . CO . C_6H_5 \quad = \quad C_6H_5 . C . OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad N . O . CO . C_6H_5$$

Die mitgetheilten Beobachtungen über die Existenz der Dibenzhydroximsäure sind wichtig in Bezug auf einen Ausspruch von Lossen, den ich hier wörtlich wiedergeben möchte: »Eine Säure $C_6H_5 . \underset{\ddot{N}OH}{C{-}O} . CO . C_6H_5$ existirt nicht, weder als solche noch in

ihren Salzen. Wenn Werner meine Arbeiten aufmerksam liest, so wird er finden, dass die Existenz dieser Verbindung höchst unwahrscheinlich ist, weil ich nachgewiesen habe, dass unter Bedingungen, die ihrer Bildung am günstigsten sind, die isomere Dibenzhydroxamsäure entsteht«.

Lossen hat sich somit in Bezug auf die Existenzfähigkeit der Dibenzhydroximsäure getäuscht, die Verbindung besteht, ist aber nur wenig beständig, und lagert sich wahrscheinlich unter den von Lossen eingehaltenen Versuchsbedingungen in den isomeren Körper um.

Ueber Derivate der Dibenzhydroximsäure soll in einer späteren Abhandlung Näheres mitgetheilt werden.

4) Einwirkung von Silbernitrit.

Wir hofften durch Einwirkung von Silbernitrit auf Benzhydroximsäurechlorid zur Benzolnitrolsäure zu gelangen. Die beiden Körper reagiren denn auch mit einander, es tritt jedoch salpetrige Säure auf und das Endproduct ist Benzildioximhyperoxyd. Vielleicht gelingt es aber dennoch unter veränderten Bedingungen die Nitrolsäure zu fassen.

5) Einwirkung von Natriumalkoholat.

Die Einwirkung von Natriumalkoholat in absoluter alkoholischer Lösung auf Benzhydroximsäurechlorid ergab als wesentliche Producte Aethybenzhydroximsäure und Diphenylharnstoff, doch muss die Reaction noch eingehend studirt werden.

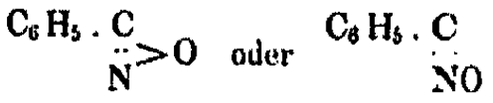
6) Einwirkung von Soda.

Die eigenthümlichste Veränderung erleidet das Benzhydroximsäurechlorid unter dem Einfluss von Soda.

Schüttelt man dasselbe mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat, so wird dasselbe sofort ölig, die Entwicklung von Kohlensäure beweist, dass gleichzeitig Salzsäure abgespalten wird. Mit dem Verflüssigen des Benzhydroximsäurechlorids tritt gleichzeitig ein die Nasenschleimhäute angreifender, entfernt an Phenylcyanat erinnernder Geruch auf, der nach und nach unter gleichzeitigem Festwerden des Oeles verschwindet. Der feste Körper aus Aether umkrystallisirt, zeigte den Schmp. 112° und war reines Benzildioximhyperoxyd, was durch Ueberführen in γ-Benzildioxim nach Angeli bewiesen wurde.

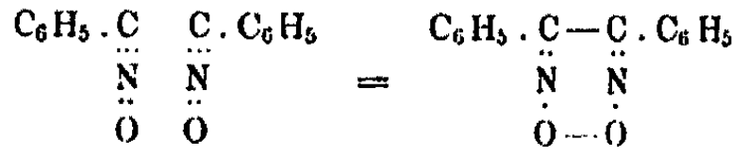
Die leichte Reactionsfähigkeit des Benzhydroximsäurechlorids mit Natriumcarbonat erinnert in vieler Hinsicht an die Einwirkung der Soda auf die Acetate der Synaldoxime, und wird man nicht fehl gehen, wenn man demselben die sterische Formel $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . Cl$ / $N . OH$ zuertheilt. Die Einwirkung der Soda bedingt dann primär eine Abspaltung von Salzsäure, und das zuerst entstehende ölige Product

muss ein Isomeres des Phenylisocyanats darstellen, dem eine der beiden Formeln



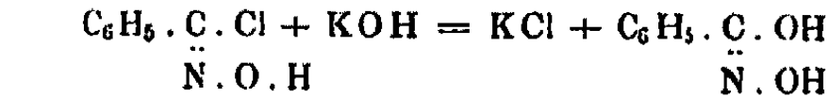
zuzuertheilen ist.

Die erste hat wenig Wahrscheinlichkeit, weil bei Kohlenstoff-Sauerstoffbindung eine Polymerisation zu Benzildioximhyperoxyd unter Auflösung dieser Bindung erfolgen müsste, was den relativen Bindefestigkeiten nicht entspricht. Viel wahrscheinlicher erscheint mir die zweite Formel, die diese Polymerisation leicht erklärt.

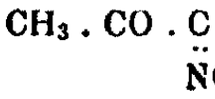


Um die Natur des öligen Products näher festzustellen, haben wir zunächst nur einen Versuch ausgeführt. Wir haben dasselbe in ätherischer Lösung mit Säure kräftig durchgeschüttelt. Es scheidet sich dabei ein weisser Niederschlag ab, der in wässriger Lösung Fehling'sche Lösung reducirt, also wahrscheinlich salzsaures Hydroxylamin ist, welches nach folgender Gleichung entstanden sein wird.

Die Einwirkung von Kalihydrat auf Benzhydroximsäurechlorid erfolgt nach 2 Richtungen. Einerseits verläuft die Wirkung ähnlich derjenigen des Natriumcarbonats: Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Benzildioximhyperoxyd, andererseits tritt ein Ersatz von Chlor durch Hydroxyl ein, unter Bildung von Benzhydroxamsäure.



Die beim Benzhydroximsäurechlorid beobachtete Umwandlung durch Natriumcarbonat giebt uns die Erklärung für die Constitution zweier in der Litteratur verzeichneten Verbindungen.

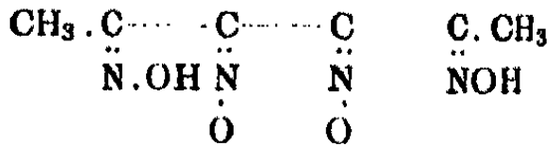
Sandmeyer erwähnt, dass aus Isonitrosochloraceton  , durch Natriumcarbonat Salzsäure abgespalten wird, und ein in Wasser unlösliches, den Gaumen ähnlich wie Blausäure reizendes Oel entsteht, welches im Exsiccator zu einem dicken Syrup eintrocknet.

L. Claisen und Manasse erwähnen, dass Isonitrosochloracetophenon bei andauerndem Schütteln mit wässrigem kohlensaurem Natron zu öligen Tropfen vergeht.

Robert Behrend und Jacob Schmitz erwähnen bei ihrer Untersuchung über die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton, dass aus dem

Oxim des Salpetrigesters des Isonitrosoacetons, $CH_3.\overset{\cdot\cdot}{C}(N.OH)-\overset{\cdot\cdot}{C}(NOH).O.NO$, beim Versetzen seiner wässrigen Lösung mit Soda oder Natriumcarbonat unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein schwer lösliches Krystallpulver entsteht, das bei 191° sich zersetzt und nach der Analyse durch Abspaltung von salpetriger Säure aus dem ursprünglichen Körper entstanden ist.

Alle Eigenschaften der Verbindung scheinen darauf hinzuweisen, dass derselben die Formel



zukommt.

Alle die erwähnten Reactionen verlaufen also anscheinend analog der beim Benzhydroximsäurechlorid beobachteten. Interessant erscheint deshalb, dass nach den Untersuchungen von Hantzsch sich das Chlorantiglyoxim, $Cl.\overset{\cdot\cdot}{C}(HO.\overset{\cdot\cdot}{N})-\overset{\cdot\cdot}{C}(N.OH).H$, wesentlich verschieden verhält, indem dasselbe unter Umständen unter Abspaltung von unterchloriger Säure zersetzt wird.

Universitätslaboratorium Zürich, Juli 1894.

---

414. R. Meldola und J. W. Streatfeild: Notiz über Paradinitrodiazoamidobenzol.

[Berichtigung.]

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft dieser Berichte [1]) ist eine Abhandlung von Br. Pawlewski über die oben genannte Verbindung erschienen, in welcher er die Resultate beschreibt, die er bei der Reduction der genannten Dinitrodiazoamidoverbindung unter verschiedenen Bedingungen erhalten hat. Wir haben nicht die Absicht, in die interessante Untersuchung einzugreifen, welche der Autor in Angriff genommen hat, doch befinden sich unter seinen Angaben einige Ungenauigkeiten betreffs unserer Arbeit, welche wir zu berichtigen wünschen. Er sagt, wir hätten »als einziges Reductionsproduct nur das *p*-Phenylendiamin« erhalten. Dies ist nicht der Fall, denn wir haben auch noch andere durch Reduction der alkalischen Lösung mit Ammoniumsulfid erhaltene Verbindungen beschrieben und die weitere Untersuchung dieser Producte in Aussicht gestellt [2]). Die Bildung von *p*-Phenylendiamin als

[1]) Diese Berichte 27, 1565. [2]) Journ. Chem. Soc. Trans. 1886, 628.

Endproduct ist nur richtig bei Anwendung saurer Reductionsmittel oder von Zinkstaub und alkoholischem Alkali bei langem Kochen.

Das Paradinitrodiazoamidobenzol wurde von Griess [1]) entdeckt. Hr. Pawlewsk giebt als den von uns gefundenen Schmelzpunkt 223° an. Unser im Jahre 1886 hergestelltes Präparat erwies sich bei der Analyse als rein [2]), es war aus Alkohol umkrystallisirt worden. In einer späteren Abhandlung haben wir jedoch festgestellt, dass die sogenannten Schmelzpunkte dieser leicht zersetzlichen Verbindungen sehr veränderlich sind, indem wir durch sehr schnelle Erhöhung der Temperatur des Bades den Schmelzpunkt bis auf 228° [3]) erhöhen konnten. Wir geben zu, dass der von dem Autor angegebene Schmelzpunkt, 231°, wahrscheinlich richtiger ist, als der von uns angegebene, da wir nicht siedendes Epichlorhydrin als Lösungsmittel anwandten, aber es ist unrichtig, 223° als Schmelzpunkt auf unsere Angabe hin anzugeben, ohne eine weitere Erklärung hinzuzufügen.

Hr. Pawlewski spricht von der magentarothen Farbe, welche beim Auflösen der Dinitrodiazoverbindung in kalter alkoholischer Alkalilauge auftritt, als ob diese Färbung von einem selbst in der Kälte sofort entstehenden Reductionsproduct herrühre. Wenn wir ihn in diesem Punkte nicht missverstanden haben, so würden wir gern erfahren, auf welchem Beweise diese Feststellung beruht, da nach unserer Erfahrung die zuerst hervorgerufene rothe Farbe einfach die Folge der Bildung eines Salzes der Dinitrodiazoamidoverbindung ist; denn die letztgenannte Verbindung wird auf Zusatz von Säuren unverändert aus der Lösung abgeschieden.

Ferner lässt sich das Salz, wie wir im Jahre 1886 gezeigt haben, leicht in einen Aethyl-etc.-Aether überführen, wenn man es in Lösung mit dem Jodid eines Alkoholradicals erhitzt:

$$NO_2 . C_6H_4 . N_2 . N(K)C_6H_4NO_2 + C_2H_5J + NO_2 . C_6H_4 . N_2 . N(C_2H_5)C_6H_4 . NO_2 + KJ.$$

Wir haben auch einige von diesen Salzen isolirt und beschrieben; dieselben stellen sämmtlich gefärbte Verbindungen dar, das Silber- und Cadmiumsalz besonders besitzen, wie angegeben wurde, eine leuchtend rothe Farbe. [4])

Wir haben die Aufmerksamkeit auf diese Punkte gelenkt, weil wir uns, ohne irgend welchen Anspruch auf Priorität erheben zu wollen, das Recht wahren möchten, das Studium der Reductionsproducte des Paradinitrodiazoamidobenzols und der daraus durch Ammoniumsulfid entstehenden Verbindungen, welche wir im Jahre 1886 beschrieben haben, fortzusetzen.

[1]) Ann. d. Chem. 121, 271. [2]) Journ. Chem. Soc. Trans. 1886, 627.
[3]) Journ. Chem. Soc. Trans. 1889, 416.
[4]) Journ. Chem. Soc. Trans. 1887, 445.

415. Emil Fischer und Paul Hunsalz: Ueber den Hydrazinoacetaldehyd II[1]). (Hydrazinoäthanal).

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Das in der ersten Mittheilung beschriebene Hydrazinoacetal liefert durch Substitution an der Hydrazingruppe eine Reihe von Derivaten, welche zum Theil durch nachfolgende Spaltung mit Salzsäure in Abkömmlinge des Hydrazinoaldehyds übergeführt werden können. Die letzteren sind aber meist wenig beständig, verwandeln sich vielmehr durch Wirkung der Aldehydgruppe in Condensationsproducte. Genauer wurde dieser Vorgang untersucht bei dem Thioharnstoff, welcher aus dem Hydrazinoacetal und Phenylsenföl entsteht.

Ferner enthält die Mittheilung noch einige ergänzende Angaben über andere Harnstoffderivate des Hydrazinoacetals und endlich eine Beschreibung seiner Methylirungsproducte.

Acetalylphenylthiosemicarbazid.

Nach den früheren Erfahrungen über die Harnstoffbildung bei den Hydrazinen musste man erwarten, dass diese aus Hydrazinoacetal und Phenylsenföl entstehende und in der ersten Mittheilung schon beschriebene Verbindung die Structur

$$SC<\begin{matrix}NH\,.\,NH\,.\,CH_2\,.\,CH(O\,C_2H_5)_2\\NH\,.\,C_6H_5\end{matrix}$$

oder eine tautomere Form besitze, das Verhalten gegen salpetrige Säure und die Verwandlung in ein Derivat des Imidazols haben uns aber zu der Ueberzeugung geführt, dass hier die Structurformel

$$C_6H_5\,.\,NH\,.\,CS\,.\,\underset{\displaystyle NH_2}{N}\,.\,CH_2\,.\,CH(O\,C_2H_5)_2$$

anzunehmen ist.

Einwirkung der salpetrigen Säure. Löst man das Acetalylphenylthiosemicarbazid in 5 Theilen Eisessig und fügt unter Kühlung und kräftigem Schütteln allmählich die äquimoleculare Menge festes Natriumnitrit zu, so färbt sich die Flüssigkeit in dem Maasse, wie das Salz gelöst wird, gelblich-grün, entwickelt etwas Gas und trübt sich gegen Ende der Operation.

Auf Zusatz von Wasser fällt das Reactionsproduct als farbloses Oel aus, welches aber nach wenigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. Dasselbe ist nichts anderes als das von Wohl und Marckwald[2]) beschriebene Acetalylphenylthiocarbamid.

[1]) Diese Berichte 27, 178. [2]) Diese Berichte 22, 569.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_2N_2S$.

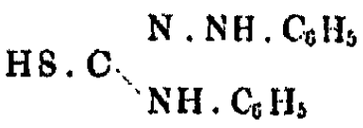
Procente: C 58.21, H 7.46, N 10.44.

Gef. » » 57.87, » 7.67, » 10.22.

Die weitere Identificirung wurde durch einen genauen Vergleich beider Präparate geführt.

Durch die salpetrige Säure wird mithin ein Stickstoffatom aus der Hydrazingruppe abgelöst, und der Vorgang entspricht der bekannten Spaltung der unsymmetrischen secundären Hydrazine.

Diese Reaction spricht um so mehr für die Richtigkeit der oben gegebenen Structurformel, da der gleiche Versuch bei dem Diphenylthiosemicarbazid, für welches man aus anderen Thatsachen die Formel

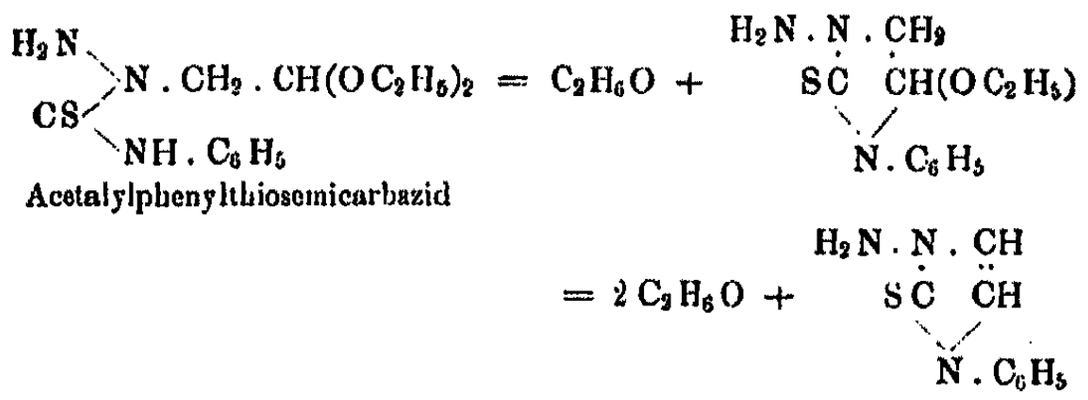


abgeleitet hat, ein ganz anderes Resultat ergab.

Verwandlung des Acetalylphenylthiosemicarbazids in ein Derivat des Imidazols.

Wie schon früher mitgetheilt wurde, verliert das Acetalylphenylthiosemicarbazid beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zunächst ein Molekül Alkohol und verwandelt sich in eine Base $C_{11}H_{16}N_3SO$. Daraus entsteht beim Kochen mit starken Säuren durch abermalige Abspaltung von Alkohol eine neue Verbindung $C_9H_9N_3S$. Wird diese endlich mit salpetriger Säure behandelt, so verliert sie ein Stickstoffatom und den Schwefel und geht in das von Wohl und Marckwald entdeckte Phenylimidazol[1]) über.

Diese Reactionen erklären sich durch folgende Structurformeln der neuen Verbindungen:



Acetalylphenylthiosemicarbazid

und entsprechen im Wesentlichen den von Wohl und Marckwald beobachteten Verwandlungen des Acetalylphenylthiocarbamids.

Entsprechend ihren Beziehungen zum Phenylimidazol nennen wir die sauerstofffreie Base

---

[1]) Diese Berichte 22, 575.

Phenylthioamidodihydroimidazol.

Dieselbe entsteht sowohl aus der früher schon beschriebenen Aethoxyverbindung wie direct aus dem Acetalylphenylthiosemicarbazid durch Erhitzen mit starker Salzsäure. Das zweite Verfahren ist das bequemere.

Man löst das Thiosemicarbazid in der dreifachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 und erhitzt im verschlossenen Rohr drei Stunden lang auf 100°. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach braun und scheidet besonders beim Erkalten das Hydrochlorat der neuen Base in reichlicher Menge ab. Gleichzeitig entsteht Chloräthyl, welches beim Oeffnen des Rohrs stürmisch entweicht. Um die Krystallisation zu vervollständigen, wird die Flüssigkeit stark abgekühlt, dann das Hydrochlorat auf Glaswolle filtrirt und mit wenig starker Salzsäure gewaschen. Die Ausbeute an dem fast reinen Salz betrug durchschnittlich 45 pCt. der Theorie.

Die Verarbeitung der Mutterlauge lohnt sich nicht.

Uebergiesst man das gepulverte Salz mit verdünnter Natronlauge, so scheidet sich die Base zunächst als Oel ab, welches mit ziemlich viel Aether aufgenommen wird. Aus der durch Abdampfen concentrirten ätherischen Lösung scheidet sich die Substanz in grossen harten Krystallen aus, welche durch Wiederholung der Krystallisation aus Aether völlig farblos werden und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_9H_9N_3S$ haben.

Analyse: Ber. Proc.: C 56.54, H 4.71, N 21.98, S 16.75.
Gef. » » 56.57, » 5.06, » 21.83, » 16.62.

Die Verbindung schmilzt bei 89°. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem etwas leichter, dagegen in starken Alkalien fast unlöslich. In Alkohol löst sie sich sehr leicht, dagegen in Aether wieder etwas schwieriger. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung nicht, schwärzt aber gelbes Quecksilberoxyd beim Kochen der wässrig-alkoholischen Lösung.

Das schon beschriebene Hydrochlorat schmilzt gegen 165° unter Zersetzung, von reinem Wasser wird es theilweise zerlegt, wobei die Base sich ölförmig abscheidet, in verdünnter Salzsäure löst es sich dagegen leicht und kann daraus durch starke Salzsäure oder Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff gefällt werden. Im Vacuum getrocknet besitzt es die Formel $C_9H_9N_3S \cdot HCl$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.60.
Gef. » » 16.03.

Das Chloroplatinat ist durch seine sehr geringe Löslichkeit selbst in heissem Wasser ausgezeichnet. Es fällt aus der salzsauren Lösung durch Platinchlorid als dunkelrother Niederschlag aus, welcher beim Kochen körnig-krystallinisch wird.

Ebenso wenig löslich ist eine Verbindung der Base mit Silbernitrat. Dieselbe fällt als farbloser flockiger Niederschlag bei Zusatz von Silberlösung zu einer Lösung der Base in Wasser, verdünntem Alkohol oder stark verdünnter Salpetersäure.

Eine Benzylidenverbindung entsteht durch einstündiges Erhitzen der Base mit etwas mehr als der äquimolecularen Menge von Benzaldehyd auf 100° und scheidet sich beim Abkühlen des röthlich gefärbten, öligen Productes oder noch schneller auf Zusatz von Aether krystallinisch ab. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie langgestreckte, glänzende, gelbe Blättchen, welche bei 140—141° schmelzen. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird die Verbindung in die Componenten gespalten.

Ueberführung des Phenylthioamidodihydroimidazols in Phenylimidazol. Versetzt man die Lösung der Schwefelbase in der vierfachen Menge 10proc. Salzsäure bei gelinder Wärme mit einem Ueberschuss von Natriumnitrit, so findet alsbald eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt, und die Flüssigkeit enthält sofort reichliche Mengen von Schwefelsäure. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet und die Lösung enthält jetzt das Phenylimidazol. Dasselbe wurde mit Alkali abgeschieden und in das charakteristische Chloroplatinat verwandelt. Analyse, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften desselben stimmten genau mit den Angaben von Wohl und Marckwald[1]) überein.

Analyse: Ber. für $(C_9H_8N_2)_2H_2PtCl_6$

Procente: Pt 27.90, N 8.04.

Gef. » » 27.86, » 7.92.

Acetalylphenylsemicarbazid,

$C_6H_5 . NH . CO . N_2H_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$.

Zu einer gut gekühlten Lösung von 5 Th. Hydrazinoacetal in der gleichen Menge Aether lässt man eine ebenfalls 50 procentige ätherische Lösung von 4 Th. Phenylcyanat eintropfen. Unter mässiger Erwärmung vollzieht sich die Reaction, und bei starker Abkühlung der Flüssigkeit fällt der neue Harnstoff krystallinisch aus. Derselbe wird filtrirt und aus warmem Aether oder Petroläther umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{21}N_3O_3$.

Procente: C 58.42, H 7.86, N 15.73.

Gef. » » 58.09, » 8.08, » 15.53.

[1]) Diese Berichte 22, 576.

Die Substanz schmilzt bei 65—66°, bildet farblose meist sternförmig verwachsene Nadeln und ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und in warmem Aether sehr leicht löslich.

Durch weitere Einwirkung von Phenylcyanat geht sie über in den Doppelharnstoff $(C_6H_5.NH.CO)_2N_2H.CH_2CH(OC_2H_5)_2$. Derselbe entsteht direct, wenn bei der obigen Darstellung die Menge des Phenylcyanats verdoppelt wird. Er scheidet sich ebenfalls aus dem Aether krystallinisch ab und kann durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol leicht gereinigt werden.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}N_4O_4$.

Proc.: C 62.18, H 6.73, N 14.50.
Gef. » » 62.01, » 6.68, » 14.63.

Die feinen Nadeln schmelzen bei 171—172° und sind in Aether auch in der Wärme fast unlöslich.

Methylirung des Hydrazinoacetal.

Die wiederholte Behandlung des Hydrazinoacetals mit Jodmethyl liefert als Hauptproduct das Acetalyldimethylhydrazoniumjodid,

$$(C_2H_5O)_2CH.CH_2-N(CH_3)(J)(CH_3)-NH_2$$

5 Theile Hydrazinoacetal werden mit 9 Th. Methylalkohol und 6 Th. Jodmethyl eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten fügt man 2.2 Th. fein gepulvertes Aetzkali zu, schüttelt so lange, bis dasselbe in Jodkalium verwandelt ist, setzt abermals 6 Th. Jodmethyl hinzu und kocht wiederum eine Stunde. Die filtrirte Lösung wird dann in einer Platinschale auf dem Wasserbade möglichst rasch verdampft und der dunkelbraune ölige Rückstand mit 50proc. Kalilauge behandelt. Das hierbei ungelöst bleibende ölige Hydrazoniumjodid wird mehrmals mit Aether gewaschen, dann von der alkalischen Flüssigkeit möglichst vollständig getrennt und schliesslich mit Chloroform, in welchem es leicht löslich ist, aufgenommen. Beim Verdunsten bleibt das Jodid wieder als schwach braunes Oel zurück. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

Aehnliche Eigenschaften besitzt das Chlorid, welches durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Chlorsilber erhalten wird.

Schöner ist das Chloroplatinat. Dasselbe fällt aus der concentrirten wässrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Platinchlorid krystallinisch aus. Es ist in warmem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in grossen rothgelben Blättern, welche im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $(C_8H_{21}N_2O_2)_2PtCl_6$ haben.

Analyse: Ber. Procente: Pt 25.56, N 7.36, C 25.21, H 5.51.
Gef. » » 25.58, » 7.33, » 24.78 » 5.45.

Die Substanz verliert bei 100° nicht an Gewicht und schmilzt gegen 165° unter Zersetzung. Noch schwerer löslich in Wasser ist das saure Ferrocyanid, welches aus der angesäuerten Lösung des Hydrochlorats durch Ferrocyankalium sofort krystallinisch gefällt wird.

Das Pikrat ist gleichfalls in Wasser recht schwer löslich, bildet aber ein gelbes, zähes Oel. Die freie Hydrazoniumbase gleicht durchaus den quaternären Ammoniumhydroxyden.

Aehnlich dem Hydrazinoacetal wird auch die Hydrazoniumverbindung durch starke Salzsäure schon in der Kälte rasch verändert und es entsteht ein Product, welches Silberoxyd stark reducirt und höchst wahrscheinlich der entsprechende Aldehyd von der Formel $CHO.CH_2.N(CH_3)_2ClNH_2$ ist. Für die Bereitung desselben löst man das Acetalyldimethylhydrazoniumchlorid in der dreifachen Menge Wasser und leitet unter sehr guter Abkühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein.

Die Lösung färbt sich dabei bräunlich und nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Spaltung beendet. Leider haben wir bisher kein krystallisirendes Derivat der neuen Base erhalten. Am schönsten ist noch das Chloroplatinat. Dasselbe fällt direct aus der oben erwähnten salzsauren Lösung auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid als hellgelber amorpher Niederschlag aus.

Für die Analyse wurde es im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für $(C_4N_2H_{11}O)_2PtCl_6$.

Procente: Pt 31.70, N 9.12.

Gef. » » 32.45, » 8.69.

Die Resultate derselben lassen zwar an Genauigkeit zu wünschen übrig, aber sie scheinen uns doch zu beweisen, dass das Product der Hauptmenge nach das Chloroplatinat des gesuchten Aldehyds ist. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol.

Der Versuch, den Aldehyd mit Silberoxyd in eine dem Betaïn ähnliche Verbindung umzuwandeln, lieferte zwar eine Säure, welche aber bisher nicht gereinigt werden konnte.

416. C. Haeussermann und Fr. Grell: Zur Kenntniss der Dinitrotoluole.

(Eingegangen am 30. Juli).

Beilstein und Kuhlberg[1]) haben bereits vor einer langen Reihe von Jahren das *m*-Nitrotoluol der gemässigten Einwirkung der concentrirten Salpetersäure unterworfen und dabei ein von ihnen als γ bezeichnetes Dinitrotoluol vom Schmp. 60° erhalten. Wiewohl ernstliche Zweifel darüber, dass diesem Körper die ihm später von Beilstein[2]) zugeschriebene Constitution $CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$ zukommt, kaum bestehen, so steht doch zur Zeit der directe Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung noch aus.

Wir haben nun das Product der Einwirkung der Salpetersäure (und Salpeterschwefelsäure) auf das *m*-Nitrotoluol aufs Neue untersuchen zu sollen geglaubt, weil wir es für unwahrscheinlich hielten, dass dasselbe einheitlicher Natur ist, wie man nach den Mittheilungen von Beilstein und Kuhlberg annehmen muss.

Unsere Versuche haben nun zunächst ergeben, dass durch Einwirkung von Salpetersäure d = 1.5 oder von Salpeterschwefelsäure[3]) auf *m*-Nitrotoluol bei einer 95° nicht übersteigenden Temperatur ein Gemenge von Nitrokörpern entsteht, welches sich durch Destillation mit Wasserdampf in ein leichter flüchtiges Oel und in schwerer flüchtige, in heissem Wasser etwas lösliche Nadeln trennen lässt.

Die letzteren schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff bei 61° und liefern beim Erhitzen mit Salpetersäure d = 1.5 auf 140° oder beim Kochen mit Chromsäuregemisch die bereits von Claus und Halberstadt[4]) durch Nitriren der *p*-Nitrobenzoësäure erhaltene *m-p*-Dinitrobenzoësäure vom Schmp. 163—164°. Auch stimmen die physikalischen Eigenschaften der Nadeln mit denjenigen des 1.3.4-Dinitrotoluols überein, welches wir zum Zweck des Vergleichs aus dem *m*-Nitro-*p*-Toluidin[5]) durch Austausch der Amido- gegen die Nitrogruppe mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction[6]) dargestellt und weiterhin gleichfalls in die *m-p*-Dinitrobenzoësäure übergeführt haben. Hierdurch ist in einwurfs-

[1]) Ann. d. Chem. 155, 25.

[2]) Handb. d. organ. Chem. II. Aufl. 2, 68, III. Aufl. 2, 93.

[3]) Auf 100 Gew.-Th. des Nitrokörpers wurde eine Mischung von 75 Gewichtsth. Salpetersäure d = 1.5 mit 150 Gewichtsth. Schwefelsäure d = 1.84 verwendet.

[4]) Diese Berichte 13, 815. Der etwas höhere Schmelzpunkt unserer Säure erklärt sich durch den höheren Reinheitsgrad.

[5]) Zur Gewinnung dieses Körpers bedienten wir uns des von Gattermann, Diese Berichte 18, 1482 angegebenen Verfahrens.

[6]) Diese Berichte 20, 1494.

freier Weise festgestellt, dass das γ-Dinitrotoluol in der That die einzelnen Gruppen in der von Beilstein vermutheten Anordnung enthält.

Das mit den Wasserdämpfen zuerst überdestillirte Oel, dessen Menge diejenige der Nadeln erheblich übersteigt, blieb auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und liess sich durch Lösungsmittel nicht in seine Componenten zerlegen. Dagegen lieferte es beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 140° oder beim Kochen mit Chromsäuregemisch zwei in Form ihrer Baryumsalze trennbare Dinitrobenzoësäuren, von welchen die eine bei 164—165°, die andere bei 203° schmilzt. Auf Grund dieses Ergebnisses halten wir uns für berechtigt, das Oel als ein Gemenge von 1.3.4- mit 1.3.5-Dinitrotoluol (Schmp. 92°) anzusprechen und somit die gleichzeitige Bildung beider Isomeren beim Nitriren des *m*-Nitrotoluols unter den angegebenen Bedingungen für erwiesen zu betrachten.

Hiermit steht, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, die flüssige Beschaffenheit des Materials keineswegs im Widerspruch. Schmilzt man nämlich reines 1.3.5- mit reinem 1.3.4-Dinitrotoluol unter Wasser im Verhältniss von 2:5, 1:5, 1:1, 2:1 zusammen, so erhält man Gemenge, von welchen das erstgenannte wenigstens bei Sommertemperatur lange Zeit flüssig bleibt, während die übrigen sich zwischen 42—72° vollkommen verflüssigen.

Die Erscheinung, dass geringe Mengen eines Isomeren den Erweichungspunkt sehr erheblich herabzusetzen vermögen, zeigt sich auch in hohem Grade bei den Gemengen von 1.2.4- mit 1.2.6-Dinitrotoluol. Die Mischungen beider Isomeren in den oben angegebenen Verhältnissen beginnen bereits bei 36° resp. 42, 38 und 45° theilweise flüssig zu werden und sind bei einer nur ca. 6—15° höher liegenden Temperatur vollkommen geschmolzen. Eine Trennung derartiger Gemenge in die Einzelbestandtheile gelingt in der Regel nicht; insbesondere lässt sich aus dem Product der Nitrirung des *o*-Nitrotoluols nur ein kleiner Theil des in überwiegender Menge gebildeten 1.2.4-Dinitrotoluols als solches isoliren[1]). Die Abscheidung von 1.2.6-Dinitrotoluol ist uns überhaupt nur ein einziges Mal geglückt, als wir grosse Mengen des von dem technischen Dinitrotoluol abgepressten, flüssigen und wieder erstarrten Productes durch lange fortgesetztes Umkrystallisiren aus Benzol aufzuarbeiten versuchten.

[1]) Durch Lösen des entsäuerten und getrockneten Rohproducts in dem gleichen Gewicht Benzol und Ausfällen mit einem der Lösung gleichen Volumen Petrolbenzin d = 0.712 bei 16—18°. Das zunächst ausfallende Oel verwandelt sich beim Umrühren nach kurzer Zeit in weisse Nädelchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 71—71.5° schmelzen.

417. F. Gaess und A. Ammelburg: Ueber das Verhalten einiger Nitro-β-diazonaphtaline.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Wie der Eine von uns früher [1]) angab, wird beim Kochen des α_1-β-Dinitro-β_1-diazonaphtalins mit absolutem Alkohol das zu erwartende α_1-β-Dinitronaphtalin stets nur in geringer Ausbeute erhalten, während das isomere α_1-α_4-Dinitro-β_1-diazonaphtalin bei gleicher Behandlung eine befriedigende Ausbeute an α_1-α_4-Dinitronaphtalin [2]) liefert.

Zur Aufklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung haben wir das Verhalten des α_1-β-Dinitro-β_1-diazonaphtalins genauer untersucht. Die Darstellung der Diazoverbindung erfolgte in der Art, dass wir jeweils 5 g Dinitronaphtylamin mit ca. 20 g engl. Schwefelsäure zu einem dünnen Schleim verrieben, hierauf soviel Eis zusetzten, bis keine Erwärmung mehr eintrat, und dann in den feinen Brei bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur allmählich das Doppelte der berechneten Menge, nämlich 3.2 g gepulvertes Natriumnitrit gaben.

Die fortschreitende Diazotirung wurde an der Intensität der Rothfärbung erkannt, welche Tropfen der Diazolösung in sodaalkalischer *R*-Salzlösung hervorriefen. Um einer möglichst vollständigen Ueberführung des Dinitronaphtylamins in die Diazoverbindung sicher zu sein, liessen wir die Lösung noch einige Stunden, unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 5°, stehen. Hierauf wurde die Diazolösung in 300 ccm Alkohol gegeben und dann zum Kochen erhitzt; als eine Probe mit sodaalkoholischer *R*-Salzlösung keine Farbenreaction mehr gab, wurde die beinahe klare alkoholische Lösung filtrirt, zur Abscheidung der Reactionsproducte mit viel Wasser versetzt und, nachdem auch bei weiterem Wasserzusatz nach längerem Stehen nichts mehr ausfiel, vom entstandenen hellgelben Niederschlag abfiltrirt und der Rückstand so lange mit wässrigem Ammoniak ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Der ungelöst bleibende Theil wurde, nachdem verschiedene andere Lösungsmittel versucht worden waren, mit siedendem Aceton ausgezogen und die Lösung mit Thierkohle gereinigt. Beim allmählichen Abdunsten schieden sich langgestreckte, scharf zugespitzte, goldgelb gefärbte, dünne, glänzende Blätter aus, die bei 140—145° ihren Glanz verloren, dunkler wurden und bei 150—152° explodirten. Da die Analyse des Körpers zu einer Formel führte, welche die Anwesenheit von Alkohol bei seiner Entstehung überflüssig erscheinen liess, so versuchten wir die Darstellung durch directes Eingiessen der Diazolösung in Wasser. In der That wurde hierbei der gleiche Körper und zwar in recht befriedigender Ausbeute

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 43, 32. [2]) Ebenda 36.

erhalten. Folgende Arbeitsweise hat sich bewährt: Die wie oben dargestellte Diazolösung wurde unter tüchtigem Rühren ziemlich rasch in ca. $^1/_2$ Liter einer Mischung von Wasser und Eis gegeben; zunächst löst sich die Diazoverbindung im Wasser nahezu vollständig auf, aber schon sehr bald tritt die Ausscheidung gelber Flocken ein, und in dem Maasse, wie die Ausscheidung zunimmt, wird die Diazoreaction mit *R*-Salz schwächer. Nach etwa 12stündigem Stehen ist die Reaction beendigt. Der rothgelb gefärbte Niederschlag wird abfiltrirt, auf Thontellern getrocknet und aus Aceton umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug nach zweimaligem Umkrystallisiren ca. 2.5 g. Die erhaltenen Krystalle zeigten das oben beschriebene Aussehen, ausser in Blättchen, deren dreieckige Form besonders charakteristisch ist, krystallisirt die Verbindung auch in Nadeln. Nach öfterem Umkrystallisiren wurde der Explosionspunkt bei 142—145° gefunden. In Wasser ist der Körper unlöslich, in Alkohol, Benzol und besonders in Petroläther löst er sich wenig, in Aceton, Chloroform, Methylal und Eisessig leichter, in Acetylaceton und Acetessigester ziemlich und in Phenol sehr leicht. Zum Krystallisiren wird am besten Aceton als Lösungsmittel verwendet. Der Körper zeigt weder die Diazoreaction mit *R*-Salz, noch die Liebermann'sche Reaction. Gegen Wärme ist er empfindlich; beim Erwärmen auf 90° tritt nach einigen Stunden eine durch die Analyse feststellbare Veränderung ein, die sich äusserlich durch ein Zusammenballen der zuvor lockeren Kryställchen kundgiebt. Diesem Umstand musste bei der Darstellung der für die Analyse bestimmten Substanz Rechnung getragen werden, wir zerrieben hierbei die aus Aceton erhaltenen Krystalle, wuschen sie wiederholt mit Alkohol und trockneten bei gewöhnlicher Temperatur im luftleer gemachten Exsiccator. Beim kurzen Erwärmen mit Natronlauge wurde keine Veränderung des Körpers beobachtet, insbesondere bildet er kein Salz, ebensowenig konnte durch Kochen mit Salzsäure ein Salz erhalten werden; bei längerem Erwärmen mit Natronlauge färbt sich dieselbe rothbraun. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung trat unter Gasentwicklung Dunkelfärbung ein, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid löst sich der Körper auf, scheidet sich aber beim Eingiessen der Lösung in Wasser wieder unverändert ab. Beim längeren Kochen der anfangs hellgelben Lösungen des Körpers in Aceton oder Alkohol färben sich dieselben nach und nach braunroth, ebenso bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur; dabei scheiden sich ganz geringe Mengen schwarzer Kryställchen aus. Erhitzen mit Wasser oder Alkohol auf 160° bewirkt vollständige Verkohlung, dagegen erhält man bei etwa 6stündigem Erhitzen mit conc. Salzsäure auf die angegebene Temperatur einen aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirenden, bei 178° schmelzenden Körper, welcher nach der Analyse 15.2 pCt. Cl enthält. Auch beim Kochen des Körpers vom Explosionspunkt 145°

mit Salzsäure und Kupferchlorür sowie beim Behandeln der Diazoverbindung aus α_1-β-Dinitro-β_1-naphtylamin mit Kupferchlorür und Salzsäure nach der Sandmeyer'schen Methode erhielten wir eine chlorhaltige, bei 177—178° schmelzende Substanz, welche mit der oben beschriebenen identisch zu sein scheint; eine genaue Untersuchung war vor der Hand nicht möglich.

Mit Zinn und Salzsäure reducirt sich der bei 145° explodirende Körper leicht; wir erhielten ein in Wasser leicht lösliches, durch Salzsäure in farblosen Nädelchen ausfällbares Zinndoppelsalz, aus welchem durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff das ziemlich zersetzliche salzsaure Salz eines Amidokörpers erhalten wurde; dieses Salz löst sich in Wasser leicht auf, durch concentrirte Salzsäure wird es wieder ausgeschieden; Eisenchlorid bringt in der wässrigen Lösung eine Grünfärbung hervor, welche rasch in Rothbraun umschlägt, worauf eine braune Ausscheidung erfolgt; auf Zusatz von Natronlauge scheiden sich farblose Flocken aus, die sich rasch grün färben.

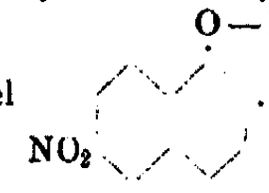
Für die Analyse stellten wir aus dem Zinndoppelsalz durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsaurem Natron die Acetylverbindung dar, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Sie ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol erheblich schwerer löslich und krystallisirt in farblosen Nädelchen, welche bei 242—245° anfangen, sich zu zersetzen und bei 261° schmelzen.

Die Analysen des bei 145° explodirenden Körpers gaben folgende Zahlen:

C	56.39	56.36	56.03	56.08	55.98.
H	3.14	2.96	2.82	2.93	2.69.
N	20.54	19.35	19.3.		

Die Zahlen stimmen am besten auf einen Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_5N_3O_3$, für welchen sich berechnen Procente: C 55.81, H 2.32, N 19.53, O 22.32. Eine Stickstoffbestimmung des Acetylderivates des Reductionsproductes ergab 9.14 pCt. N, was auf die Formel $C_{16}H_{16}N_2O_4$ stimmt, für welche sich 9.33 pCt. N berechnen.

Die gefundene empirische Zusammensetzung, die Beständigkeit des Körpers gegen Alkalien und Säuren, die Unfähigkeit, Salze zu bilden, die leichte Reducirbarkeit und die Zusammensetzung des Reductionsproductes veranlassen uns, den Körper als ein dem Bamberger'schen Naphtalin-2.1-Diazooxyd[1]) entsprechend zusammengesetztes β-β_1-α_1-Nitronaphtalindiazooxyd anzusehen, dessen Constitution durch die Formel



wiedergegeben wird.

[1]) Diese Berichte 27, 680.

Bei der Entstehung eines solchen Körpers musste das Dinitrodiazonaphtalin salpetrige Säure abspalten: $C_{10}H_5(NO_2)NO_2.N:N.OH = C_{10}H_5(NO_2)N:N.O + HNO_2$ und das ist thatsächlich der Fall. Wir diazotirten 5 g Dinitronaphtylamin mit 1.2 g — drei Viertel der berechneten Menge — Natriumnitrit, um sicher zu sein, dass alles Nitrit verbraucht werde, gossen eine Probe der Reactionsmasse nach längerem Stehen auf Eiswasser und prüften mit Jodkalium-Stärkepapier auf salpetrige Säure. Anfangs zeigte sich nur schwache Bräunung, nach kurzem Stehen intensive Schwärzung. Im Einklang mit der obigen Formel steht auch die Zusammensetzung des Reductionsproductes, dasselbe ist als Diamidonaphtol anzusehen, das analysirte Acetylderivat als Triacetyldiamidonaphtol.

Nitronaphtalindiazooxyd aus α_1-α_4-β_1-Dinitronaphtylamin.

Aehnlich wie die Diazoverbindung aus Dinitro-β-naphtylamin, Schmp. 242°, verhält sich die aus α_1-α_4-β_1-Dinitronaphtylamin dargestellte, nur geht die Umwandlung in das entsprechende Diazooxyd langsamer vor sich.

Das α_4-Nitro-β_1-α_1-naphtalindiazooxyd ist in den früher angegebenen Lösungsmitteln durchweg leichter löslich als das oben beschriebene Isomere. Gegen Wärme ist es weniger empfindlich als jenes, es lässt sich bei 90° ganz gut trocknen.

Als Lösungsmittel für die Krystallisation wandten wir hauptsächlich Aceton an, woraus wir den Körper unter Zuhülfenahme von etwas Thierkohle in hellorange gefärbten Prismen erhielten, welche sich bei ca. 150° schwärzen und bei 155—156° mit sehr grosser Heftigkeit explodiren. Durch Umkrystallisiren aus einer alkoholischen Phenollösung gelang es uns, den Körper in grösseren, zu Büscheln vereinigten, zugespitzten prismatischen Krystallen zu erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5N_3O_3$.

Procente: N 19.53.

Gef. » » 18.76, 18.78, 19.16.

Eine willkommene Bestätigung fand unsere Ansicht über die Constitution der oben beschriebenen Derivate der Dinitro-β-diazonaphtaline in dem Verhalten des $\alpha_1\beta_1$-Nitronaphtylamins. Lässt man nämlich die wässrige Lösung der Diazoverbindung desselben stehen, so trübt sie sich langsam und nach etwa zwei Tagen ist keine Diazoreaction mit *R*-Salz mehr wahrzunehmen. Der entstandene orangefarbene Niederschlag löst sich beinahe vollständig in Alkohol und wird am besten aus einer wässrigen Mischung desselben unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Wir erhielten je nach den Verhältnissen orange gefärbte breite Prismen oder mehrere Centimeter lange Nadeln, die unter dem Exsiccator verwitterten und einen Schmp. von 73—75° zeigten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6N_2O$.

Procente: N 16.47.

Gef. » » 16.18.

Der Körper ist sonach identisch mit dem Bamberger'schen Naphtalin-β_1-α_1-diazooxyd.

Nebenbei entsteht ein in Alkohol unlöslicher, aus Aceton in zu Drusen vereinigten schwarzen Prismen krystallisirender Körper, der bei 115° verpufft; eine genauere Untersuchung desselben haben wir nicht vorgenommen.

Freiburg i. B., Juli 1894.

418. A. Kossel und Albert Neumann: Darstellung und Spaltungsproducte der Nucleïnsäure (Adenylsäure).

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Kossel.)

Eine Reihe von biologischen Thatsachen führt zu dem Schluss, dass die Nucleïnsäuren als typische Bestandtheile des Zellkernes in einer engen Beziehung zu den synthetischen Processen des Thierkörpers stehen. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint es daher als eine äusserst wichtige Aufgabe, die chemische Natur dieser Stoffe aufzuklären.

Der Eine von uns, A. Kossel, hat dies Ziel seit längerer Zeit verfolgt. Diese älteren Untersuchungen wurden an den aus Bierhefe dargestellten Nucleïnstoffen ausgeführt, später diente jedoch ausschliesslich die aus Thymusdrüsen gewonnene Adenylsäure [1]), da diese leichter zu reinigen und unschwer in grösseren Mengen zu erhalten ist.

I. Darstellung der Adenylsäure.

10 kg der käuflichen Drüsen werden durch sorgfältige Präparation von fremden Gewebstheilen befreit, die ungefähr 6 kg betragende reine Gewebssubstanz zerhackt und mit 12 L Wasser 24 Stunden bei Zimmertemperatur unter Zusatz von 20 ccm Chloroform (zur Verhütung der Fäulniss) digerirt. Die Flüssigkeit wird durch Colirtücher abgeseiht, das trübe Filtrat mit einer concentrirten Barytlösung (1 kg krystallisirtes Aetzbaryt in 3 L Wasser heiss gelöst) versetzt und zum Absetzen des Niederschlages hingestellt. Der durch Abhebern resp. Filtriren abgetrennte Niederschlag wird mit Barytwasser ausgewaschen, mit ¾ L Wasser angerührt, mit Essigsäure bis zur bleibend schwach sauren Reaction versetzt und mit noch 4 L Wasser in einen grossen Kolben gespült. Dann wird die Flüssigkeit 2 Stunden

[1]) Diese Berichte 26, 2754.

im Paraffinbade im Sieden erhalten und heiss filtrirt. Dieses Auskochen wird so oft wiederholt, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit mit Alkohol keinen Niederschlag, sondern nur eine Trübung giebt. Hierzu ist gewöhnlich 4malige Wiederholung der Operation nothwendig. Die vereinigten Filtrate bleiben bis zum nächsten Tage stehen, dann giesst man diese Flüssigkeit unter Umrühren in alkoholische Salzsäure, welche durch Zusatz von 15 ccm concentrirter Salzsäure (1.195 spec. Gew.) zu je einem Liter Alkohol bereitet ist. Auf je einen Liter des Filtrats nimmt man $^3/_4$ L des salzsäurehaltigen Alkohols. Bei der Mischung der Flüssigkeiten bildet sich ein weisser, pulveriger Niederschlag, welcher aus Adenylsäure besteht. Die alkoholische Flüssigkeit wird möglichst bald von dem Niederschlag abgehebert, der letztere mit dem gleichen Volum Alkohol durchgerührt, abgesaugt, zweimal mit Alkohol, zuletzt mit Aether ausgewaschen, an der Luft getrocknet und gewogen. Die erhaltene fein pulverige Adenylsäure enthält noch Spuren von Baryt und etwas Eiweiss. Zur weiteren Reinigung wird das Pulver in wässerige Ammoniakflüssigkeit gebracht. Für je 100 g Adenylsäure wendet man 1 L Wasser an, dem man 100 ccm 10procentiger Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt hat. Man lässt über Nacht stehen, um völlige Lösung zu erzielen. Die Lösung wird (ohne Filtration) mit salzsäurehaltigem Alkohol gefällt. Hierzu ist für je 100 g Adenylsäure $1^1/_2$ L Alkohol nothwendig, welchem 100 ccm concentrirter Salzsäure zugefügt sind. Bei der Abtrennung und Trocknung des Niederschlages verfährt man wie oben angegeben.

Eine genaue Innehaltung dieser Vorschriften ist durchaus nothwendig, da man sonst klebrige braune Producte oder geringe Ausbeuten erhält. Die Ausbeute beträgt ungefähr 2 pCt. von dem gereinigten feuchten Thymusgewebe, das sind im vorliegenden Falle (bei 10 kg Rohthymus) ca. 120 g Adenylsäure.

Die auf diese Weise erhaltene Adenylsäure stellt ein amorphes Pulver von rein weisser Farbe dar. Sie ist völlig frei von Eiweiss und giebt keine Spur einer Violetfärbung beim Kochen mit Natronlauge und wenig Kupfersulfat.

II. Spaltung der Adenylsäure.

Die Untersuchungen über die Eigenschaften, die Zusammensetzung und die nächsten Spaltungsproducte [1]) des nach diesem Verfahren gewonnenen Präparats sind noch nicht abgeschlossen und wir behalten es uns ausdrücklich vor, hierüber später ausführlicher zu berichten. Zunächst haben wir die weitergehenden Spaltungsproducte untersucht. Wir wandten folgende Methoden der Spaltung an:

[1]) Diese Berichte 26, 2754.

1. Einstündige Einwirkung siedender Schwefelsäure von 30 Vol.-Proc. 2. Zweistündige Einwirkung 5procentiger Schwefelsäure bei 150°. 3. 20procentige Schwefelsäure unter den gleichen Bedingungen. 4. Wasser bei 170—180°, zwei Stunden.

Es zeigte sich, dass unter den sub 3. erwähnten Versuchsbedingungen das Adenin völlig zerstört wurde, während dies bei den unter 1., 2. und 4. angeführten Vorschriften nicht der Fall war. Das Verfahren 3. schien uns daher einfachere Bedingungen für die Trennung der Spaltungsproducte darzubieten und es wurden bei Anwendung desselben folgende Substanzen aufgefunden:

1. Thymin. 2. eine neue Base »Cytosin«.
3. Lävulinsäure. 4. Ameisensäure.
5. Ammoniak. 6. Phosphorsäure.

Man könnte vielleicht vermuthen, dass das verschwundene Adenin die Quelle für das Thymin oder das Cytosin oder das Ammoniak gebildet habe. Dies ist aber nicht der Fall, denn wir beobachteten bei dem Verfahren 1., 2. und 4. eine reichliche Bildung von Adenin neben den übrigen Spaltungsproducten.

Thymin.

Wir haben die Entstehung dieses Körpers nach einstündigem Kochen mit 30volumprocentiger Schwefelsäure bereits früher beobachtet und beschrieben[1]). Um zu entscheiden, ob das Thymin ein Spaltungsproduct aller Nucleïnsäuren sei, unterwarfen wir Nucleïnsäure der Hefe und solche aus der Milz des Rindes der zweistündigen Einwirkung 5procentiger Schwefelsäure bei 150°. In beiden Fällen erhielten wir einen Körper, welcher alle Eigenschaften des Thymins zeigte. Das aus Hefenucleïnsäure erhaltene Product reichte für die Analyse nicht aus. Das schwefelsaure Reactionsproduct der Milznucleïnsäure wurde in folgender Weise verarbeitet:

Die Flüssigkeit wird durch vollständige Ausfällung mit Phosphorwolframsäure vom Adenin und anderen Producten befreit, die vom Phosphorwolframsäureniederschlag abfiltrirte Lösung zur Entfernung der Säuren mit Baryt versetzt und das Filtrat durch Quecksilbernitrat in concentrirter Lösung unter gleichzeitiger Neutralisation mit Natronlauge ausgefällt. Der Quecksilberniederschlag wird unter Druck durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die durch Kochen vom Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs befreite Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und die neutrale Lösung mit Silbernitrat gefällt. Das Thymin fällt als Silberverbindung aus, es wird nach gründlichem Auswaschen in Wasser zertheilt und mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Aus der vom Schwefelsilber befreiten Flüssigkeit schied sich das Thymin nach dem Eindampfen aus.

[1]) Diese Berichte 26, 2754.

Das Thymin stimmte sowohl in seiner Zusammensetzung wie in seinen Eigenschaften mit dem früher aus der Thymusdrüse erhaltenen Körper überein.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{26}N_8O_6$.

Procente: C 54.12, H 5.10, N 21.96.

Gef. » » 53.95, » 5.47, » 21.99.

Als wir später die aus der Thymusdrüse dargestellte Adenylsäure der zweistündigen Wirkung einer 20volumprocentigen Schwefelsäure bei 150° aussetzten, erhielten wir ein Product, welches alle die früher beschriebenen Eigenschaften des Thymins zeigte, welches aber bei der Analyse völlig andere und für die einfache Formel $C_5H_6N_2O_2$ passende Zahlen gab.

Analyse: Ber. für $C_5H_6N_2O_2$.

Procente: C 47.62, H 4.76, N 22.22.

Gef. Procente: C 47.47, 47.90, 47.46, 47.74, 47.64.

» » H 4.96, 5.18, 5.19, 5.19, 5.05.

» » N 22.16(Kjeldal), 22.35 (vol.), 22.59 (vol.).

Jede der angeführten Analysenzahlen entsprach einem besonderen Präparat oder einer für sich krystallisirten Fraction. Die gleiche Zusammensetzung zeigte auch das Thymin, welches durch die zweistündige Einwirkung des Wassers bei 170° auf Adenylsäure gewonnen wurde. In diesem Falle gestaltet sich die Darstellung sehr einfach. Die mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Reactionsflüssigkeit wird zur Entfernung von Adenin, Cytosin und Ammoniak mit Phosphorwolframsäure völlig ausgefällt und das Filtrat mit Baryt stark alkalisch gemacht. Beim Eindampfen der durch Schwefelsäure vom Barytüberschuss befreiten und filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Thymin aus. Die Krystallisation wird durch Entfernung der ätherlöslichen Spaltungsproducte (s. u.) begünstigt. Die Krystalle ergaben nach dem Entfärben mit Thierkohle und mehrfachem Umkrystallisiren die oben an vierter Stelle angegebenen Zahlen.

Die Formel $C_5H_6N_2O_2$ ist also als die richtige Formel des Thymins anzusehen. Dies wurde ausserdem noch durch die Bestimmung des Moleculargewichts nach der Siedemethode bestätigt.

Berechnetes Moleculargewicht für $C_5H_6N_2O_2$ 126,

Gef. 129.9.

Das Thymin hat also die Zusammensetzung des Methyluracils[1]), es scheint aber mit demselben nicht identisch, sondern nur isomer zu sein.

Die früheren Analysenzahlen, welche zu der Formel $C_{23}H_{26}N_8O_6$ führten, sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das Thymin mit irgend einer anderen Substanz in constantem Verhältniss zu-

[1]) Ann. d. Chem. 229, 8.

sammen krystallisirt. Eine zufällige Verunreinigung ist als Ursache der früheren Zahlen ausgeschlossen, da die Analyse der aus verschiedenen Organen (Thymusdrüse und Milz) und nach verschiedenen Methoden dargestellten Thyminpräparate zu den gleichen Resultaten geführt hatten. Wir gedenken auf diese Frage später zurückzukommen.

Die Ausbeute an Thymin beträgt ungefähr 8 pCt. der angewandten Nucleïnsäure.

Cytosin.

Bei der Zersetzung der Nucleïnsäure mit 20volumprocentiger Schwefelsäure bei 150° und ebenso bei der Einwirkung von Wasser bei 170° entsteht ein Product von basischen Eigenschaften, für welches wir den Namen »Cytosin« vorschlagen. Dasselbe befindet sich in dem durch Phosphorwolframsäure erzeugten Niederschlag und wird aus demselben durch Zersetzen mit Barythydrat in Freiheit gesetzt. Bei der Zersetzung der Adenylsäure mit Schwefelsäure, wobei, wie erwähnt, das Adenin vollständig zerstört wird, gestaltet sich die weitere Verarbeitung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages folgendermaassen: Die vom phosphorwolframsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird zunächst zur Entfernung des mitgefällten Ammoniaks bis zum vollständigen Entweichen desselben im Sieden erhalten, dann mit Schwefelsäure neutralisirt, filtrirt und das Filtrat (eventuell nach der Reinigung mit Thierkohle) eingedampft. Wenn die Flüssigkeit auf ein geringes Volumen eingeengt ist, fügt man Ammoniak hinzu und lässt die Base aus der ammoniakalischen Lösung krystallisiren.

Die Krystalle enthalten Krystallwasser, sie sind bei langsamer Abscheidung centimeterlang und bilden rechtwinklige Tafeln, deren Ecken oft abgestumpft sind. Die Base ist in heissem Wasser leicht löslich und fällt beim Erkalten aus, sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Das Krystallwasser entweicht bei 100° vollständig.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{21}H_{30}N_{16}O_4 + 5aq$.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{30}N_{16}O_4$.

Procente:	C 44.21,		H 5.26,		N 39.29.	
Gef.	»	» 44.11,	43.93,	» 5.27,	5.29,	» 39.58.

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{30}N_{16}O_4 + 5aq$.

Procente:	H_2O	13.64.
Gef.	»	» 13.88.

Die Base bildet gut krystallisirende Salze. Das Sulfat krystallisirt in Nadeln, das Chlorhydrat ist leicht löslich und erscheint in Prismen, ferner wurden das Nitrat, Chloroplatinat und das Golddoppelsalz leicht krystallisirt erhalten. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Cytosins zu Jodwismuthjodkalium. Dieses Reagens er-

zeugt selbst in einer sehr verdünnten, angesäuerten Lösung der Base einen ziegelrothen, krystallinischen Niederschlag. Fügt man zu einer Lösung der Base oder eines ihrer Salze Silbernitrat, so entsteht ein Niederschlag, der sich auf Zusatz eines Tropfens Ammoniakflüssigkeit vermehrt, auf Zusatz von mehr Ammoniak sich allmählich verringert. Erhitzt man die ammoniakalische Flüssigkeit zum Sieden, so löst sich der Niederschlag auf, um beim Abkühlen in krystallisirtem Zustand wieder zu erscheinen.

Das Cytosin bildet ein sehr schwer lösliches Pikrat, welches sich auf Zusatz von wässriger Lösung von Natriumpikrat zu der verdünnten Lösung eines Cytosinsalzes in gelben Nadeln abscheidet. Die Analyse desselben ergab 2 Moleküle Pikrinsäure auf 1 Molekül der Basis.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{30}N_{16}O_4, 2C_6H_3N_3O_7$.
Procente: C 38.53, H 3.50, N 29.97.
Gef. » » 38.45, » 3.66, » 29.66 (Kjeldahl).

Die Ausbeute an Cytosin beträgt ungefähr 2 pCt. der Nucleïnsäure. Die grossen Schwierigkeiten, mit welchen die Gewinnung dieses Körpers bisher verknüpft war, gestatteten uns nicht, die obige Formel durch weitere Analysen zu bestätigen. Wir können daher, bis dies erfolgt ist, die Formel $C_{21}H_{30}N_{16}O_4$ nur als eine vorläufig aufgestellte bezeichnen.

Die übrigen Spaltungsproducte.

Wenn man die wässrige Lösung, welche nach der zweistündigen Einwirkung 30procentiger Schwefelsäure bei 150° resultirt, mit Aether ausschüttelt, so geht eine Säure in den Aether über, welche nach dem Abdestilliren des Lösungmittels als braune dickliche Flüssigkeit zurückbleibt. Diese wurde der Destillation unterworfen. Etwa der vierte Theil geht bei 100—120° über, dann steigt das Thermometer sehr schnell auf 245°. Die Hauptmenge destillirt zwischen 245 und 255°. Im Kolben bleibt ein stark rothbraun gefärbter, beim Erkalten erstarrender Rückstand.

Der bei 100—120° übergehende Theil zeigt alle Reactionen der Ameisensäure. Die zweite Fraction ist eine fast farblose, dickliche Flüssigkeit, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst und durch die folgenden Untersuchungen als Lävulinsäure charakterisirt wird. Die wässrige Lösung giebt die Jodoformreaction mit grosser Leichtigkeit. Wenn man zu der Lösung einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium hinzusetzt und dann Natronlauge hinzutröpfeln lässt, so entsteht eine dunkel kirschrothe Färbung der Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Essigsäure in eine Himbeerfarbe übergeht. Dies ist eine charakteristische Reaction der Lävulinsäure, welche bisher nicht bekannt war. Essigsaures Phenyl-

hydrazin ruft sofort eine milchige Fällung hervor, welche sich nach kurzer Zeit in eine Krystallmasse verwandelt.

Fügt man zu der neutralisirten wässrigen Lösung Silbernitrat, so bildet sich ein krystallinischer, weisser Niederschlag, dessen Analyse zu den Zahlen des lävulinsauren Silbers führte:

Analyse: Ber. für $C_5H_7O_3Ag$.
Procente: C 26.91, H 3.14, Ag 48.43.
Gef. » » 26.93, » 3.34, » 48.61.

Auch die Krystallform entsprach völlig der von Tollens gegebenen Beschreibung. Das lävulinsaure Silber bildet sechsseitige Tafeln, deren Winkel a = 99.1, b = 131.5 betragen. Wir fanden für a 100.0 und 100.1, für b 131.0 und 132.0.

Der Siedepunkt der Flüssigkeit lag in Uebereinstimmung mit dem der Lävulinsäure bei 250°.

Die oben erwähnte Phenylhydrazinverbindung ergab folgende Analysenresultate.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2$.
Procente: C 64.07, H 6.79.
Gef. » » 64.06, » 6.97.

Die Krystalle bestanden also aus dem Phenylhydrazon der Lävulinsäure, welches von E. Fischer dargestellt ist. In Uebereinstimmung mit den Angaben dieses Forschers zersetzt sich diese Verbindung beim Aufbewahren und färbt sich im Exsiccator schon nach kurzer Zeit gelb. Der Schmelzpunkt unserer Krystalle lag bei 107—108°, nach E. Fischer's Angabe schmilzt das genannte Hydrazon bei 108°.

Die Bildung der Lävulinsäure ist nach den Untersuchungen von Tollens und seinen Schülern eine Reaction, welche die Gegenwart von Kohlehydraten anzeigt, wir gelangen also zu dem Schluss, dass in der aus Thymus dargestellten Adenylsäure eine Kohlehydratgruppe vorhanden ist.

Die Entstehung von Kohlehydraten aus Nucleïnsäure wurde zuerst von dem einen von uns, A. Kossel, an der Hefenucleïnsäure beobachtet. Die Untersuchungen wurden jedoch an diesem Material nicht fortgesetzt, weil in der Hefe ein gummiartiges Kohlehydrat vorhanden ist, dessen chemische Beziehungen zur Nucleïnsäure nicht klargestellt werden konnten und dessen Abtrennung von dem phosphorhaltigen Atomcomplex Schwierigkeiten bereitete. Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen die Richtigkeit der früher an der Hefenucleïnsäure gewonnenen Resultate. Bemerkenswerth ist, dass auch Walter aus dem Paranucleïn des Ichthulins und Hammarsten aus den Nucleïnstoffen der Pankreasdrüse reducirende Kohlehydrate abspalten konnten.

Die Entstehung eines Kohlehydrats aus den Nucleïnsäuren ist nicht nur von Werth für die Frage nach der Constitution dieser Säuren, sondern sie enthüllt uns auch eine neue Ursprungsstätte für die Bildung der Kohlehydrate des thierischen Körpers. In welcher Form diese kohlehydratähnliche Gruppe in der Adenylsäure vorhanden ist, wissen wir noch nicht, doch verdient die Thatsache erwähnt zu werden, dass neben der Lävulinsäure und Ameisensäure Ammoniak entsteht. Man wird also die Möglichkeit berücksichtigen müssen, dass hier ebenso wie im Chitin und in der Chondroïtsäure ein Amidoderivat aus der Kohlehydratgruppe vorhanden ist.

Berlin. Chemische Abtheilung des Physiologischen Instituts.

419. C. Erlenmeyer jun. und N. Knight: Ueber die Entstehung von Oxylactonen aus Phenylbrenztraubensäure.

(Eingegangen am 3. August.)

Der eine von uns (Erlenmeyer) hat im Anschluss an frühere Mittheilungen über den aus Benzylcyanid und Oxalester entstehenden Phenylcyanbrenztraubensäureester das Verhalten dieses Esters gegenüber Basen und Säuren verfolgt und hofft später sowohl über diesen Gegenstand, als auch über die Condensation des Benzylcyanids mit anderen Estern ausführlich zu berichten. Die vorliegende Mittheilung betrifft einen Körper, der bei der Darstellung der Phenylbrenztraubensäure aus dem Phenylcyanbrenztraubensäureester mit verdünnter Schwefelsäure in grosser Menge als Nebenproduct auftritt und nach den folgenden Beobachtungen als ein Oxylacton aufzufassen ist.

Erhitzt man 40 g reinen Phenylcyanbrenztraubensäureester mit 350 ccm Schwefelsäure (2 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser) am Rückflusskühler, so findet sehr bald Gelbfärbung der Flüssigkeit statt, zugleich schmilzt der ungelöste Theil der Substanz zu einem braungelben Oel zusammen. Bei fortgesetztem Erhitzen, etwa nach 12 Stunden, wird die Lösung farblos. Auf der Lösung schwimmt noch eine grosse Menge Oel. Wir trennten heiss das Oel von der Lösung. Die Lösung scheidet beim Erkalten Phenylbrenztraubensäure ab. Das Oel wird immer wieder aufs neue mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei immer neue Mengen Phenylbrenztraubensäure in Lösung gehen, bis endlich nach mehrtägigem Kochen das Oel krystallinisch erstarrt. Der so entstehende feste Körper wird bei weiterem Kochen nicht mehr verändert.

Beim Behandeln dieses Körpers mit Sodalösung ging nun sehr wenig in Lösung. Der zurückbleibende Theil reagirte stark alkalisch und wurde deshalb so lange mit Wasser behandelt, bis neutrale Re-

action eingetreten war. Der neutral reagirende Rückstand aus Alkohol krystallisirt zeigt den Schmp. 171°. Die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert gab eine Fällung, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol auch bei 171° schmolz und sich mit dem neutral reagirenden Rückstand identisch erwies.

Plöchl [1]) beschreibt nun denselben bei 171° schmelzenden Körper, den er bei der Darstellung der Phenylbrenztraubensäure aus α-Benzoylamidozimmtsäure durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr erhalten hat. Nach Plöchl ist der Körper indifferent und soll ein polymeres Phenyläthylenoxyd sein. Der eine von uns (Erlenmeyer) hatte diesen nach Plöchl's Angabe gewonnenen Körper bereits früher unter Händen und hatte damals schon beobachtet, dass der Körper ein schwer lösliches Natronsalz bildet, obwohl er selbst neutrale Reaction zeigt. Das sich bildende schwer lösliche Natronsalz entzieht sofort durch Umhüllung die grösste Menge der Substanz der weiteren Einwirkung des Alkalis, und so ist es möglich, dass die Bildung des Salzes von Plöchl übersehen wurde.

In alkoholischer Lösung giebt der Körper mit Eisenchlorid eine Grünfärbung, die in ihrer Nüance aber verschieden ist von der der Phenylbrenztraubensäure. Bei der Analyse wurden die folgenden auf die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_3$ stimmenden Zahlen erhalten:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_3$.

Procente:	C 76.69.		H 5.26.
Gef.	»	76.55, 76.78, 76.40.	» 5.39, 5.81, 5.29.

Da der Körper bei den zwei angegebenen Darstellungsmethoden der Phenylbrenztraubensäure in Gegenwart von Mineralsäuren beobachtet wird, so ist anzunehmen, dass er sich aus dieser durch Einwirkung der Mineralsäure in der Hitze bildet und zwar nach der folgenden Gleichung:

$$2\,C_6H_5CH_2\,.\,CO\,.\,COOH = C_{17}H_{14}O_3 + CO_2 + H_2O.$$

Ein Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Beim Erhitzen einer Lösung von Phenylbrenztraubensäure in verdünnter Schwefelsäure scheidet sich derselbe Körper ab.

Setzt man zu dem Körper in der Kälte ziemlich verdünnte Natronlauge, so kann man beobachten, wie der Körper sich momentan löst und wie sich dann alsbald prächtige Blättchen eines Natronsalzes abscheiden. In viel Wasser ist das Natronsalz löslich, auf Zusatz von Salzsäure fällt der ursprüngliche Körper vom Schmp. 171° wieder heraus. Erwärmt man das Natronsalz, so tritt deutlich der Geruch von Phenyläthylaldehyd auf. Der Körper zerfällt, wie wir uns uns überzeugt haben, durch Destillation der alkalischen Lösung mit Wasserdampf in seine Bestandtheile: Phenylbrenztraubensäure

[1]) Diese Berichte 16, 2818.

und Phenyläthylaldehyd, er ist daher kein polymeres Phenyläthylenoxyd, sondern ein Condensationsproduct von Phenylbrenztraubensäure und Phenyläthylaldehyd.

Man kann nun annehmen, dass sich entweder erst aus Phenylbrenztraubensäure Phenyläthylaldehyd bildet und dieser sich dann mit Phenylbrenztraubensäure condensirt, oder aber dass sich erst zwei Moleküle Phenylbrenztraubensäure mit einander condensiren und aus diesem Condensationsproduct ein Molekül Kohlensäure austritt. Wie nun auch die Reactionsphasen auf einander folgen mögen, im Effect erscheint der Körper entstanden aus einem Molekül Phenyläthylaldehyd und einem Molekül Phenylbrenztraubensäure.

Da die Substanz keine sauren Eigenschaften zeigt, so ist jedenfalls die Carboxylgruppe der Phenylbrenztraubensäure bei der Reaction in Mitleidenschaft gezogen worden und man kommt zu der folgenden einfachsten Annahme des Reactionsverlaufes:

1) $$\begin{matrix} C_6H_5 . CH_2 \\ | \\ CO . CO_2H \end{matrix} + CHO . CH_2 . C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5 . CH . CHOH . CH_2 . C_6H_5 \\ | \\ CO . CO_2H \end{matrix}$$

2) $$\begin{matrix} C_6H_5 . CH . CHOH . CH_2 . C_6H_5 \\ | \\ CO . CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 . CH . CH . CH_2 . C_6H_5 \\ | \quad >O \\ CO . CO \end{matrix}$$

Neben dieser Annahme, dass der Aldehyd in die Säure eingreift, liegt beim Phenyläthylaldehyd die Möglichkeit vor, dass die Ketonsäure in den Aldehyd eingreift, da der Phenyläthylaldehyd eine condensationsfähige Methylengruppe besitzt. Diese Möglichkeit des Reactionsverlaufs wird ausgeschlossen durch die Condensation des Benzaldehyds, der keine CH_2-Gruppe mehr besitzt, mit Phenylbrenztraubensäure, die zu einem in jeder Hinsicht sich dem eben beschriebenen analog verhaltenden Körper führt.

Setzt man zu einem Gemisch von 10 g Phenylbrenztraubensäure und 6.5 g Benzaldehyd 50 ccm rauchende Salzsäure und lässt einige Tage stehen, so erstarrt schliesslich der Inhalt des Gefässes zu einem Krystallbrei feiner Nädelchen. Man saugt ab, wäscht mit Wasser die Salzsäure weg, trocknet und krystallisirt aus Alkohol um. Der reine, in weissen Nadeln krystallisirte Körper schmilzt bei 206° und giebt bei der Analyse die folgenden Zahlen:

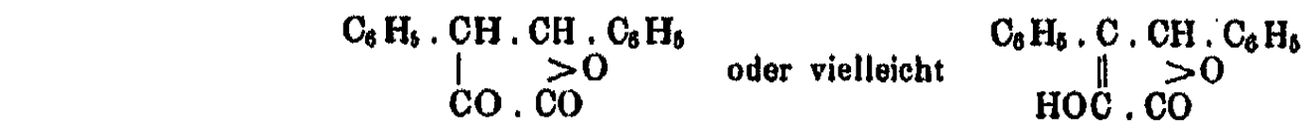
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_3$.

Procente: C 76.19, H 4.76.

Gef. » » 75.85, 76.05, » 4.80, 4.81.

Dieses Condensationsproduct aus Benzaldehyd und Phenylbrenztraubensäure ist ebenfalls ein neutral reagirender Körper und liefert gleichfalls ein in Wasser schwer lösliches, alkalisch reagirendes Natronsalz, in alkoholischer Lösung wird es von Eisenchlorid grün gefärbt und beim Erhitzen in alkalischer Lösung zerfällt es in Benzaldehyd und Phenylbrenztraubensäure.

Der Analyse und den Eigenschaften nach muss man diesem Körper die Formel:



zuschreiben und für das erst beschriebene Product vom Schmp. 171° ist auf Grund des analogen Verhaltens beider Körper auch die analoge Atomverkettung anzunehmen.

In beiden Körpern ist die Gruppe $C_6H_5 . CH . CO . CO$ resp. $C_6H_5 . C : COH . CO$ noch vorhanden, und man muss diese Gruppe als die Trägerin der grünen Eisenchloridreaction ansehen.

Nachträglich fanden wir, dass bereits Claisen[1]) und W. Wislicenus[2]) Abkömmlinge obigen Lactonringes aufgefunden haben und sahen dadurch unsere Auffassung in erfreulicher Weise bestätigt.

Weiterhin war nun zu erforschen, in welcher Weise diese Lactone Salze bilden. Bei der Salzbildung der meisten bisher bekannten Lactone erfolgt eine Aufspaltung des Lactonringes. Ganz anders verhält sich dieser Lactonring, wie ja auch die Versuche von W. Wislicenus zeigen.

Der Kürze wegen wollen wir das Lacton vom Schmp. 171° als Benzyl- und das vom Schmp. 206° als Phenyllacton bezeichnen.

Natriumsalz des Benzyllactons.

Man setzt zu dem Benzyllacton verdünnte Natronlauge und erwärmt gelinde, bis Alles gelöst ist, beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in schönen Blättchen ab. Man saugt ab, wäscht mit wenig Wasser nach und krystallisirt öfter aus heissem Wasser um. So oft man auch umkrystallisirt, das Natriumsalz zeigt immer stark alkalische Reaction. Es ist sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und löst sich auch in heissem Aether. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung zeigt stark alkalische Reaction, ein Zeichen, dass dieselbe dem gelösten Salz eigen ist. Alle diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass hier nicht das Natriumsalz einer Carbonsäure vorliegt, d. h. dass bei der Salzbildung keine Aufspaltung des Lactonringes stattfindet. Das Natriumsalz bildet sich auch bei der Behandlung des Lactons mit Sodalösung. Eine wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat versetzt giebt einen weissen Niederschlag, der aber bald schwarz wird. Natriumbestimmungen lassen vermuthen, dass das Salz Wasser enthält, welches sich jedoch nicht durch Trocknen bei 100° entfernen und bestimmen liess, weil dabei Zersetzung des Salzes stattfand.

---

[1]) Diese Berichte 24, 116. [2]) Diese Berichte 26, 2144.

Da durch die Natriumbestimmung die Frage, ob bei der Salzbildung der Lactonring geschlossen bleibt, nicht entschieden werden kann, so führten wir an Stelle von Natrium Methyl in die Verbindung ein.

Methylverbindung des Benzyllactons.

Man löst das trockne Natriumsalz in absolutem Alkohol, giebt dazu etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl und erhitzt das Gemisch am Rückflusskühler. Die anfangs stark alkalische Reaction lässt immer mehr nach, bis sie endlich ganz verschwindet. Destillirt man nun den Alkohol und das Jodmethyl ab, so hinterbleibt ein Gemisch der krystallinischen Methylverbindung mit Jodnatrium. In Wasser ist die Methylverbindung unlöslich und lässt sich also leicht durch Waschen mit Wasser von dem Jodnatrium trennen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt sie den Schmp. 102° und giebt bei der Analyse die folgenden Zahlen:

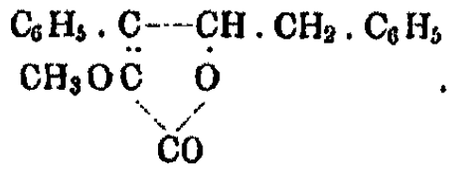
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_3$.

Procente: C 77.14, H 5.71.

Gef. » » 77.05, » 5.80.

Durch den Eintritt des Methyls wird die grüne Eisenchloridreaction aufgehoben.

In der nämlichen Weise haben wir auch die Benzylgruppe eingeführt und erhielten eine in prachtvollen Säulen krystallisirende Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 67° liegt. Die starke Schmelzpunkterniedrigung liesse sich vielleicht besser unter der Annahme verstehen, dass die eingetretenen Radicale an Sauerstoff stehen:



Die Untersuchung der Spaltungsproducte wird hier wohl eine Entscheidung bringen.

Jedenfalls zeigt die Zusammensetzung der Methylverbindung, dass der Lactonring bei der Salzbildung geschlossen bleibt.

Wir beabsichtigen auch von dem Phenyllacton Abkömmlinge darzustellen und die Condensation der Phenylbrenztraubensäure mit anderen Aldehyden zu versuchen.

Strassburg i. E., Juli 1894.

420. P. Jannasch und E. Rose: Ueber Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd [1]).

[VIII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. August.)

Die Trennung von Wismuth, Zink und Nickel.

1. Trennung von Wismuth und Zink.

Als Ausgangsmaterial verwandten wir reines metallisches Wismuth und Zink. Das umkrystallisirte käufliche Zinksulfat erwies sich weit weniger brauchbar, weil es beim Trocknen an der Luft, sowie beim Aufbewahren (besonders im Sommer) zu rasch Wasser verlor und häufig zu hohe Resultate lieferte. Die abgewogenen Mengen Wismuth und Zink (je 0.3 — 0.45 g) überschütteten wir in einer geräumigen Porzellanhenkelschale mit wenig Wasser und ungefähr 10 ccm starker Salpetersäure. Die beim Erwärmen erhaltene Lösung wurde eingedampft und mit 5 ccm concentrirter Salpetersäure und 50 ccm Wasser wieder aufgenommen. In einer zweiten Porzellanschale bereiteten wir uns gleichzeitig eine Mischung von 25 ccm 3—4 procent. Wasserstoffsuperoxyd und 15 ccm concentrirtem Ammoniak und gossen nun die Zink-Wismuthsalzlösung unter fortwährendem Umrühren in die alkalische Oxydationsflüssigkeit hinein. Es ist ganz wesentlich, die Fällung auf diese Weise zu bewerkstelligen, d. h. bei Vorhandensein eines beständigen Ueberschusses von Ammoniak. Hat man diesen nicht, wie solches beim Eingiessen des ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyds in die Salzlösung anfänglich der Fall ist, so löst sich erstens der entstehende Wismuthniederschlag in der noch bleibenden Säure unter grossem Sauerstoffverlust wieder auf und man besitzt daher am Schluss der Ausfällung keine sichere Garantie, einen richtigen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd wirklich angewandt zu haben. Zweitens wird nach erfolgter Neutralisation der ursprünglich sauren Lösung das Zink zunächst mitfallen und sich erst später wieder im Ammoniak-Ueberschusse lösen, was aber nunmehr träger und unvollständiger geschieht. Diese letzteren, einer genauen Trennung entgegenwirkenden Umstände lassen sich durch die umgekehrte Wismuthfällung weit erfolgreicher vermeiden [2]). Der entstehende fahlgelbe flockige Niederschlag von Wismuthhyperoxydhydrat setzt sich momentan zu Boden. Derselbe wird nach wiederholtem Umrühren auf einem Filter gesammelt und zuerst mit sehr verdünntem Ammoniak,

[1]) Siehe die früheren Mittheilungen, diese Berichte 24, 3204 und 3945; 26, 1496 und 2329 und Journ. f. prakt. Chem. 43, 402.

[2]) Die eingangs citirten früheren Wasserstoffsuperoxydtrennungen lasse ich gegenwärtig ebenfalls nach der obigen umgekehrten Fällungsmethode ausführen und erziele so die allerbesten Resultate. J.

dann nur mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis ein verdampfter Tropfen des Waschwassers keinen Rückstand mehr hinterlässt. Wir lösten jetzt den Niederschlag direct auf dem Filter mit heisser verdünnter Salpetersäure (1 : 4) [1]) und nahmen noch einmal die Wismuthfällung unter den gleichen Verhältnissen vor. Für eine gewöhnliche Analyse genügt bereits eine einmalige Fällung des Wismuths, da das Zink nur in kleinsten Mengen, welche durchaus in den erlaubten Fehlergrenzen liegen, mitgerissen wird (cf. Analyse II, bei welcher das Wismuth nur einmal mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt war). Der Wismuthniederschlag wurde nach dem Abfiltriren und Auswaschen bei 90 — 100° vollkommen getrocknet. Hierauf lösten wir denselben möglichst vollständig vom Filter ab, zerlegten vorsichtig dasselbe in kleine Schnitzel und brachten sie in einen Platintiegel. Dieser wird sodann bedeckt in einen Nickelbecher [2]) gestellt, welchen man ebenfalls und zwar mit einer Asbestschale verschliesst, um auf diese Weise eine allmähliche Veraschung der organischen Substanz erzielen zu können. Die Erhitzung geschieht vermittelst eines sogenannten Siebbrenners (Fletscher-System), dem man zur Vergrösserung der Flamme das Gas aus zwei Hähnen zugleich zuführt. Zunächst wird erhitzt, bis das Filter ordentlich verkohlt ist, was meist 10—15 Minuten dauert. Hierauf entfernt man die Asbestdecke und den Platindeckel, wobei in der Regel das verkohlte Filter von selbst zu erglühen beginnt. Jetzt muss man zeitweise die Flamme unter dem Luftbade entfernen, der glimmenden Asche vorsichtig mit dem Deckel Luft zufächeln und zum Schluss durch Rühren mit einem langen Platinstabe den Oxydationsprocess möglichst zu fördern suchen.

Eine absolut vollständige Verbrennung erreicht man hier nur selten, vielmehr verbleiben kleine Kohletheilchen zurück, was aber ganz ohne Belang ist. Man durchtränkt alsdann den Tiegelrückstand mit concentrirter Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein, giebt schliesslich den früher bei Seite gestellten Hauptniederschlag hinzu und erhitzt abermals im völlig geschlossenen Luftbade. Nach kurzer Zeit ist jetzt Alles vollständig verascht und oxydirt, sodass man nunmehr ohne jedes Bedenken mit der freien Gasflamme schwach glühen und schmelzen darf, wobei das Platin nicht im mindesten leidet. Man wiederhole das Glühen und die Wägung des gewonnenen Wismuthoxyds, um sich von dessen Gewichtsconstanz zu überzeugen [3]).

[1]) Die Menge der zur Lösung und Auswaschung benutzten Säure (höchstens 10 ccm concentrirte), wird durch vorherige Abmessung eines bestimmten Volumens derselben controllirt.

[2]) Diese Berichte 26, 1497.

[3]) Diese im obigen beschriebene Veraschungsmethode von Metallniederschlägen behufs ihrer Wägung in einem Platintiegel halte ich für vollkom-

Die Wismuthwägungen ergeben zunächst um ein Geringes zu hohe Zahlen in Folge der in dem käuflichen Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen kleinen Mengen von Kieselsäure etc.; auch kann unter Umständen etwas Kieselsäure aus dem Ammoniak und aus den Gefässen stammen. Es ist anzurathen, gleich von vornherein für ein grösseres Quantum von Wasserstoffsuperoxyd die darin vorkommenden kleinen Mengen an Kieselsäure und Thonerde zu ermitteln, indem man je 50 ccm der Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Salpetersäure in einer Platinschale eintrocknet u. s. f. Wir fanden hierbei in den besten von uns bezogenen Präparaten von Merck in Darmstadt durchschnittlich pro 50 ccm = 0.005—0.007 g SiO_2 und 0.001—0.002 g Al_2O_3 + MgO. Will man die Kieselsäure für sich in dem gewogenen Wismuthoxyd bestimmen, so löst man dasselbe in Salpetersäure, bringt diese Lösung in einer kleinen Platinschale vollständig zur Staubtrockne, nimmt von Neuem das Nitrat auf und filtrirt ab, wobei man die Vorsicht zu gebrauchen hat, die ungelöst bleibenden Kieselsäureflocken auf dem Filter anhaltend mit warmer verdünnter Salpetersäure auszuwaschen.

Durch viele Versuche wurde von uns festgestellt, dass die in dem Wasserstoffsuperoxyd befindliche Kieselsäure von der Wismuthfällung absolut vollständig mitgerissen, bei dem Auflösen der frischen Fällung in erwärmter verdünnter Salpetersäure aber ebenso vollständig wieder mitgelöst wird, denn die betreffenden Filter lieferten bei ihrer Verbrennung nur minimale Aschenmengen, während die Wismuthlösung in der That die in Frage stehende Kieselsäure enthielt.

Das ammoniakalische Filtrat von der Wismuthfällung wird auf dem Wasserbade in einer tiefen Berliner Schale zur Trockne verdampft, zum Schluss unter fleissigem Rühren, sodass eine krümlige Masse zurückbleibt. Dieselbe erhitzt man nach vorheriger Entfernung des Rührstabes[1]) einige Zeit auf einem Luftbade und endlich auf einer Asbestschale bis zur vollständigen Verjagung der Ammonsalze, wozu man sich zweckmässig wieder eines Siebbrenners (cf. oben) mener als die früher (vgl. diese Berichte 26, 1497) von mir vorgeschlagene Oxydation der Filterkohle unter Zuhülfenahme eines Sauerstoffstromes, weil man hierbei leicht die Gefahr kleiner Verluste läuft, wenn der Verbrennungsprocess zu plötzlich eintritt oder geringe Mengen der Substanz an die in den Tiegel gesenkte glühende Platinspirale anschmelzen. Die gesonderte Verbrennung des Filters und Behandlung nur dieses Rückstandes mit Salpetersäure ist einer gleichzeitigen Mitveraschung des Niederschlages u. s. f. auf alle Fälle vorzuziehen.

[1]) Mit einem Platinstab entfernt man zuerst die dem Glasstabe anhaftende Hauptmasse des Salzgemisches und spritzt dann beide Stäbe mit einer feinstrahligen Waschflasche thunlichst rasch ab, worauf noch einige Zeit auf dem Wasserbade getrocknet werden muss.

bedient. Ein directes Erhitzen der Porzellanschale mit freier Flamme ist zu vermeiden, um kleinen Zinksalzverlusten vorzubeugen. Platinschalen darf man zum Forttreiben der Ammonsalze nicht nehmen, weil sie hierbei etwas angegriffen werden, sodass das gefällte Zinkcarbonat Platin einschliesst und nach dem Glühen grau erscheint. Das in der Porzellanschale verbleibende Zinknitrat wird mit Wasser unter Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst, von Verunreinigung abfiltrirt und das klare Filtrat mit Natriumcarbonat wie üblich gefällt. Das ausgewaschene Zinkcarbonat trocknet man bei ca. 100° und verascht Filter und Niederschlag getrennt im Porzellantiegel. Etwaige Spuren von Kieselsäure, Thonerde oder Eisenoxyd können durch Lösen des geglühten Oxydes in verdünnter Essigsäure entfernt, für sich gewogen und abgerechnet werden; jedoch trafen wir nur ausnahmsweise derartige zufällige Beimengungen an. Zu erwähnen wäre noch, dass selbst die reinsten Zinksorten kleine Mengen von Eisen enthalten können; wir haben uns daher für unsere weiteren Versuche reines Zinkoxyd durch Fällung aus Zinksulfat hergestellt, offenbar das tadelfreieste Ausgangsmaterial für quantitative Untersuchungen.

Analytische Resultate.

Das von uns gewogene Wismuthoxyd war vollkommen frei von Zinkbeimengungen, denn es lieferte nach der Lösung und Wiederfällung ein Filtrat, welches durch Schwefelammonium selbst nach stundenlangem Stehen nicht im Geringsten getrübt oder gefärbt wurde. Ebenso erwies sich unser isolirtes Zinkoxyd als wismuthfrei. Besondere Versuche zeigten uns zudem, dass das Wismuthhyperoxydhydrat absolut unlöslich ist sowohl in Wasser als auch in Ammoniak und Ammonsalzlösungen.

Analyse I. 0.3900 g Bi + 0.3941 g Zn = 0.7841 g angew. Substanz gaben = 0.4333 g Bi_2O_3 = 0.3886 g Bi = 99.66 pCt. und 0.4921 g ZnO = 0.3949 g Zn = 100.20 pCt. Auf die Gesammtmenge bezogen erhält man 49.59 pCt. Bi und 50.36 pCt. Zn = 99.95 pCt.

Analyse II. 0.3130 g Bi + 0.3670 g Zn = 0.6800 g angew. Substanz gaben = 0.3492 g Bi_2O_3 = 0.3132 g Bi = 100.07 pCt und 0.4590 g ZnO = 0.3682 g Zn = 100.34 pCt. Auf die Gesammtsumme bezogen erhält man 46.06 pBt. Bi und 54.15 pCt. Zn = 100.21 pCt.

2. Trennung von Wismuth und Nickel.

Diese Trennung wurde genau so ausgeführt, wie wir es bei derjenigen von Wismuth und Zink näher beschrieben. Bei der Fällung des Nickels werden nach vorausgegangener Verdampfung des freien Ammoniaks die Ammonsalze entweder durch vorsichtiges Erhitzen verjagt, oder man fällt direct mit überschüssigem Natron bei deren Gegenwart, wobei sich bereits früher mitgetheilte Erfahrungen in

jeder Hinsicht bewährten (vgl. diese Berichte 26, 2335). Bei schnell auszuführenden Analysen genügt hier ebenfalls wie bei der vorigen Trennung eine einmalige Fällung des Wismuths, da dieser Niederschlag nur Spuren von Nickel einschliesst.

Analyse. 0.3228 g Bi + 0.4997 g Ni . $K_2(SO_4)_2 + 6\,H_2O$ gaben = 0.3577 g Bi_2O_3 = 0.3209 g Bi = 99.77 pCt. und 0.0850 g NiO = 17.01 pCt. (Theorie = 17.10 pCt.)

Anhang.

Ueber Metalltrennungen unter Anwendung von überschwefelsaurem Ammon.

Bei der vorstehenden Mittheilung einer neuen Metalltrennung durch Fällung des einen Metalles als Hyperoxydhydrat halten wir uns an dieser Stelle schon jetzt zu der vorläufigen Notiz berechtigt, dass wir bereits mit einer Reihe von Versuchen beschäftigt sind, derartige quantitative Analysen unter Anwendung von überschwefelsaurem Ammon auszuführen. Irgend welchen Vortheil hierbei gegenüber dem Wasserstoffsuperoxyd waren wir noch nicht festzustellen in der Lage. Die fraglichen Fällungen verlangen ein sehr anhaltendes Erhitzen resp. Kochen und erhält man auch die Niederschläge nicht in den günstigen, gerade für die quantitative Verarbeitung so werthvollen Formen wie bei dem Wasserstoffsuperoxyd. Ein weiterer Nachtheil besteht in der Bildung von Schwefelsäure, da sich das Ammonpersulfat gemäss der Gleichung

$$2\,NH_4 . SO_4 + H_2O = 2\,NH_4 . H . SO_4 + O$$

zersetzt. Abgesehen von dem Umstande, dass man also bei dem Gebrauche von überschwefelsaurem Ammon in den Metallfiltraten nicht gleichzeitig die Schwefelsäure zu bestimmen vermag, was bei der Wasserstoffsuperoxydmethode mit völliger Genauigkeit gelingt[1]), wirken auch besonders die erst bei der Reaction selbst entstehenden schwer löslichen Metallsulfate unbedingt störend ein, sodass man vorläufig noch nicht an die analytische Concurrenz des Ammoniumpersulfats mit dem Wasserstoffsuperoxyd denken darf. Die billige und schnelle Darstellung eines reinen, schwefelsäure- resp. salzsäurefreien Wasserstoffsuperoxydes, nicht verunreinigt durch Thonerde und alkalische Erden, sollte wohl gegenwärtig der chemischen Technik keinerlei Schwierigkeiten bereiten. Wir beabsichtigen bei Gelegenheit der wissenschaftlichen Lösung dieser analytisch wichtigen Aufgabe gleichfalls näher zu treten. Weitere Angaben über quantitative Metalltrennungen mit überschwefelsaurem Ammon behalten wir uns vor.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, August 1894.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 45, 111.

421. F. Damerow: Synthese des 8-Aethylisochinolins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Eine Methode zur Darstellung von Homologen des Isochinolins ist vor zwei Jahren von S. Gabriel und A. Neumann[1]) veröffentlicht worden, welche von der Beobachtung ausgeht, dass im *o*-Cyanbenzylcyanid, $CN.C_6H_4.CH_2.CN$, die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Reste organischer Säuren ersetzt werden können. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *o*-Cyanbenzylcyanid erhielten sie z. B. das sogen. Diacetyl-*o*-cyanbenzylcyanid, $CN.C_6H_4.C(COCH_3)_2CN$, welcher jedoch nach den neueren Untersuchungen von S. Gabriel und Th. Posner[2]) als ψ-Diacetyl-*o*-cyanbenzylcyanid, $CN.C_6H_4.\dot{C}{=}\dot{C}.CH_3$ ($\dot{C}N$ $\dot{O}.COCH_3$) aufzufassen ist, und hieraus konnte durch mehrfache Umbildungen schliesslich 3-Methylisochinolin, $C_6H_4{<}^{CH:C.CH_3}_{CH:N}$ bereitet werden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. S. Gabriel habe ich die Synthese des nächst höheren Homologen, des 3-Aethylisochinolins[3]) unter Anwendung von Propionsäureanhydrid und *o*-Cyanbenzylcyanid ausgeführt.

Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf *o*-Cyanbenzylcyanid.

Ein Gemisch von 50 g *o*-Cyanbenzylcyanid, 26 g trocknem propionsaurem Natron und 100 g Propionsäureanhydrid wird in einem Kolben mit Rückflusskühler im Oelbade auf 150° erhitzt. Das *o*-Cyanbenzylcyanid löst sich hierbei leicht auf, und die anfangs farblose Lösung färbt sich allmählich dunkler.

Wenn sich nahezu alles propionsaure Natrium gelöst hat, was nach ungefähr einer Stunde der Fall ist, so wird die dunkelbraune Flüssigkeit in circa 1 L heisses Wasser gegossen, und die zu Boden gesunkene Reactionsmasse so lange tüchtig durchgerührt, bis sie zu braunen, krystallinischen Brocken erstarrt ist. Nach völliger Abkühlung werden sie abgesaugt, über Schwefelsäure getrocknet und mit 96procentigem, kalten Alkohol zur Lösung der harzigen Bestandtheile sorgfältig verrieben, abermals abgesaugt und so lange mit kaltem Alkohol gewaschen, bis dieser farblos abläuft. Auf dem Filter verbleiben 45 g einer gelb gefärbten Masse, die ein Gemisch darstellt, in welchem ein ungefähr bei 135° schmelzendes Hauptproduct enthalten ist, während der Rest (α) bedeutend höher schmilzt.

---

[1]) Diese Berichte 25, 3563 ff. [2]) Diese Berichte 27, 827.
[3]) Vergl. F. Damerow, Inaug.-Dissertation Rostock 1894.

Die niedriger schmelzende Substanz wird dem Gemenge mit warmem Essigäther entzogen; sie scheidet sich beim Erkalten der Lösung in farblosen, zarten, seideglänzenden, verfilzten Nadeln ab, die bei 135.5° schmelzen und beim Reiben stark elektrisch werden. Von der ungelöst verbliebenen gelben Substanz (α) wird später die Rede sein.

Die bei 135.5° schmelzende Verbindung ist löslich in Methyl- und Aethylalkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Essigäther, Aceton, sehr leicht in Chloroform, schwer in Ligroïn.

Den Analysen zufolge besitzt sie die Formel $C_{15}H_{14}N_2O_2$.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$.
Procente: C 70.86, H 5.52, N 11.02.
Gef. » » 71.05, » 5.79, » 11.13.

Sie hat sich nach der Gleichung:

$$C_9H_6N_2 + C_6H_{10}O_3 = H_2O + C_{15}H_{14}N_2O_2$$

gebildet, ist im Hinblick auf das weiterhin beschriebene Verhalten ein Analogon des oben erwähnten ψ-Acetylderivates und soll daher

ψ-Dipropionyl-*o*-cyanbenzylcyanid,

$$CN.C_6H_4.\overset{CN}{\underset{O}{C}}=\overset{O}{\underset{CO.C_2H_5}{C}}.C_2H_5$$

genannt werden.

I. Verhalten des Körpers $C_{15}H_{14}N_2O_2$ gegen Alkali.

Für die folgende Umsetzung in Aethylcyanisocarbostyril braucht die ψ-Dipropionylverbindung nicht gereinigt zu werden, da das gelbe Nebenproduct von Alkali nicht verändert wird.

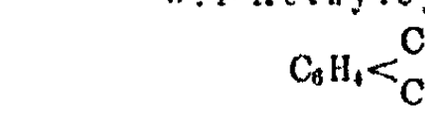
11 g der rohen ψ-Dipropionylverbindung werden mit 33 ccm 96 procentigem Alkohol [1]) und 33 ccm 10 procentiger Natronlauge in einer Porzellanschale gelöst und zu der klaren gelben Lösung unter Umrühren allmählich 110 ccm Wasser hinzugesetzt. Die trübe Lösung wird bis zur Entfernung des Alkohols gekocht, wobei ein flockiger Niederschlag A [2]) ausfällt. Aus dem heissen Filtrat scheidet Salzsäure einen schneeweissen, voluminösen Niederschlag in feinen Nadeln ab, welcher nach dem Absaugen und Trocknen eine weisse, kreideähnliche Masse darstellt. Aus vielem Alkohol (96 pCt.) schiesst er beim Erkalten in flachen, rhombischen, schwach hellbraunen Täfelchen an, die bei 261 — 262° unter Bräunung schmelzen. Die Ausbeute beträgt 70 pCt.

[1]) Der Zusatz von Alkohol schien geeignet, die Propionylverbindung schneller in Lösung zu bringen und der Natronlauge den Angriff zu erleichtern. Im Uebrigen s. weiter unten S. 2242.

[2]) Ueber die Untersuchung von A vergl. S. 2241.

Die Verbrennungen stimmen auf das erwartete

3.4-Aethylcyanisocarbostyril,



Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O$.

Procente: C 72.73, H 5.05, N 14.14.

Gef. » » 72.93, » 5.32, » 14.08.

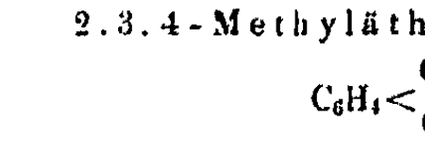
Das Aethylcyanisocarbostyril ist schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, sehr wenig in Methyl- und Aethylalkohol, leicht löslich in Eisessig. Es löst sich ferner nicht in Ammoniak, wohl aber in kochenden fixen Alkalien und fällt auf Zusatz von Säuren wieder aus.

a) Jodmethyl und 3.4-Aethylcyanisocarbostyril.

Die Methylirung des Aethylcyanisocarbostyrils verläuft glatt unter folgenden Bedingungen: 4 g Aethylcyanisocarbostyril werden mit 14 ccm Wasser, 44 ccm Alkohol und 11.2 ccm einer 1.8 fach normalen alkoholischen Kalilösung durchgeschüttelt, die rothbraune Lösung mit 6.6 g Jodmethyl versetzt und $^1/_4$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die nunmehr neutral und heller gewordene Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sie zu einer festen Krymasse erstarrt, welche man zur Entfernung des Jodkaliums mit Wasser und, wenn nöthig, zur Entfernung des Jods mit wässriger schwefliger Säure wäscht. Aus Alkohol schiesst das Product in farblosen Nadeln an, welche bei 134° erweichen und bei 135—136° schmelzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die neue Verbindung ist das

2.3.4-Methyläthylcyanisocarbostyril,



Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$.

Procente: C 73.58, H 5.66, N 13.21.

Gef. » » 73.41, » 6.13, » 13.44.

Eine Aethylirung des Aethylcyanisocarbostyrils hat sich unter analogen Bedingungen mittels Jodäthyls weder durch Kochen des betreffenden Gemisches noch durch Digestion im Rohr bei 100° erreichen lassen; vielmehr wurde unter diesen Umständen unverändertes Aethylcyanisocarbostyril zurückgewonnen.

b) Verhalten des Aethylcyanisocarbostyrils gegen Schwefelsäure.

Die Ueberführung des Aethylcyanisocarbostyrils in das Aethylisocarbostyril beruht auf der leichten Abspaltung der Cyangruppe, welche bereits von S. Gabriel[1]) bei der Darstellung des 3-Methylisocarbostyrils aus 3.4-Methylcyanisocarbostyril beobachtet worden ist.

[1]) Diese Berichte 25, 3569.

5 g Aethylcyanisocarbostyril werden mit einem Gemisch von 50 ccm conc. Schwefelsäure und 25 ccm Wasser in einem Kolben mit Luftkühlrohr so hoch erhitzt, dass die Lösung zu perlen beginnt. Nach einer Stunde giesst man sie in ca. ½ L Wasser und filtrirt das ausgefallene, graue, sandige Krystallpulver am nächsten Tage ab. Nach dem Umkrystallisiren aus vielem Wasser erhält man

3-Aethylisocarbostyril, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_2H_5\\CO.NH\end{matrix}$

in farblosen, flachen, mikroskopischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 140 — 141°. Die Ausbeute beträgt 77 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO$.

Procente: C 76.30, H 6.36, N 8.09.

Gef. » » 76.17, » 6.64, » 8.01.

Das Aethylisocarbostyril ist löslich in vielem heissen Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, leicht löslich in Essigäther, schwer in Ligroïn.

Da die Schwefelsäure bei der hohen Temperatur nicht bloss verseifend, sondern auch oxydirend und sulfonirend wirken konnte, stellte ich folgenden Versuch mit Phosphorsäure an, bei welcher derartige Nebenreactionen ausgeschlossen sind: 1.7 g Aethylcyanisocarbostyril wurden mit 25.5 ccm 90procentiger Phosphorsäure in derselben Weise, wie oben, eine Stunde lang erhitzt und dann in 75 ccm Wasser gegossen: es fiel Aethylisocarbostyril aus, dessen Menge in der That etwas höher war als zuvor, nämlich 85 pCt. der Theorie betrug.

Auch aus dem 2.3.4-Methyläthylcyanisocarbostyril kann man die Cyangruppe mit Schwefelsäure leicht abspalten.

Zu dem Zwecke werden 2.5 g Methyläthylcyanisocarbostyril mit 25 ccm conc. Schwefelsäure und 12.5 ccm Wasser in einem Kölbchen am Rückflusskühler eine Stunde lang auf 150 — 160° erhitzt. Man giesst nun das Gemisch in ca. 100 ccm Wasser, worauf sich

2.3-Methyläthylisocarbostyril, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_2H_5\\CO.N.CH_3\end{matrix}$

ausscheidet. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es in prachtvollen, farblosen Nadeln erhalten, welche bei 113—113.5° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}NO$.

Procente: N 7.49.

Gef. » » 7.53.

Das Methyläthylisocarbostyril ist löslich in heissem Wasser und Benzol, leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Eisessig und Essigäther.

o) Verhalten des Aethylisocarbostyrils gegen Phosphoroxychlorid.

Zur Darstellung des 1,3-Chloräthylisochinolins werden 5 g rohes 3-Aethylisocarbostyril mit 15 ccm Phosphoroxychlorid 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, die klare Lösung dann allmählich in kaltes Wasser gegossen und mit Natronlauge übersättigt. Das ausgeschiedene Oel wird mit Wasserdampf übergetrieben und dem Destillat mit Aether entzogen. Die Ausbeute beträgt 77 pCt. der Theorie.

Das so gewonnene

1,3-Chloräthylisochinolin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_2H_5\\CCl:N\end{matrix}$,

stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche bei 288° (751.5 mm Barometerstand) siedet und einen angenehmen Blumengeruch besitzt. In der Kälte erstarrt sie zu farblosen, centrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 24°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}NCl$.

Procente: C 68.93, H 5.22, Cl 18.54.
Gef. » » 69.01, » 5.44, » 18.66.

Der Körper besitzt nur schwach basische Eigenschaften, denn er wird aus seiner Lösung in rauchender Salzsäure durch Wasser wieder abgeschieden; dagegen bildet er eine Anzahl gut krystallisirender Salze, z. B. die folgenden:

Das Pikrat, $C_{11}H_{10}NCl.C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt auf Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zu der alkoholischen Lösung der Base in citronengelben, prismatischen Krystallen aus, welche bei 112° erweichen und bei 113—114° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N_4ClO_7$.

Procente: N 13.32.
Gef. » » 13.21.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{10}NCl)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, bildet sich in der stark salzsauren Lösung der Base zunächst als helle Emulsion, welche in kurzer Zeit zu fleischfarbenen Nädelchen erstarrt; sie zersetzen sich ohne zu schmelzen allmählich zwischen 290° und 300°.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{10}NCl)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 4.35, Pt 23.43.
Gef. » » 4.37, » 23.30.

Das Golddoppelsalz, $(C_{11}H_{10}NCl.HCl)AuCl_3$, fällt aus der stark salzsauren Lösung der Base als hellgelbe Emulsion, die bald zu goldgelben Nädelchen erstarrt; sie schmelzen bei 160—161° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NAuCl_3$.

Procente: Au 37.06.
Gef. » » 36.88.

Das Chromat der Base bildet ein dunkelbraunes Oel, das selbst bei längerem Stehen nicht erstarrte.

Sämmtliche Salze des Chloräthylisochinolins zersetzten sich beim Kochen mit Wasser in ihre Componenten.

II. Zur Darstellung des 3-Aethylisochinolins

kann man sich entweder des 1,3-Chloräthylisochinolins oder des 3-Aethylisocarbostyrils bedienen.

a) Reduction des Chloräthylisochinolins. 4 g 1,3-Chloräthylisochinolin werden mit 2 g rothem Phosphor und 24 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) in einem Destillirkolben, dessen seitliches Ansatzrohr nach dem Vorschlage von Gabriel dicht neben der Einmündung senkrecht in die Höhe gebogen ist und in einem längeren Steigrohr endigt, 3 Stunden im Sieden erhalten. Dann verdünnt man den Inhalt mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt vom Phosphor ab, übersättigt das Filtrat mit Natronlauge und extrahirt das ausgefallene Oel mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers und Fractioniren des öligen Rückstandes erhält man

3-Aethylisochinolin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_2H_5\\CH:N\end{matrix}$,

als ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum, welches bei 255—256° (752 mm Barometerstand) siedet und scharfen Chinolingeruch besitzt. Die Ausbeute beträgt 84.5 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N$.

Procente:	C 84.08,	H 7.01,	N 8.91.
Gef.	» 83.12, 83.45, 83.78,	» 7.18, 7.13, 7.02,	» 8.81.

Zur Kennzeichnung der Base wurden folgende Salze dargestellt:

Das Pikrat, $C_{11}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung in gelben, rhombischen Tafeln aus, die bei 171—172° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_4O_7$.

Procente:	N 14.51.	
Gef.	»	» 14.46.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$, fällt in feinen, fleischfarbenen Nadeln aus, welche unter starkem Aufschäumen und völliger Zersetzung bei 180° schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$.

Procente:	Pt 26.83.	
Gef.	»	» 27.02.

Das Golddoppelsalz, $(C_{11}H_{11}N.HCl)AuCl_3$, bildet zunächst eine Emulsion, die bald zu hellgelben Nadeln erstarrt; sie schmelzen zwischen 115—117° zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NAuCl_4$.

Procente: Au 39.65.

Gef.: » » 39.41.

Das Chromat stellt ein rothbraunes Oel dar, das zu gelbrothen Nadeln erstarrt; letztere zersetzen sich bei längerem Stehen. Das Ferrocyanid bildet eine gelblich-grüne krystallinische Fällung.

b) Reduction des 3-Aethylisocarbostyrils. 2 g 3-Aethylisocarbostyril werden mit 30 g Zinkstaub innig gemischt, in ein Rohr geschüttet, eine Schicht Zinkstaub vorgelegt, und dann das Ganze auf dem Verbrennungsofen zur dunklen Rothgluth erhitzt. Es destilliren ca. 1.1 g braunes Oel, welchem man mit Salzsäure eine Base entzieht, die sich durch Siedepunkt und die Schmelzpunkte ihrer Salze sowie durch die Analyse ihres Platinats (ber. 26.83, gef. 27.04 pCt. Pt) mit dem oben beschriebenen 3-Aethylisochinolin identisch erwies. Die Ausbeute betrug nahezu 50 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 26.83.

Gef. » » 27.04.

III. Derivate des 3-Aethylisochinolins.

Aehnlich anderen in der Stellung 1 halogenisirten Isochinolinen [1]) tauscht das 1,3-Chloräthylisochinolin sein Halogen leicht gegen gewisse Atomcomplexe aus. Ich habe auf diesem Wege die im Folgenden beschriebenen Methoxyl-, Aethoxyl- und Phenoxylderivate bereitet.

1,3-Methoxyäthylisochinolin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH = C.C_2H_5\\ C(OCH_3):N\end{matrix}$.

1.7 g 1.3-Chloräthylisochinolin wird mit einer methylalkoholischen Lösung von 0.5 g Natrium eine Stunde im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt in eine Schale gespült, der Alkohol verjagt, der hinterbliebene Rückstand mit Wasser verrührt und das farblose Oel mit Aether ausgezogen. Die neue Verbindung siedet bei 266—267° (765 mm Barometerstand) und ist eine farblose, stark lichtbrechende, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}NO$.

Procente: C 77.00, H 6.95.

Gef. » » 76.68, » 7.09.

Aehnlich dem Chloräthylisochinolin wird sie aus ihrer Lösung in starker Salzsäure durch Wasser wieder ausgeschieden. Von ihren Salzen wurden das Pikrat und Platinat näher untersucht.

---

[1]) S. Gabriel, diese Berichte 18, 3476; 19, 2357; J. Ephraim, diese Berichte 25, 2709.

Das Pikrat, $C_{12}H_{13}NO . C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt aus der alkoholischen Lösung der Base in feinen, gelben Nädelchen, die bei 129° zu einer röthlich-gelben Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_4O_8$.
Procente: N 13.46.
Gef. » » 13.79.

Das Chloroplatinat $(C_{12}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ scheidet sich aus der stark salzsauren Lösung der Base in fleischfarbenen Nadeln aus, welche sich ohne zu schmelzen bei 167° unter starkem Aufschäumen zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_2PtCl_6 + 2H_2O$.
Procente: Pt 23.69, H_2O 4.39.
Gef. » » 23.71, 23.45, » 4.52.

Das Goldsalz bildet eine helle Emulsion, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das Chromat fällt aus stark salzsaurer Lösung in mikroskopischen, röthlich-gelben Nadeln.

1,3-Aethoxyäthylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_2H_5\\ C(OC_2H_5):N\end{matrix}$ bereitet man ganz analog der Methoxybase und reinigt es durch Destillation mit Wasserstoff.

Es siedet bei 274° (764.5 mm Barometerstand) und stellt eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruche dar.

Auch das Aethoxyäthylisochinolin besitzt eine geringere Basicität als das Aethylisochinolin, bildet jedoch eine Anzahl Salze, von denen die folgenden untersucht wurden.

Das Pikrat $C_{13}H_{15}NO . C_6H_2(NO_2)_3OH$ fällt beim Mischen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure in citronengelben, derben Prismen aus, die bei 148° zu einer rothgelben Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}N_4O_8$.
Procente: C 53.02, H 4.19, N 13.02.
Gef. » » 52.84, » 4.53, » 13.45.

Das Chloroplatinat scheidet sich aus der stark salzsauren Lösung der Base in fleischfarbenen, mikroskopischen Nädelchen ab, welche sich bei 176° unter starkem Aufschäumen zersetzen.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$.
Procente: Pt 23.92.
Gef. » » 23.95.

Das Goldsalz entsteht in stark salzsaurer Lösung als Emulsion, die bald krystallinisch erstarrt. Das Chromat bildet eine dunkelgelbe krystallinische Fällung.

Zur Bereitung von

1,3-Phenoxyäthylisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH\cdots\cdots=CC_2H_5\\C(OC_6H_5):N\end{matrix}$

werden 0.5 g Natrium in 8 g Phenol gelöst und mit 1 g Chloräthylisochinolin im Kolben auf 140—150° erhitzt. Die braune Lösung scheidet bald Chlornatrium aus. Nach einer Stunde wird das Ganze mit überschüssiger Natronlauge tüchtig durchgeschüttelt und das dabei ausgeschiedene Oel mit Aether abgehoben. Er hinterlässt die Base als braunes, dickflüssiges Oel, das bei —10° noch nicht erstarrt.

Als schwache Base löst es sich nur allmählich in starker Salzsäure und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus.

Der Analyse wurde es in Form des Pikrates und des Bromderivates unterworfen.

Das Pikrat $C_{17}H_{15}NO.C_6H_2(NO_2)_3NH$ scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Componenten nach einiger Zeit als gelbes, krystallinisches Pulver ab, welches bei 135—136° zu einer gelbrothen Flüssigkeit schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{18}N_4O_8$.

Procente: N 11.72.

Gef. » » 11.88.

Bringt man die Base mit Brom, beides in Eisessig gelöst, zusammen, so scheidet sich ein dunkelbraunes Oel ab, welches allmählich krystallinisch erstarrt, während sich die überstehende Lösung mit braunrothen Blättchen derselben Substanz erfüllt.

Sie ist ein sehr unbeständiges Perbromid, giebt schon beim Absaugen und Auswaschen mit Eisessig Brom ab, wird nach mehreren Tagen im Exsiccator gelb und beim Stehen an der Luft allmählich völlig farblos.

Schneller vollzieht sich dieser Uebergang durch Erhitzen auf dem Wasserbade: Dabei wird die Substanz anfangs noch dunkler und schmilzt dann unter ständiger Bromabgabe zu einer hellen Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einem farblosen, krystallinischen Körper erstarrt. Nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet er farblose Nadeln vom Schmp. 58—59°, während das Perbromid unscharf zwischen 127—130° zu einer rothgelben Flüssigkeit schmilzt.

Der farblose Körper ist der Analyse zufolge

1-Bromphenoxy-3-äthylisochinolin, $C_{17}H_{14}NOBr$.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}NOBr$.

Procente: N 4.27, Br 24.39.

Gef. » » 4.22, » 24.14.

Das Halogen befindet sich offenbar am Phenolrest, da bei der Spaltung des Körpers mit rauchender Salzsäure bei 100° unverkennbar der widerwärtige Geruch eines Bromphenols auftritt.

IV. Untersuchung des Nebenproductes A.

Es ist oben (S. 2233) erwähnt worden, dass ein gelber Rückstand verbleibt, wenn man rohes Isodipropionyl-*o*-cyanbenzylcyanid mit Alkali behandelt. Die genauere Untersuchung zeigte, dass er ein Gemisch ist, welches man wie folgt trennen kann.

Der von mehreren Darstellungen herrührende Rückstand A (16.5 g) wurde mit Chloroform auf dem Wasserbade erhitzt und die braune Lösung filtrirt. Auf dem Filter verblieben 2 g des gelben Körper (α), während das Filtrat, auf dem Wasserbade verdunstet, 14.5 g einer braunen, geschmolzenen Masse hinterliess, die in der Kälte zu einem festen, krystallinischen Körper (β) erstarrte.

1. Der gelbe Körper (α)

wird in Eisessig gelöst und durch Zugeben von Essigäther in gelben Krystallen erhalten, die bei 260—261° unter Zersetzung schmelzen.

Ein Blick auf die Analysenzahlen zeigt, dass in der Verbindung ein polymeres *o*-Cyanbenzylcyanid $(C_9H_6N_2)x$ vorliegt.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2$.

Procente: C 76.06, H 4.22, N 19.72.

Gef. » » 76.03, » 4.73, » 19.71.

Zur Ermittelung der Moleculargrösse wurden zwei Bestimmungen nach der Raoult'schen Methode ausgeführt, die folgendes Resultat ergaben:

I. 0.1509 g Substanz, in 24.023 g Eisessig gelöst, bewirkten eine Depression von 0.094°.

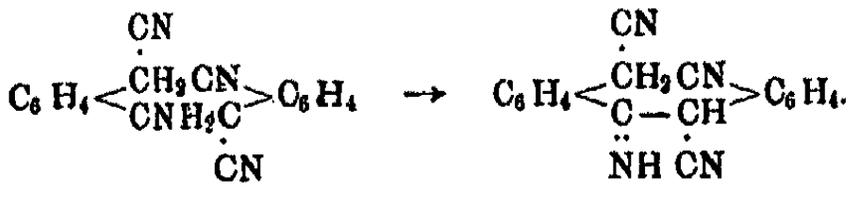
II. 0.2006 g Substanz, in 38.435 g Eisessig gelöst, bewirkten eine Depression von 0.07°.

Analyse: Ber. für $(C_9H_6N_2)_2$.

Procente: N 284.

Gef. » » 258, 288.

Der Körper ist demnach ein dimoleculares Cyanbenzylcyanid. Seine Entstehung aus dem *o*-Cyanbenzylcyanid kann ähnlich wie bei den von E. v. Meyer beobachteten Condensationen in der Weise verlaufen sein, dass ein Wasserstoffatom der Methylengruppe des einen Moleküls sich mit dem Stickstoff einer Cyangruppe des andern Moleküls zur Imidogruppe vereinigt hat, während die übrigen Reste gleichzeitig zusammengetreten sind; z. B.:



Derselbe Process kann sich, da noch ein Methylen und mehrere Cyangruppen vorhanden sind, noch einmal wiederholt haben. Leider

reichte die sehr geringe Menge Substanz zu weiterer Untersuchung nicht aus.

2. Der chloroformlösliche Antheil (β)

wird vortheilhaft durch Destillation unter vermindertem Druck (60 mm) gereinigt.

Das Destillat erstarrt in der Kälte zu einer farblosen Krystallmasse. Aus 96proc. Alkohol umkrystallisirt, liefert sie farblose Prismen, die unter vorhergehender Sinterung bei 58° schmelzen und in den üblichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich sind.

Den Analysen zufolge besitzt der Körper die empirische Formel $C_{14}H_{14}N_2O$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$.

Procente:	C 74.34,	H 6.19,	N 12.39.
Gef.	» » 73.60, 73.76, 74.12,	» 6.45, 6.22, 6.36,	» 12.92, 12.46.

Ueber die Constitution dieses Körpers giebt sein Verhalten gegen Salzsäure resp. Jodwasserstoffsäure Aufschluss: er wird nämlich durch Salzsäure bei 100° in Chloräthyl und 3.4-Cyanäthylisocarbostyril, $C_{12}H_{10}N_2O$, vom Schmp. 261—262° und durch Kochen von Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) ebenfalls quantitativ in das letztgenannte Product und Jodäthyl gespalten gemäss der Gleichung:

$$C_{14}H_{14}N_2O + HCl(HJ) = C_{12}H_{10}N_2O + C_2H_5Cl(C_2H_5J).$$

Der Körper $C_{14}H_{14}N_2O$ enthält also eine Aethoxylgruppe: ihre Anwesenheit musste also offenbar darauf zurückgeführt werden, dass bei der Behandlung des rohen ψ-Dipropionylcyanbenzylcyanids,

$$CN \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : \overset{\dot{O} \cdot COC_2H_5}{\dot{C}} \cdot C_2H_5$$

mit Natron etwas Alkohol (s. Note S. 2233) zugesetzt worden war (in der Absicht, die Einwirkung des Alkalis zu erleichtern); dabei hatten Alkohol und Natron gleichsam wie Natriumalkoholat gewirkt:

$$CN \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : \overset{\dot{O} \cdot COC_2H_5}{\dot{C}} \cdot C_2H_5 + \overset{\dot{N}a}{O} \cdot C_2H_5 - NaC_3H_5O_2$$

$$= CN \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : \overset{\dot{O} \cdot C_2H_5}{\dot{C}} \cdot C_2H_5 = C_{14}H_{14}N_2O;$$

o.α-Dicyan-β-äthoxybutenylbenzol.

Der oben geschilderte Zerfall dieses Körpers durch Halogenwasserstoff versteht sich jetzt leicht:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CN) : \overset{\dot{O}C_2H_5}{\dot{C}} \cdot C_2H_5\\ CN\end{matrix} + HJ - C_2H_5J$$

$$= C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CN) : \overset{\dot{O}H}{\dot{C}} \cdot C_2H_5\\ CN\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CN) : \overset{\dot{N}H}{\dot{C}} \cdot C_2H_5\\ CO\text{——}\end{matrix}$$

3.4-Cyanäthylisocarbostyril.

Entsprach die vorher gegebene Bildungsgleichung des Körpers $C_{14}H_{14}N_2O$ den Thatsachen, so musste er sich auch aus reinem ψ-Dipropionylcyanbenzylcyanid und zwar, wenn man Wasser möglichst ausschloss, z. B. statt wässrig-alkoholischen Kalis absolut-alkoholisches Kali anwandte, in noch besserer Ausbeute als zuvor bereiten lassen. Der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt: immerhin trat jedoch, da gewisse Mengen Wasser vorhanden waren, neben der Oxäthylverbindung auch Cyanäthylisocarbostyril auf.

Weit bessere Ausbeuten an ersterer Verbindung werden sich zweifellos durch Anwendung von Natriumalkoholat statt des alkoholischen Kalis erzielen lassen.

Dies lässt sich aus folgendem Versuch schliessen, welcher zugleich zeigt, dass man unter Anwendung anderer Alkoholate zu analogen Oxyalkylverbindungen gelangt:

Man versetzt eine Lösung von 2 g Isodipropionylverbindung in 20 ccm Methylalkohol mit einer Lösung von 0.25 g Natrium in 10 ccm Holzgeist. Nach einiger Zeit wird der Alkohol zum Theil auf dem Wasserbade verjagt und der Rest mit Wasser versetzt, wodurch sich ein farbloser, krystallinischer Körper abscheidet, der nach dem Filtriren und Umkrystallisiren aus Methylalkohol in centrisch gruppirten, farblosen, rhombischen Täfelchen anschiesst. Sie schmelzen bei 66—67° unter vorhergehendem Sintern und bestehen aus der erwarteten Methoxylverbindung, d. h.

o.α-Dicyan-β-methoxybutenylbenzol,

$$CN.C_6H_4.C(CN):\underset{\displaystyle O.CH_3}{\overset{\displaystyle C.C_2H_5}{C}}$$

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$.

Procente: C 73.59, H 5.66.

Gef. » » 73.24, » 5.96.

Das Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und heiss mit Salzsäure versetzt. Es fiel unter Aufschäumen ein weisser Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 261—262° unter Bräunung schmolz und sich als 3.4-Aethylcyanisocarbostyril erwies.

Die Reaction ist zwar auch hier nach zwei Richtungen verlaufen, doch muss bemerkt werden, dass diesmal, wie erwartet, die Methoxylverbindung das Hauptproduct der Reaction ausgemacht hat.

422. Arnold Reissert: Ueber hydrirte Naphtinoline.

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

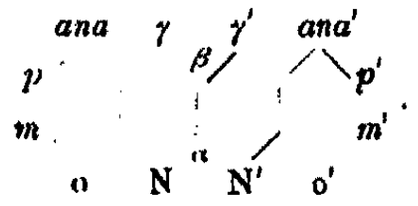
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Nachdem es mir gelungen war, ein Wasserstoffanlagerungsproduct des bisher noch nicht dargestellten Naphtyridins,

das Octohydronaphtyridin[1]), zu erhalten, stellte ich mir die Aufgabe, die Synthese des analog constituirten Naphtinolins,

durchzuführen.

Ein solches Naphtinolin[2]) kann je nach der relativen Stellung der zwei Stickstoffatome in verschiedenen Isomeren auftreten. Ich bezeichne die vorstehend formulirte Verbindung als α-Naphtinolin, weil das zweite Stickstoffatom darin in die α-Stellung des ersten Pyridinringes eingreift. Die Bezeichnung der chemischen Orte geht aus folgendem Schema hervor:



Um zu einem solchen Körper zu gelangen, bot sich der im Folgenden beschriebene Weg, welcher allerdings zunächst nicht zu dem Naphtinolin selbst, sondern zu dessen Tetrahydroderivat führen musste.

Wenn man *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester einwirken lässt, so entsteht, wie Lellmann und Schleich[3]) gezeigt haben, unabhängig davon, wie die Mengenverhältnisse gewählt werden, als einziges Reactionsproduct der Di-(*o*-nitrobenzyl)malonsäureester,

$$(NO_2 . C_6 H_4 . CH_2)_2 C . (CO_2 C_2 H_5)_2.$$

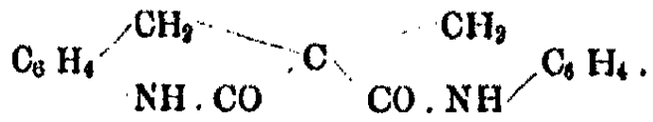
Bei der Reduction dieses Esters bildet sich nach Lellmann und Schleich nicht der entsprechende Diamidoester, sondern unter Abspaltung zweier Molekeln Alkohol ein inneres Condensationsproduct

[1]) Diese Berichte 26, 2137 und 27, 979.

[2]) So genannt, weil es aus zwei naphtalinartig mit einander verketteten Chinolincomplexen zusammengesetzt ist.

[3]) Diese Berichte 20, 438.

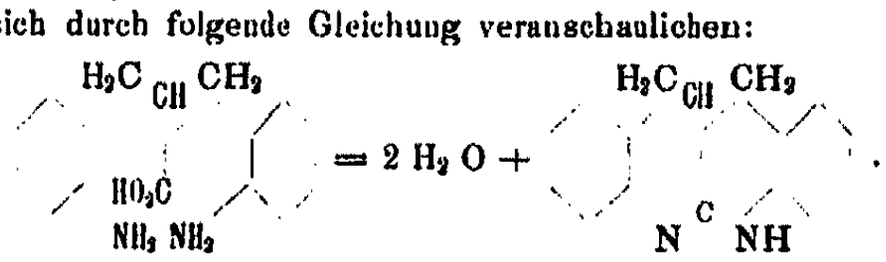
des letzteren, dem die genannten Forscher die folgende Constitutionsformel beilegen:



Lellmann und Schleich heben die ausserordentliche Resistenzfähigkeit des Dinitroesters gegen saure Verseifungsmittel hervor. Nach meinen Versuchen bleibt der Ester selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit 26procentiger Salzsäure auf 180° noch theilweise unverändert. Erst eine Säure von 38 pCt. zerlegt ihn glatt bei 185 bis 190°. Man erhält als Verseifungsproduct nicht die dem Ester entsprechende Dinitrobenzylmalonsäure, sondern die Di-(*o*-nitrobenzyl)-essigsäure, $(NO_2 . C_6 H_4 . CH_2)_2 . CH . CO_2 H$.

Das von mir benutzte *o*-Nitrobenzylchlorid[1]) enthielt wahrscheinlich in geringer Menge die isomere *p*-Verbindung, in Folge dessen traten neben der genannten Di-*o*-nitrosäure immer kleine Quantitäten einer isomeren Substanz auf. Wie ein directer Versuch zeigte, war dieselbe nicht identisch mit der bisher unbekannten Di-(*p*-nitrobenzyl)-essigsäure und spreche ich sie deshalb als *o-p*-Dinitrodibenzylessigsäure an.

Die Di-(*o*-nitrobenzyl)essigsäure wurde mit verschiedenen Reductionsmitteln behandelt, am zweckmässigsten erwies sich die Einwirkung von Zinkstaub auf die mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Lösung der Säure oder ihres Aethylesters in der Kälte[2]). Man erhält bei dieser Reaction jedoch nicht die Diamidobenzylessigsäure, sondern direct ein um 2 Molekeln Wasser ärmeres, also sauerstofffreies basisches Product von der Formel: $C_{16} H_{14} N_2$. Die zuerst entstehende Diamidosäure verliert also spontan 2 Molekeln Wasser unter Bildung eines condensirten Products. Der Reactionsverlauf lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Di-(*o*-amidobenzyl)essigsäure. Tetrahydronaphtinolin.

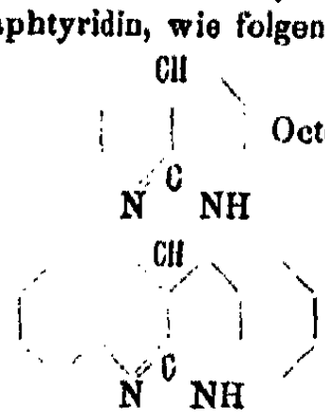
Diese Wasserabspaltung entspricht vollkommen der Bildung von Hydrocarbostyril bei der Reduction der *o*-Nitrohydrozimmtsäure, sowie der, allerdings erst bei höherer Temperatur stattfindenden Entstehung des Octohydronaphtyridins aus Di-(ω-amidopropyl)essig-

[1]) Ich verdanke dasselbe der Liberalität der Direction der Höchster Farbwerke, und möchte auch an dieser Stelle der genannten Firma meinen besten Dank aussprechen.

[2]) Vergl. Friedländer und Weinberg, diese Berichte 15, 1423.

säure[1]). Das der Theorie nach als Zwischenproduct anzunehmende β-(o-Amidobenzyl)hydrocarbostyril lässt sich hier nicht isoliren, während es mir in der Naphtyridinreihe gelungen ist, das diesem entsprechende β-(ω-Amidopropyl)piperidon zu fassen[2]).

Dass dem Tetrahydronaphtinolin die oben gegebene Formel entspricht, d. h. dass hier nicht etwa die doppelte Bindung an einer anderen Stelle (α-β) anzunehmen ist, geht daraus hervor, dass die Base nur ein durch Alkyle resp. Säureradicale ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Der Körper entspricht also vollkommen dem Octohydronaphtyridin, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Octohydronaphtyridin.

Tetrahydronaphtinolin.

Die im Tetrahydronaphtinolin noch vorhandene Doppelbindung wird nur durch energisch wirkende Reductionsmittel, wie Natrium, in siedender alkoholischer Lösung gesprengt, und es entsteht so das bezüglich der Pyridinringe vollständig hydrirte Hexahydronaphtinolin.

Eigenthümliche Beobachtungen habe ich bei dem Versuche gemacht, das Tetrahydronaphtinolin in das rein aromatische Naphtinolin selbst zu verwandeln. Anwendung der verschiedensten Oxydationsmittel sowie die Zinkstaubdestillation führten hier stets zu dem nur um zwei Wasserstoffatome ärmeren Dihydronaphtinolin. Nur in einem Fall konnte noch ein zweiter Körper in geringer Menge isolirt werden, doch ist derselbe, nach einer Stickstoffbestimmung zu schliessen, sauerstoffhaltig, man muss also annehmen, dass das Dihydronaphtinolin sich durch Oxydation nicht in Naphtinolin überführen lässt, sondern bei weiterer Einwirkung oxydirender Agentien wahrscheinlich in Producte von acridonartiger Natur übergeht. Zur Beleuchtung dieser bemerkenswerthen Thatsache seien die folgenden Punkte angeführt.

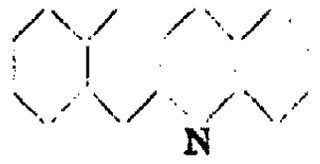
Das Dihydroacridin verwandelt sich unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln äusserst leicht, ja sogar spontan in Acridin. Bei der Zinkstaubdestillation des Acridons erhält man mit Leichtigkeit Acridin.

Das Phenonaphtacridon von Schöpff[3]) liefert bei der Zinkstaubdestillation als Hauptproduct nicht Phenonaphtacridin, sondern dessen Dihydroderivat[4]), doch entsteht daneben in geringerer Menge Pheno-

[1]) Vergl. Friedländer und Weinberg, diese Berichte 15, 1423.
[2]) Diese Berichte 27, 980. [3]) Diese Berichte 26, 2589.
[4]) vergl. Marckwald, Ann. d. Chem. 279, 13.

naphtacridin, leicht dagegen lässt sich das letztere durch Einwirkung oxydirender Agentien auf das Dihydroproduct gewinnen [1]).

Das Schöpff'sche Phenonaphtacridin ist dem noch unbekannten Naphtinolin vollkommen analog gebaut, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

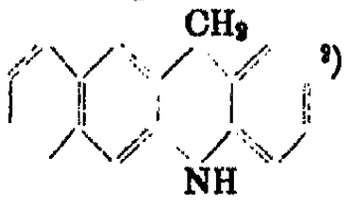


Phenonaphtacridin.

Naphtinolin.

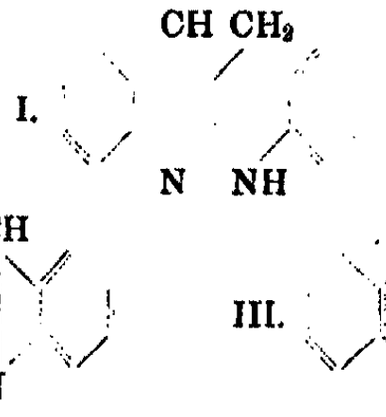
Der Unterschied im Verhalten der von diesen beiden Körpern sich ableitenden Dihydroderivate, von denen das eine sehr leicht, das andere entweder garnicht oder nur unter gewissen bisher nicht aufgefundenen Bedingungen zwei Wasserstoffatome verliert, ist mithin eine auffallende Erscheinung, welche der Erklärung bedarf. Ich glaube dieselbe in der folgenden Betrachtung zu finden.

Im Dihydroacridin befindet sich ein normaler Naphtalincomplex, welcher durch einen hydrirten Ring mit einem normalen Benzolkern verkettet ist. Legt man diesen Ringen das Kekulé'sche bezw. Erlenmeyer-Gräbe'sche Schema zu Grunde, so lässt sich das Dihydrophenonaphtacridin in folgender Weise formuliren:

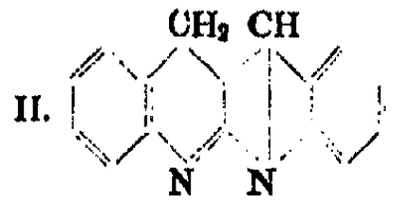


[2])

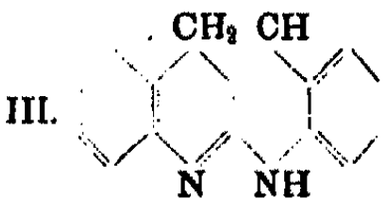
Im Tetrahydronaphtinolin sind dagegen nur zwei fertig gebildete aromatische Ringe, nämlich die zwei äusseren Benzolkerne vorhanden. Wenn hier durch Abspaltung zweier Wasserstoffatome ausser der schon vorhandenen noch eine zweite Doppelbindung, bezw. eine Parabindung in einem der inneren Ringe hergestellt wird, so gelangen wir für das Dihydronaphtinolin zu den drei folgenden möglichen Gruppirungen:



I.



II.



III.

[1]) Freundliche mündliche Mittheilung des Hrn. Schöpff.

[2]) Die Lagerung der Doppelbindungen im rechtsstehenden Benzolring ist unwesentlich.

Die Formel I entspricht vollständig derjenigen des Dihydrophenonaphtacridins, man sollte also von einem so constituirten Dihydronaphtinolin erwarten, dass es ebenso leicht wie jenes zwei Atome Wasserstoff verlieren und in Naphtinolin übergehen werde.

Formel II entspricht einer zweifach tertiären Base, das Dihydronaphtinolin charakterisirt sich jedoch durch seine Reactionsfähigkeit gegen Essigsäureanhydrid unter Bildung eines Acetylproducts als secundäre Base, diese Formel ist daher ausgeschlossen.

Formel III dagegen enthält eine Imidogruppe und die Lage der Doppelbindungen in diesem Schema lässt es auf den ersten Blick erklärlich erscheinen, dass in einem nach demselben constituirten Körper keine weitere Wasserstoffabspaltung vor sich gehen kann. Auffallend ist dabei allerdings die Thatsache, dass sich hier zwei theilweise hydrirte Pyridinringe herstellen, während doch sonst stets die Tendenz zur Bildung rein aromatischer oder vollständig hydrirter Ringe beobachtet wird. Doch wäre es andererseits immerhin möglich, dass bei derartig zwischen zwei Benzolkernen stehenden und andererseits aneinander gelagerten hydrirten Pyridinringen diese Tendenz nicht besteht. Ich acceptire bis auf weiteres für das Dihydronaphtinolin die Formel III, da dieselbe, wie aus dem Gesagten hervorgeht, mit den beobachteten Thatsachen am besten im Einklang steht.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Di-(*o*-nitrobenzyl)malonsäureesters werden zu der Lösung von 2.3 g Natrium in der zehnfachen Menge Alkohol 16 g Malonsäureester zugesetzt und darauf eine warme alkoholische Lösung von 17.15 g *o*-Nitrobenzylchlorid unter Umschütteln zufliessen gelassen, wobei sich Gelbfärbung und Erwärmung bemerkbar macht. Darauf werden nochmals 2.3 g in 23 g Alkohol gelöstes Natrium und abermals die obige Menge *o*-Nitrobenzylchloridlösung hinzugefügt und die Mischung bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Es hat sich alsdann eine reichliche Menge fast rein weisser Krystalle abgeschieden, welche zunächst mit Alkohol gewaschen und dann zur Entfernung des Chlornatriums mit kaltem Wasser digerirt werden. Die dickflüssige Mutterlauge, welche noch deutlich den beissenden Geruch des Nitrobenzylchlorids zeigt, wurde nicht weiter verarbeitet. Der entstandene Ester wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der theoretischen an reinem Ester.

Di-(*o*-nitrobenzyl)essigsäure, $(\overset{2}{N}O_2 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H_2)_2 CH . CO_2H$.

Nach vielfachen Versuchen, den Dinitroester zu verseifen, wurde endlich das folgende Verfahren als das zweckmässigste beibehalten:

Je 8 g des Esters werden mit 36 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 in Röhren eingeschlossen und diese 3—4 Stunden lang auf 190°

erhitzt. Ist diese Temperatur nicht überschritten, so besteht der Röhreninhalt aus einer gelben strahlig-krystallinischen Masse. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck, es entweichen Chloräthyl und Kohlensäure. Die Krystallmasse wird von der Salzsäure getrennt und in warmem Ammoniak (in der Kälte ist sie in diesem Agens schwer löslich) aufgelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das Ammoniaksalz der neuen Säure in Nadeln aus. Die Mutterlauge desselben wird mit Salzsäure genau neutralisirt und mit Chlorcalciumlösung versetzt, wodurch ein in kaltem Wasser fast unlösliches, äusserst voluminöses Kalksalz gefällt wird, während ein leichter lösliches Salz in Lösung bleibt. Von letzterem wird später die Rede sein. Sowohl das Ammoniaksalz als auch das schwer lösliche Kalksalz liefern die Di-(*o*-nitrobenzyl)essigsäure, doch ist es zweckmässig, das Kalksalz vorher nochmals in das Ammoniaksalz überzuführen, da es noch geringe Beimengungen des oben erwähnten leichter löslichen Salzes enthält.

Ist man von reinem *o*-Nitrobenzylchlorid ausgegangen, so fällt die beschriebene Trennungsmethode fort und kann aus dem Röhreninhalt direct durch Umkrystallisiren reine Di-*o*-nitrosäure erhalten werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Di-(*o*-nitrobenzyl)essigsäure wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in zarten, schwach glänzenden, fast weissen Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 149° liegt. Die Säure ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Aether, Benzol und Alkohol, sehr schwer in Wasser. In Ligroïn ist sie unlöslich, die Benzol- und Chloroformlösungen werden durch dasselbe krystallinisch gefällt, ebenso ruft Wasser in den Lösungen in Eisessig und Alkohol krystallinische Fällungen hervor:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_6$.

Procente: C 58.18, H 4.24, N 8.48.

Gef. » » 58.29, » 4.74, » 8.42.

Das oben erwähnte Ammoniaksalz, $C_{16}H_{14}N_2O_6.NH_3 + {}^1/_2aq$, wird durch Auflösen in absolutem Alkohol und Zusetzen von Aether zu der warmen Lösung in langen, weichen, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen im Capillarrohr schon unterhalb 100° sich zu verflüssigen beginnen und bei ca. 120° unter Aufschäumen vollständig schmelzen. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Salzes findet Dissociation statt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_3O_{6\frac{1}{2}}$.

Procente: C 53.93, H 5.06, N 11.80.

Gef. » » 53.79, » 5.09, » 11.69.

Die 5procentige wässrige Ammoniaksalzlösung giebt mit Chlorcalciumlösung einen dicken, weissen, gallertartigen Brei, der in sehr viel kochendem Wasser löslich ist, beim Erkalten aber nur unvollständig in Flocken ausfällt.

Baryumchlorid erzeugt einen weissen Niederschlag, in Wasser leichter löslich als das Kalksalz.

Magnesiumchlorid ruft erst nach dem Aufkochen und Wiederabkühlen einen feinkrystallinischen Niederschlag hervor.

Ferrosulfat bildet einen schmutzig-grünen, an der Luft langsam, rasch beim Kochen gelb werdenden Niederschlag.

Ferrichlorid erzeugt eine gelbe Fällung, die beim Kochen rothbraun wird.

Kupfersulfat fällt einen schön hellblauen Körper aus, welcher sich beim Kochen mit Wasser in eine dunkel grünblaue Verbindung verwandelt.

Quecksilberchlorid, Bleinitrat, Silbernitrat erzeugen weisse, amorphe, in siedendem Wasser schwer lösliche Fällungen.

Aethylester, $C_{16}H_{13}N_2O_6 . C_2H_5$. Der Ester wurde durch Sättigen der äthylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas und Verjagen der Hauptmenge des Lösungsmittels im Wasserbad als ein allmählich erstarrendes Oel erhalten, welches aus nicht zu wenig Alkohol mehrmals umkrystallisirt die Gestalt weisser, schöner, flacher Prismen annimmt, die bei 62° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_6$.

Procente: C 60.34, H 5.03, N 7.82.

Gef. » » 60.50, » 5.24, » 7.78.

Der Ester ist leicht löslich in Eisessig, Aether, Chloroform, Benzol, etwas weniger leicht in Alkohol, schwer in Ligroïn, fast unlöslich in Wasser.

o-p'-Dinitrodibenzylessigsäure, $\begin{matrix}{}^{2}NO_2 . C_6H_4 . {}^{1}CH_2 \\ {}^{4}NO_2 . C_6H_4 . {}^{1}CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH . CO_2H$.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, erhielt ich neben der oben beschriebenen als Hauptproduct der Verseifung entstehenden Di-*o*-säure in geringer Menge eine isomere Säure, welche ihre Entstehung jedenfalls kleinen Mengen von *p*-Nitrobenzylchlorid verdankt, die in dem von mir benutzten *o*-Nitrobenzylchlorid vorhanden waren.

Demgemäss zeigte auch der daraus dargestellte Dinitrobenzylmalonsäureester nicht den von Lellmann und Schleich angegebenen Schmelzpunkt (97°), sondern er schmolz nicht ganz glatt bei ca. 90°. Auch das Verseifungsproduct schmolz nicht glatt, sondern verflüssigte sich zwischen 135—140°. Die zweite, der Di-*o*-nitrosäure beigemengte Säure könnte entweder die Di-*p*-nitrosäure oder die durch gleichzeitige Einwirkung von einer Molekel *o*- und einer Molekel *p*-Nitrobenzylchlorid auf eine Molekel Malonsäureester entstandene *o-p*-Dinitrosäure sein. Die zum Vergleich aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Malonsäureester dargestellte *p-p*-Säure, welche weiter unten beschrieben ist, erwies sich von der

in Rede stehenden Verbindung verschieden, weshalb ich letztere als *o-p*-Säure auffasse.

Diese Säure findet sich in der Mutterlauge des Kalksalzes der Di-*o*-säure vor und wird durch Salzsäure daraus gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie in kleinen weissen Kryställchen, die unter dem Mikroskop die Gestalt verwachsener, flacher Nädelchen zeigen; sie schmilzt bei 131°, löst sich sehr leicht in Chloroform, Eisessig, Aether, etwas schwerer in Benzol und Alkohol, schwer in Wasser, aus dem sie in schönen kleinen Nädelchen krystallisirt, und ist unlöslich in Ligroïn. Durch letzteres Mittel werden die Benzol- und Chloroformlösungen, durch Wasser die Lösungen in Eisessig und Alkohol krystallinisch gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_6$.

Procente: C 58.18, H 4.24, N 8.48.

Gef. » » 57.98, 58.25, » 5.19, 4.40, » 8.29.

Die Salze dieser Säure unterscheiden sich nur wenig von denen der Di-*o*-säure, nur sind Ammoniak- und Kalksalz in Wasser leichter löslich als die entsprechenden Salze der letztgenannten Säure.

Di-(*p*-nitrobenzyl)essigsäure, $(\overset{4}{N}O_2 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H_2)_2CH . CO_2H$.

Der Di-(*p*-nitrobenzyl)malonsäureester ist schon von Lellmann und Schleich [1]) dargestellt und beschrieben worden. Ich kann die Angaben der genannten Autoren vollständig bestätigen.

Zur Darstellung sowohl des Esters als auch der daraus erhältlichen Di-(*p*-nitrobenzyl)essigsäure wurde genau so verfahren, wie oben für die entsprechenden Di-*o*-verbindungen angegeben worden ist. Auch diese Säure bildet ein in Wasser schwer lösliches Ammoniaksalz, welches zweckmässig zur Reinigung der Säure benutzt wird. Man löst die Säure in warmem Ammoniak, kocht mit Thierkohle und lässt das Salz auskrystallisiren. Die daraus in Freiheit gesetzte Säure wird am besten aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Sie bildet schöne, kleine, schwach bräunlich gefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 185°, ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig in der Hitze, sowie in Aether, schwer löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn und Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_6$.

Procente: C 58.18, H 4.24, N 8.48.

Gef. » » 58.58, » 4.63, » 8.50.

Das Ammoniaksalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in schönen Nadeln, welche denen des oben beschriebenen Salzes der Di-*o*-säure äusserst ähnlich sind.

[1]) Diese Berichte 20, 434.

Das Calciumsalz ist gleichfalls dem der Di-*o*-säure ausserordentlich ähnlich, ein gallertartiger, schwer löslicher Körper.

Das Kupfersalz zeigt dieselbe Farbe und die gleiche Veränderung beim Kochen mit Wasser wie das Salz jener Säure.

Reduction der Di-(o-nitrobenzyl)essigsäure.

$H_2C_{CH}CH_2$

Δ^N-Tetrahydro-α-naphtinolin,

$N^{C}NH$

Die Di-(*o*-nitrobenzyl)essigsäure lässt sich durch die verschiedensten Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, Zinkstaub, Ammoniumsulfid etc. reduciren. Die Einwirkung von Ammoniumsulfid lieferte unter gleichzeitiger Entstehung von schwefliger Säure in geringer Menge einen bei 160—161° schmelzenden, aus Alkohol in kleinen, sandigen, röthlich-gelben Kryställchen erhältlichen Körper. Mit Zinn und Salzsäure entsteht ein sehr schwer lösliches krystallinisches Zinndoppelsalz, welches nicht näher untersucht wurde. Als beste Reductionsmethode erwies sich die im Folgenden beschriebene.

Der Aethylester der Säure wird in 10 — 15 Theilen absoluten Alkohols gelöst, diese Lösung unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt und die fortdauernd kräftig gekühlte Lösung ganz allmählich mit Zinkstaub versetzt. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass bei weiterem Zusatz von Zinkstaub eine heftige Wasserstoffentwicklung auftritt, noch deutlicher aber an der folgenden Reaction. Die Dinitrosäure ist dadurch ausgezeichnet, dass ihre alkalisch-alkoholische Lösung sich beim Erwärmen tief violet bis kirschroth färbt; die Reductionsflüssigkeit darf daher nach dem Uebersättigen mit Alkalialkoholatlösung beim Erwärmen diese Färbung nicht mehr oder nur noch ganz schwach zeigen.

Aus der stark salzsauren Flüssigkeit lässt sich durch directes Uebersättigen mit Alkali und Fällen mit Wasser das entstandene Tetrahydronaphtinolin abscheiden, dasselbe bildet sich also schon spontan während der Reduction. Zweckmässiger ist es aber, zunächst etwa $^3/_4$ der alkoholischen Lösung im Wasserbade zu verjagen, den Rest mit Wasser zu versetzen und unbekümmert um den etwa entstehenden Niederschlag mit Wasserdampf zu behandeln. Man setzt das Einleiten von Wasserdampf so lange fort, bis aller Alkohol übergegangen ist. Zunächst geht alles in Lösung, bald aber scheidet sich eine krystallinische Substanz in reichlicher Menge ab. Dieselbe stellt das Zinkchloriddoppelsalz der neuen Base dar. War die Reduction unvollständig, so ist der ausfallende Niederschlag in Folge einer Beimengung von unverändertem Ester halbflüssig. Durch Waschen mit kaltem Alkohol lässt

sich der letztere leicht entfernen. Die heiss von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit lässt beim Erkalten kleine Mengen des salzsauren Salzes der Base ausfallen und aus dem Filtrat davon wird durch Uebersättigen mit Alkali bis zur Lösung des Zinkniederschlages noch etwas freie Base gewonnen.

Zur Abscheidung der Base aus dem Zinkdoppelsalz wird dieses mit Alkohol in der Hitze behandelt, bis der grösste Theil in Lösung gegangen ist, und nun unter Umschütteln starkes wässriges Ammoniak in grossem Ueberschuss zugesetzt. Es tritt momentan völlige Lösung und tiefe Grünfärbung der Flüssigkeit ein, gleich darauf aber beginnt die Base in schönen, glänzenden, grünlichen Blättchen auszukrystallisiren. Der Rest lässt sich durch Fällen der Mutterlauge mit Wasser leicht gewinnen. Wenn man zu wenig Ammoniak anwendet, so krystallisirt, auch wenn die Flüssigkeit schon ammoniakalisch ist, unverändertes Zinkdoppelsalz aus. Die Ausbeute an Base beträgt fast die Hälfte des angewandten Esters oder ca. 75 pCt. der Theorie.

Das Tetrahydronaphtinolin wird zur Reinigung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt oder besser noch in alkoholischer Salzsäure gelöst und das beim Einengen der Lösung auskrystallisirende salzsaure Salz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser (s. u.) in alkoholischer Lösung durch Ammoniak zersetzt. Man erhält so silberglänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 211—212°, die sich wenige Grade über der Schmelztemperatur zersetzen. Die Lage des Schmelzpunktes ist etwas von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Die Base löst sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, diese Lösungen werden durch Ligroïn krystallinisch gefällt; sie löst sich ferner leicht in Alkohol, Eisessig und Aether, sehr schwer in Wasser, fast garnicht in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$.

Procente: C 82.05, H 5.98, N 11.97.

Gef. » 82.00, » 6.21, » 11.80, 11.91.

Salzsaures Salz, $C_{16}H_{14}N_2 . HCl$. Die Base löst sich in wässriger Salzsäure sehr schwer auf, weil das entstehende salzsaure Salz in wässriger Salzsäure sehr schwer löslich ist. Zur Darstellung des Salzes übergiesst man die Base mit etwas Alkohol, erwärmt und setzt starke Salzsäure zu; sofort geht Alles in Lösung und bei genügender Concentration scheidet sich das Salz sehr bald in glänzenden, gelben Kryställchen ab. Um es vollständig zu gewinnen, verdampft man den Alkohol, löst das zurückbleibende Salz in Wasser, in dem es in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, und setzt zu der siedenden Lösung einige Tropfen starker Salzsäure. Man erhält je nach der Concentration entweder hellgelbe, haarfeine, lange, weiche Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten, von denen das erste im Exsiccator, das zweite beim Erhitzen auf 100° entweicht, oder harte, zugespitzte,

hellgelbe, bis centimeterlange Prismen, denen zuweilen glitzernde Blättchen in geringer Menge beigemischt sind. Diese Prismen enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 100° ausgetrieben wird. Das Salz löst sich wie gesagt ziemlich leicht in heissem Wasser, noch leichter in Alkohol. Die Lösungen sind gelb gefärbt und röthen blaues Lakmuspapier. Die Verbindung schmilzt unscharf bei ca. 270°.

Analyse der Nadeln. Ber. für $C_{16}H_{14}N_2 . HCl, 2aq$.

Procente: H_2O 5.87.
Gef. Gewichtsverlust im Exsiccator » » 6.69.
» » bei 100° » » 5.48.

Analyse der Prismen. Ber. für $C_{16}H_{14}N_2 . HCl, aq$.

Procente: H_2O 6.24, HCl 13.49 [1]).
Gef. » » 6.49, » 13.60.

In diesem wie den weiter unten beschriebenen Salzen fungirt das Tetrahydronaphtinolin als einsäurige Base.

Sulfat, $(C_{16}H_{14}N_2)_2H_2SO_4$, wird erhalten durch Auflösen der Base in conc. Schwefelsäure oder in alkoholischer Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser. Es ist gelb gefärbt, sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol; der Schmelzpunkt liegt bei 222°.

Analyse: Ber. Procente: S 5.65.
Gef. » » 5.28.

Pikrat, $C_{16}H_{14}N_2 . C_6H_3N_3O_7$. Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten fällt das Salz als gelber Niederschlag aus, der in Alkohol, sowie in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Eisessig werden schön ausgebildete gelbe Prismen erhalten, die sich beim Erhitzen im Capillarrohr dunkel färben und bei 208° scharf schmelzen, indem gleichzeitig stürmisches Aufschäumen und Zersetzung eintritt.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{17}N_5O_7$.

Procente: C 57.02, H 3.67, N 15.12.
Gef. » » 56.92, » 3.96, » 15.00.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_{16}H_{14}N_2 . HCl)_2PtCl_4$. Man löst die Base in salzsäurehaltigem Alkohol und versetzt die Lösung mit Platinchloridlösung. Es bildet sich sofort ein schwer löslicher gelber Niederschlag, der aus viel salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt in Gestalt mikroskopisch kleiner orangefarbener Kryställchen erhalten wird, die unter dem Mikroskop als kurze, breite Stäbchen erscheinen. Das Salz verfärbt sich oberhalb 230° und schmilzt bei 271° unter Schwärzung und heftiger Zersetzung.

---

[1]) Im entwässerten Salz.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{30}N_4Cl_6Pt$.

Procente: Pt 22.15.

Gef. » » 22.05.

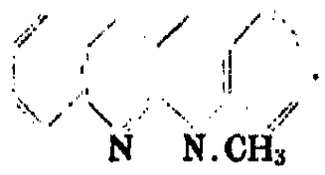
Goldchloriddoppelsalz, $C_{16}H_{14}N_2 . HCl . AuCl_3$, entsteht, wenn man zu einer alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes, die mit überschüssiger Salzsäure versetzt ist, Goldchloridlösung zusetzt. Durch Umkrystallisiren des gebildeten Niederschlages aus salzsäurehaltigem Alkohol erhält man tiefroth gefärbte Nadeln, welche dem krystallisirten Alizarin sehr ähnlich sehen. Das Salz schmilzt bei 192° unter Aufschäumen und Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_2Cl_4Au$.

Procente: Au 34.29.

Gef. » » 34.08.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet glänzende, flache, gelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 232—233°.

Δ^NN'-Methyltetrahydro-α-naphtinolin, 

2 Moleküle Jodmethyl und 1 Mol. Base wurden in methylalkoholischer Lösung im Einschlussrohr einige Stunden auf 100° erhitzt, der Methylalkohol und das unveränderte Jodmethyl verdampft und der Rückstand, welcher hauptsächlich aus dem Jodhydrat der monomethylirten Base neben wenig Jodmethylat derselben bestand, mit Ammoniak verrieben und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei das Jodmethylat in Lösung bleibt, während die methylirte Base in stark glänzenden, fast weissen Blättchen auskrystallisirt, die bei 114° schmelzen. Die neue Base löst sich in Salzsäure in der Kälte, spielend leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Ligroïn, und ist unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}N_2$.

Procente: C 82.26, H 6.45, N 11.29.

Gef. » » 82.47, » 6.76, » 11.29.

Es vermag also nur eine Methylgruppe substituirend in das Tetrahydronaphtinolin einzutreten.

Δ^N N'-Acetyltetrahydro-α-naphtinolin, $C_{16}H_{13}N_2 . CO CH_3$.

Die Base wird in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von entwässertem Natriumacetat 3 Stunden lang gekocht. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Reactionsproductes als essigsaures Salz in weissen Nadeln aus, der Rest wird, durch unveränderte Base verunreinigt, bei der Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit Wasser erhalten. Die zuerst auskrystallisirte Masse wird mit

Ammoniak in der Kälte behandelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet kleine Nadeln vom Schmp. 240°. Der mit Wasser ausgefällte Theil wird in Eisessig gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser das Acetylproduct ausgefällt, während die unveränderte Base in Lösung bleibt. Die neue Verbindung löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol, Alkohol, Eisessig, etwas schwerer in Aether, schwer in Ligroïn und Wasser. In Säuren ist sie in der Wärme löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O$.

Procente: C 73.26, H 5.80, N 10.14.

Gef. » » 77.61, » 6.04, » 10.03.

Einwirkung von Brom auf Tetrahydronaphtinolin.

Dibromtetrahydronaphtinolin, $C_{16}H_{12}Br_2N_2$.

Eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes der Base wird in der Kälte mit Bromwasser versetzt, bis keine Entfärbung der Lösung mehr stattfindet. Es bildet sich ein voluminöser dunkel gefärbter Niederschlag, welcher wahrscheinlich ein unbeständiges Bromadditionsproduct darstellt. Man setzt nun unter Umschütteln verdünnte Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu, filtrirt den jetzt gelb gefärbten Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus wenig Eisessig um, wodurch man tief bräunlich-gelbe, derbe Nadeln erhält.

Die Verbindung enthält 3 Mol. Krystallessigsäure, welche beim Erhitzen auf 100° allmählich entweichen. Nach dem Erhitzen sind die Krystalle rein gelb und schmelzen bei 244°. Sie lösen sich sehr leicht in heissem Eisessig, schwerer in Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol und Ligroïn und sind unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2N_2 + 3\,C_2H_4O_2$.

Procente: $C_2H_4O_2$ 31.47, Br 27.97.

Gef. » » 30.25, 30.55, » 28.49.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2N_2$.

Procente: C 48.98, H 3.06, N 7.14, Br 40.82.

Gef. » » 50.35, 50.24 [1]), » 3.05, 3.30, » 7.07, » 40.85.

Die angegebenen Analysenzahlen lassen es als nicht ganz ausgeschlossen erscheinen, dass der Verbindung vielleicht auch die Formel eines durch Abóxydation zweier Wasserstoffatome entstandenen Dibromdihydronaphtinolins zukommt, ein solcher Körper würde verlangen:

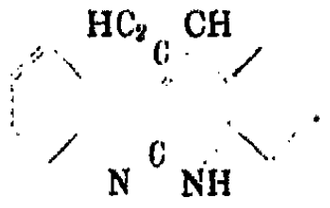
Procente: C 49.23, H 2.56, N 7.18, Br 41.03.

Der Bromverbrauch bei der Darstellung der Verbindung ist hier nicht entscheidend, derselbe lag zwischen den für die beiden Körper

[1]) Die Analysen wurden mit Substanzen verschiedener Darstellung ausgeführt, der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt scheint also einer constanten Fehlerquelle zu entstammen.

verlangten Quantitäten, was sich dadurch erklärt, dass noch ein zweites, nicht rein zu erhaltendes Bromproduct neben dem beschriebenen auftrat.

Oxydation des Tetrahydronaphtinolins.

$\Delta^{N,\gamma}$ Dihydro-*a*-naphtinolin, 

Die meisten der bekannten Oxydationsmittel wirken verhältnissmässig leicht auf das Tetrahydronaphtinolin ein, unter Bildung intensiv gelb gefärbter, sehr schwer in reinem Zustande isolirbarer Producte.

Nach vielfachen Versuchen wurde Quecksilberacetat[1]) als das für den vorliegenden Zweck geeignetste Oxydationsmittel zur Anwendung gebracht. In der Erwartung, aus dem Tetrahydronaphtinolin zu dem nicht hydrirten Körper zu gelangen, wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, wie sie sich für die Aboxydation von 4 Atomen Wasserstoff berechnen.

Je 5 g Tetrahydronaphtinolin wurden in Eisessig in der Hitze gelöst, in diese Lösung 13.6 g Quecksilberoxydacetat eingetragen und am Rückflusskühler über freier Flamme erhitzt. Sehr bald scheiden sich die schwer löslichen Schuppen des Quecksilberoxydulacetats in der Flüssigkeit ab, bald jedoch verschwinden dieselben wieder und machen einem grauen Pulver Platz, welches sich bei der Untersuchung als Quecksilber erwies. Man kocht so lange, bis eine mit Wasser verdünnte und nöthigenfalls filtrirte Probe mit Schwefelwasserstoff keine Fällung mehr giebt, fällt darauf vorsichtig mit Wasser, entfernt die ausfallenden harzigen schwarzen Massen und macht ammoniakalisch. Es entsteht ein gelbbrauner Niederschlag. Beide Producte, sowohl das beim Zusatz von Wasser ausgefallene Harz als auch der durch Ammoniak hervorgerufene Niederschlag, werden gesondert mit Alkohol ausgekocht, heiss filtrirt und eingedampft. Die vereinigten Rückstände werden mit wenig Alkohol und Salzsäure nochmals zur Trockne gebracht und das entstandene salzsaure Salz zunächst einige Male aus viel Wasser unter Zusatz von Salzsäure und darauf einige Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält schliesslich das salzsaure Dihydronaphtinolin in kleinen, intensiv orangegelben Kryställchen, die unter dem Mikroskop die Gestalt derber kurzer Stäbchen oder Platten zeigen und bei 230° unscharf zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Das Salz ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol schwerer löslich als das salzsaure Tetrahydronaphtinolin.

[1]) Vergl. Tafel, Diese Berichte 25, 1619.

Zur Darstellung der freien Base wird die heisse alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak versetzt. Bei genügender Concentration beginnt sofort eine Ausscheidung kleiner glänzender Kryställchen, welche aus Alkohol umkrystallisirt in Form stark glänzender, voluminöser, fast weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 201° erhalten werden. Auch bei dieser Verbindung ist der Schmelzpunkt etwas von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Die Base löst sich spielend leicht in Eisessig und Chloroform, leicht in Benzol und Aether, schwerer in Alkohol, schwer in Ligroïn.

Die Lösungen sowohl der Base als auch ihrer Salze zeigen starke grüne Fluorescenz. Die Salze sind gelb gefärbt und zwar tiefer als die der Tetrahydrobase. Die Dämpfe der heissen Lösungen der Base rufen Röthung der Gesichtshaut und Schmerzen namentlich unter der Nase, auf den Augenlidern und Lippen hervor.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}N_2$.

Procente: C 82.76, H 5.17, N 12.07.

Gef. » » 82.39, » 5.26, » 11.63.

Das salzsaure Salz ist bereits oben beschrieben worden; das Pikrat wird dargestellt durch Vermischen sehr verdünnter heisser Lösungen der Componenten, es bildet kleine, weiche, gelbe Nädelchen, die bei 241° unter Zersetzung schmelzen und in allen Lösungsmitteln fast unlöslich sind.

Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_{16}H_{12}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, ist ausserordentlich schwer löslich, beim Erhitzen im Capillarrohr verfärbt es sich etwas, ohne bis 300° zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{26}N_2Cl_6Pt$.

Procente: Pt 22.23.

Gef. » » 22.09.

Die Base charakterisirt sich durch dieses Doppelsalz als einsäurig.

Goldchloriddoppelsalz bildet tiefrothe Nädelchen, die denen des entsprechenden Salzes der Tetrahydrobase sehr ähnlich sind.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz stellt kleine, weiche, gelbe Nädelchen dar, die in Alkohol schwer löslich sind und erst oberhalb 300° schmelzen.

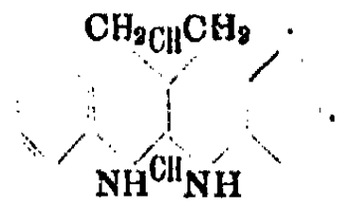
$\Delta^{N,1'}$ N'-Acetyldihydro-α-naphtinolin, $C_{16}H_{11}N_2 . COCH_3$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man Dihydronaphtinolin in Essigsäureanhydrid löst und nach Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden kocht. Nach dem Zersetzen des Anhydrids durch Wasser entsteht ein farbloser oder schwach gelblich gefärbter Niederschlag. Derselbe wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in weissen glänzenden Kryställchen vom Schmp. 174° erhalten. Die Analyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung.

Als einmal die Acetylirung mit einer noch gelb gefärbten, unreinen Portion Base vorgenommen wurde, schied sich aus dem Essigsäureanhydrid eine Verbindung in geringer Menge ab, welche tief gelb gefärbte lange Nadeln bildete; sie wurde aus Eisessig umkrystallisirt; der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°. Eine Stickstoffbestimmung deutet darauf hin, dass in diesem jedenfalls als weiteres Oxydationsproduct des Dihydronaphtinolins aufzufassenden Körper eine sauerstoffhaltige Verbindung, etwa von der Formel $C_{16}H_{10}N_2O$ vorliegt.

Analyse: Ber. Procente: N 11.38.
Gef. » » 11.34.

Reduction des Tetrahydronaphtinolins.

Hexahydro-α-naphtinolin, 

Durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung in der Kälte wird das Tetrahydronaphtinolin nicht verändert, wohl aber bei der Einwirkung von Natrium in siedender alkoholischer Lösung.

Die in Alkohol gelöste Base wird allmählich mit Natrium in grossem Ueberschuss (ich wandte das der gelösten Base gleiche Gewicht an Natrium an) in der Siedehitze versetzt. Beim Erkalten der Reductionsflüssigkeit scheidet sich die neue Base in zarten Kryställchen grösstentheils aus und wird über Glaswolle abfiltrirt, der Rest lässt sich durch Versetzen des alkoholischen Filtrats mit Wasser gewinnen. Es ist nothwendig, ganz reines Tetrahydronaphtinolin zur Reduction zu verwenden, da sonst die Ausbeuten sehr schlechte sind und das verunreinigte Reductionsproduct sich in Folge seiner ziemlich grossen Zersetzlichkeit nicht gut reinigen lässt.

Durch Umkrystallisiren der Base aus verdünntem Alkohol erhält man sie in langen, schneeweissen, glanzlosen Nadeln vom Schmp. 128°, welche noch ½ Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 100° entweicht. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist das Product leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2 + ½aq$.
Procente: C 78.37, H 6.94, N 11.43, ½ H_2O 3.67.
Gef. » » 78.08, » 7.06, » 11.34, » 3.51, 3.40.
Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$.
Procente: C 81.36, H 6.78.
Gef. » » 81.24, » 7.04.

Die freie Base sowohl als ihre Salze sind leicht oxydable, ziemlich zersetzliche Körper, das Pikrat löst sich leicht in Alkohol, beim Umkrystallisiren verfärbt es sich stark. Man erhält kleine braune

Nädelchen, die nach vorheriger Verfärbung bei ca. 180° schmolzen. Die Analyse gab in Folge der Unreinheit der Substanz nicht gut stimmende Werthe, doch deutet sie mit Bestimmtheit darauf hin, dass 2 Mol. Pikrinsäure mit 1 Mol. der Base zusammengetreten sind.

Zinkstaubdestillation des Tetrahydro- und Hexahydronaphtinolins.

Beide Basen wurden der Destillation mit Zinkstaub unterworfen. Hierbei lieferte das Tetrahydroproduct in ziemlich guter Ausbeute und Reinheit das oben beschriebene Dihydronaphtinolin vom Schmp. 201°, während die Hexahydrobase auch bei sehr raschem Erhitzen grösstentheils verkohlte. Das in geringer Menge entstehende Destillat bestand aber auch hier aus Dihydrobase, welche durch geringe Beimengungen roth gefärbt war.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Junghahn, dessen sachkundiger und geschickter Unterstützung ich mich bei der vorstehenden Arbeit zu erfreuen hatte, sage ich hierdurch meinen besten Dank.

423. C. Schall: Zur Existenz stereomerer Carbodiphenyl- und Ditolylimide. Entgegnung auf die Ansicht der Herren W. v. Miller und J. Plöchl[1]).

(Eingegangen am 5. August.)

Nach diesen Forschern soll hochschmelzendes Carbodiphenylimid (= β-Modification, diese Berichte **25**, 2888; **26**, 3065) in erstarrendem Benzol das Dreifache des normalen Moleculargewichts besitzen. — In einer von den Genannten ganz übersehenen Abhandlung (Zeitschr. für phys. Chem. XII, 148) habe ich bereits gezeigt, dass β-Carbodiphenylimid in genanntem Lösungsmittel nicht das dreifache, ja nicht einmal das doppelte Moleculargewicht besitzt. — Wohl aber fand ich die Angaben der Herren bei γ-Carbodiphenylimid[2]) (loc. cit. 149) und Carbodiphenylimiddestillat (loc. cit. 150) so gut wie bestätigt.

Eine erneute Untersuchung der β-Modification bestätigte die früher erhaltenen Resultate. Befreiung vom zäh festgehaltenen Lösungsmittel

[1]) Diese Berichte **27**, 1283.

[2]) Somit stände dieses im Verhältniss der Polymerie zur β-Modification. Da dies jedoch weder bez. der Dampfdichte, noch anderer Lösungsmittel gilt (gerade wie bei Benzoësäure), auch bis jetzt deutliche chemische Unterschiede fehlen, habe ich γ- und β-Verbindung als physikalische Isomere aufgefasst (d. h. natürlich für den gelösten Zustand, auf welchen sich die Mol.-Gew.-Bestimmungen beziehen).

erfolgte: 1) durch raschestes Trocknen bei 120—140° und mehrtägiges Liegenlassen zur vollständigen Wiederbildung des β-Stereomeren; 2) durch Ueberführung in die γ-Modification und Rückverwandlung bei 110—120°. — Die früheren Werthe sind eingeklammert, die nach 1) erlangten unterstrichen, die nach 2) gefundenen wegen Gehalts an γ-Modification zu hoch. Die äusserst geringe Carbanilidbeimengung (loc. cit. 148) ist zu vernachlässigen. — Um Anhaltspunkte für α-Carbodiphenylimid zu haben, ist auch die analoge Di-*p*-tolylverbindung in reinem Benzol untersucht worden. In diesem bleiben die Carbodiphenyl- und ditolylimide unverändert (loc. cit. 146).

α-Carbodi-*p*-tolylimid.

Conc.:	0.388;	Mol.-Gew. gef.:	244,	theor.	} 222.
»	0.91;	»	» 240,	»	

β-Carbodiphenylimid.

Conc.:	0.064;	Mol.-Gew. gef.:	200	ca., theor.	
»	0.157;	»	» 245	»	
»	0.3;	»	» 306	»	} 194.
»	0.59;	»	» 335	»	
»	[0.597];	»	» [294]	»	
»	0.686;	»	» 350	»	
»	1.263;	»	» ?		{ [Trübung durch Ausscheidung gelöster Substanz[1])].

Bei hoher Verdünnung erhält man für organische Körper in organischen Lösungsmitteln die correctesten Resultate[2]) (E. Beckmann, loc. cit. II, 718; K. Auwers, loc. cit. XII, 720), das chemisch geltende Moleculargewicht (W. Ostwald, Stöchiometrie I, 776—777, 1891). Obige Bestimmung in Benzol lehrt also, dass α- und β-Carbodiphenylimid in Lösung gleiches Moleculargewicht besitzen, spricht also nicht gegen die von mir und Paschkowetzky angenommene Stereomerie derselben.

2) Nach den Herren v. Miller und J. Plöchl treten ferner Raumisomere bei Blausäure anlagernden Verbindungen vom Typus R:C:NR' oder R.R''C:NR' nicht auf. α-Carbodiphenyl- und

[1]) Die übliche Mol.-Gew.-Bestimmung (mit Concentrationen über 1 pCt.) ist daher unmöglich, was ich s. Z. aber nur privatim und in Kürze Hrn. v. Miller mittheilte. Daher die entsprechende Bemerkung in der im Titel dieser Abhandlung citirten Publication.

[2]) Besonders weil vor der Trübung schwer nachweisbare geringe Substanzmengen unsichtbar mit den Benzolkrystallen ausfallen können. Sollte aber das wachsende Moleculargewicht beginnender Polymerisation entsprechen, so bleibt die Möglichkeit, dass dies eine Folge des Uebergangs von α- in β-Modification sei, erstere sich also nur auf diese Weise langsam polymerisiren könne.

ditolylimid lagern aber an. Eine ca. 1stündig gekochte, 1 — 2 proc. Aethylacetatlösung von β-Modification addirt nach meiner Erfahrung ebenfalls theilweise, wenn bei fortgesetztem Sieden Cyanwasserstoff $^3/_4$stündig eingeleitet wird. Der entstehende Körper ist nach seinem Verhalten wohl identisch mit dem Hydrocyancarbodiphenylimid Laubenheimer's. — Aber auch von den beiden Acetaldoximen addirt eines Blausäure (v. Miller und J. Plöchl, loc. cit. 25, 2027). Nach den neuesten Untersuchungen von W. Dunstan und T. S. Dymond (loc. cit. 27, Ref. 416) können hier recht wohl Stereomere vorliegen. Wäre dies auch für die zwei Oxime des Propionaldehyds und die zwei vermutheten des Isobutylaldehyds der Fall, so wäre die Zahl der Ausnahmen von der oben erwähnten v. Miller-Plöchl-schen Regel eine derartige, dass diese zu sicheren Schlüssen kaum mehr benutzt werden dürfte, daher vor Erledigung der berührten Frage gleichfalls nicht.

3) Was schliesslich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Carbodiphenyl- und ditolylimide anbetrifft, die auf Polymerie deuten sollen, so fehlt bis jetzt vor allem die verschiedene Dampfdichte, als charakteristischer Unterschied zwischen dem monomolecularen Körper und seinem Polymeren[1]). Die Schmelzpunktsdifferenz zwischen der α-Tolylverbindung und ihrer β-Modification unterscheidet sich nicht viel von der anderer Stereoisomeren.

Weiteres Material gedenke ich demnächst zu veröffentlichen.

Nach all dem Dargelegten muss ich meine und Paschkowetzky's Annahme über Raumisomerie bei den Carbodiphenyl- und ditolylimiden, entgegen den Ausführungen der Herren v. Miller und J. Plöchl, durchaus aufrecht erhalten und gegen die scheinbare Richtigstellung der Natur jener Verbindungen seitens dieser Forscher Einspruch erheben.

Carbodiphenylimid und Benzildioxim haben schliesslich die charakteristische Gruppe NR' (s. obiger Typus) doppelt im Molekül und treten auch in 3 Isomeren auf, wie van't Hoff bemerkt[2]) (Lagerung der Atome, 1894, 131). Bei dem Diimid hängen aber jene zwei Gruppen nur an einem typischen Kohlenstoffatom (bei dem Benzildioxim an zweien). Eine directe Vergleichbarkeit wäre daher nur mit Körpern vom Schema RON:C:NOR; RHN.N:C:N.NHR

---

[1]) Auch γ-Carbodiphenylimid besitzt, wie nach den Versuchen mit der β-Modification (loc. cit.) zu erwarten, normale Dichte. Nach der Vergasung lässt es sich durch Ausspülen der Birne mit Aether wiedergewinnen.

[2]) Auch bei Verarbeitung von technischem Carbodi-*p*-tolylimid oder Darstellung des Diimids durch Entschwefelung in Xylol erhält man oft neben α- und β-Modification eine glasartige Substanz.

u. s. w. möglich. Es wäre zu prüfen, ob bei derartigen Substanzen trotz der Blausäureanlagerung dennoch Stereomerie besteht, vielleicht in der Art abgeschwächt, dass zum Theil physikalische Isomerie auftreten könnte (β- und γ-Carbodiphenylimid[1])).

Da bei Polymerisation des Phenylcyanamids Umlagerung angenommen werden muss (Rathke, diese Berichte 20, 1058), so erscheint es schliesslich ganz einleuchtend, dass bei Ersatz des leicht beweglichen Wasserstoffatoms jenes Amids durch die complicirtere Phenylgruppe im Carbodiphenylimid jene Umlagerung der Structur zu einer räumlichen der Gruppe selbst herabsinken kann.

424. G. Bodländer: Das Gasbaroskop und dessen Anwendung für die Stickstoffbestimmung nach Dumas und für die Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer.

(Eingegangen am 1. August.)

Die Bestimmung von Gasen erfolgt gewöhnlich durch Messung des Volumens V bei dem Atmosphärendruck b und der Temperatur t. Man erfährt dann das Gewicht des Gases durch die Formel:

$$G = \frac{V \,.\, b \,.\, 273 \,.\, 0.0446725\, M}{(1 + 0.0001614\, t) \,.\, 760 \,.\, (273 + t)} \text{ mg.}$$

Hierin bedeutet M das Moleculargewicht des Gases, $0.0446725 \,.\, M$ also das Gewicht von 1 ccm; durch den Ausdruck $(1 + 0.0001614\, t)$ wird der abgelesene Barometerstand auf 0° corrigirt.

Anstatt Volumen und Druck des zu bestimmenden Gases variiren zu lassen, ist es für die Messung und für die Berechnung zweckmässiger, das Volumen des Gases durch Ausdehnung oder Compression auf eine constante Grösse zu bringen, so dass nur der Druck mit der Menge des Gases und dieser proportional variirt. Wählt man das Volumen, auf welches man das zu messende Gas bringt, so, dass

$$V = \frac{(1 + 0.0001614\, t) \,.\, 760 \,.\, (273 + t)}{273 \,.\, 0.0446725 \,.\, 100} \text{ ccm} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

beträgt, so ergiebt sich das Gewicht des Gases

$$G = \frac{b \,.\, M}{100} \text{ mg.}$$

[1]) Carbonyltriphenylguanidin, $C_6H_5N:C(NC_6H_5)_2CO$, könnte in zwei Modificationen auftreten (Beilstein, Organ. Chem. 1883, 262). Dies, und ob es nach der Methode von v. Miller und J. Plöchl anlagert, wäre festzustellen.

In dem Gasbaroskop [1]) (Fig. 1) hat die Kugel *A* mit dem Rohr *D* vom Hahnschlüssel bis zum Nullpunkt der Skala auf *D* das aus

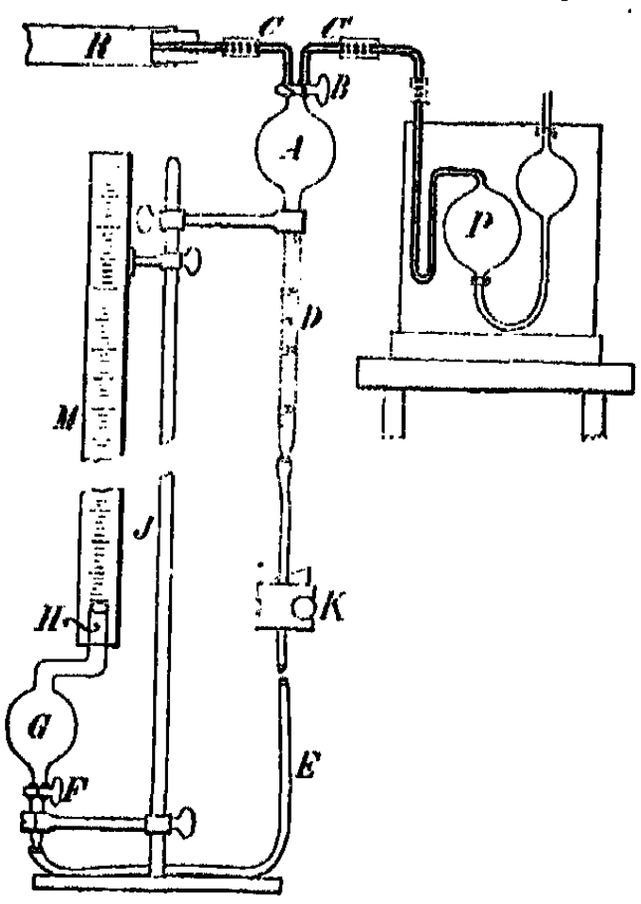


Fig. 1.

Gleichung (1) für $t = 0$ berechnete Volumen von 170.19 ccm; das für andere Temperaturen bis 30° aus Gleichung (1) berechnete Volumen ist durch die entsprechenden Theilstriche der in $^1/_5$ Grade eingetheilten Skala auf *D* angegeben, wobei auch die Volumveränderung des Glasgefässes durch die Wärme berücksichtigt ist. Für die Gewichtsbestimmung eines Gases füllt man die Kugel *A* mit Rohr *D* und Schlauch *E* mit Quecksilber, führt durch Senken der Kugel *D* das Gas nach *A* über und senkt *G* bei geschlossenem Mieschen-Geissler-schem Dreiweghahn *B* so weit, dass das Quecksilber in *D* bei dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Skalentheil steht. Die genaue Einstellung auf diesen Punkt erfolgt durch Zusammenpressen der Klemme *K*. Man liest hierauf ab, vor welchem Theilstrich der vertical aufgehängten Millimeterskala *M* sich die Kuppe des Quecksilbers in der röhrenförmigen Verlängerung *H* der Kugel *G* befindet.

Darauf entfernt man das Gas aus *A* durch Heben von *G* bei geöffnetem Hahn *B*, schliesst *B* und senkt *G* so weit, dass in *A* Vacuum herrscht und das Quecksilber in *D* genau an derselben Stelle steht, wie vor der ersten Ablesung. Man liest die Stellung des Quecksilbers in *H* zum Maassstab *M* ab. Die Differenz beider Ablesungen in mm ergiebt durch Multiplication mit dem 100sten Theil des Moleculargewichts des untersuchten Gases dessen Gewicht in mg oder durch Multiplication mit $^1/_{100}$ der einem Molekül Gas äquivalenten Menge des Körpers, aus dem das Gas entwickelt ist, das Gewicht dieses Körpers. Die in Gleichung (1) eingesetzte Zahl 0.0446725 ist der 32ste Theil des Gewichts von 1 ccm Sauerstoff in mg. Für die Berechnung des Moleculargewichts sind deshalb die

[1]) D. R. G.-M. 26307.

auf O = 16 bezogenen Atomgewichte zu wählen. Den Druck des zu messenden Gases erfährt man bei gewissen Bestimmungen durch die Differenz der Ablesung, wenn die Kugel *A* neben dem zu bestimmenden noch ein fremdes Gas enthält, gegen die Ablesung, nachdem eins der beiden Gase durch Absorption entfernt ist. In anderen Fällen ist bei der ersten Ablesung eine gewisse Menge eines fremden Gases in der Kugel *A* enthalten und bei der zweiten Ablesung ausserdem noch das zu bestimmende Gas. Immer genügen zwei Ablesungen.

Die Genauigkeit und Leichtigkeit, mit der das Gasbaroskop die Gewichtsbestimmung von Gasen vorzunehmen gestattet, macht dasselbe zur Ausführung aller analytischen Operationen geeignet, welche auf Reactionen beruhen, bei denen Gase entwickelt werden. An anderer Stelle [1]) habe ich einige mit Hülfe des Gasbaroskops ausführbare analytische Operationen beschrieben, nämlich die Bestimmung von Körpern, die, wie Nitroglycerin und Salpeter, mit Schwefelsäure und Quecksilber Stickoxyd entwickeln, die Bestimmung von Carbonaten aus der Kohlensäure, die Bestimmung von Kohlenstoff im Eisen, von Mangan, von Mangansuperoxyd, Permanganat, Wasserstoffsuperoxyd und Oxalsäure. Auch für die Bestimmung des Harnstoffs, des metallischen Zinks im Zinkstaub etc., sowie für die gewöhnlichen gasanalytischen Operationen lässt sich das Gasbaroskop verwenden. An dieser Stelle soll gezeigt werden, dass für die Stickstoff- und die Dampfdichtebestimmung sich das Gasbaroskop mit Vortheil verwenden lässt.

I. Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Besonderen Vortheil für die Stickstoffbestimmung bietet die Verwendbarkeit des Gasbaroskops als Luftpumpe. Man verbindet die Capillare *C* mit dem wie gewöhnlich beschickten Verbrennungsrohr *R* und evacuirt dieses durch Senken von *G*, Herauslassen der ausgepumpten Luft durch *C'*, nochmaliges Senken von *G* nach Umstellung des Hahnes *B* u. s. f., bis das Verbrennungsrohr luftleer ist, d. h. bis beim Heben von *G* bei geschlossenem Hahn *B* das Quecksilber bis an den Hahnschlüssel steigt. Während des Evacuirens erwärmt man das Kupfer im Verbrennungsrohr, um occludirten Wasserstoff auszutreiben. Zur vollständigen Entfernung von Luft erwärmt man das Natriumbicarbonat, von dem nur wenig angewandt zu werden braucht, und entfernt die entwickelte Kohlensäure nebst den Resten von Luft oder Wasserstoff durch nochmalige Evacuirung. Hierauf verbindet man die Capillare *C'* mit einer mit Kalilauge gefüllten Hempel'schen Absorptionspipette *P* und leitet die Verbrennung wie gewöhnlich ein. Hierbei steht der Hahn *B* so, dass *A* mit dem Verbrennungsrohr

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 425—431.

verbunden ist. Die Kugel *G* wird so gestellt, dass kein Quecksilber in das Verbrennungsrohr übertreten kann, der Minderdruck in *A* aber immer möglichst klein ist. Nachdem die Gasentwicklung beendet oder die Kugel *A* mit den Verbrennungsgasen gefüllt ist, führt man diese vollständig in die Gaspipette über, ohne sie gemessen zu haben, sammelt den Rest der Verbrennungsgase in *A*, führt ihn in die Gaspipette und wiederholt dies, bis das Verbrennungsrohr evacuirt ist. Darauf entwickelt man aus dem Bicarbonat noch etwas Kohlensäure und bringt auch diese, die den letzten Rest des Stickstoffs mit sich führt, durch Evacuiren des Verbrennungsrohrs nach *A* und von da in die Gaspipette. In der letzteren ist inzwischen die Kohlensäure durch die 25procentige Kalilauge fast vollständig absorbirt worden. Man entfernt den Rest durch kurzes Schütteln bei abgesperrter Capillare der Pipette und führt den nur aus Stickstoff bestehenden Gasrest durch Senken von *G* vollständig in die Kugel *A*, wobei die Flüssigkeit in der Capillare der Gaspipette nur so hoch stehen darf, wie vor der Einführung des Gases.

Nachdem man den Hahn *B* geschlossen hat, misst man in der oben beschriebenen Weise den Druck des Stickstoffs, nachdem er auf das der Zimmertemperatur entsprechende Volumen gebracht ist. Das Gas wird feucht gemessen, da die Wände von *A* durch das bei der Verbrennung entstandene Wasser benetzt sind; da auch bei der zweiten Ablesung ein gleich grosser Raum mit Wasserdampf gesättigt ist, braucht bei der Berechnung des Stickstoffs auf die Feuchtigkeit keine Rücksicht genommen zu werden.

0.6324 g Asparagin ergaben bei der ersten Ablesung 415.4 mm, bei der zweiten 837.0 mm. Der Druck des Stickstoffs beträgt also 421.6 mm, das Gewicht desselben $421.6 \times 0.2806 = 118.3$ mg = 18.70 pCt., berechnet 18.69 pCt. Man kann auch direct das Gewicht der verbrannten Substanz aus dem Druck des Stickstoffs berechnen. Da ein Molekül $C_4 H_8 N_2 O_3 + H_2 O$ ein Molekül Stickstoff entwickelt, so erhält man durch Multiplication des Druckes 421.6 mit dem 100sten Theil des Moleculargewichts des Asparagins 1.5014 das Gewicht des letzteren, 633.0 mg; angewandt 632.4 mg. Da unter normalen Verhältnissen Drucke bis zu 760 mm mit dem Gasbaroskop gemessen werden können, erfährt man die obere Grenze der zulässigen Einwage durch Multiplication von 7.6 mit dem Milligrammmoleculargewicht der zu untersuchenden Substanz, wenn dieselbe ein Molekül Stickstoff entwickelt, eventuell mit einem einfachen Vielfachen oder der Hälfte dieser Zahl. Vom Asparagin z. B. hätten bis $7.6 \times 150.14 = 1141$ mg zur Verbrennung verwandt werden können. Eine untere Grenze für die Einwage existirt nicht, da auch die kleinsten Gasmengen mit dem Apparat mit gleicher Genauigkeit gemessen werden können, wie die grössten.

II. Bestimmung der Dampfdichte.

a) Verdampfung bei gewöhnlichem Druck, Fig. 2.

Zwischen das Gasentwicklungsrohr des Dampfdichteapparats nach V. Meyer *L* und die Capillare *C* des (in der Zeichnung nur durch Kugel *A* angedeuteten) Gasbaroskops schaltet man mittels eines T-Rohres *T* ein mit Wasser gefülltes Manometer mit offenen Schenkeln. Man hebt die Kugel *G* des Gasbaroskops, nachdem man den Hahnschlüssel *B* herausgezogen hat, so weit, dass mindestens so viel Quecksilber in der Kugel *A* steht, als das Volumen des zu entwickelnden Gases beträgt. Nachdem der Dampfdichteapparat mit der Substanz beschickt und Temperaturgleichgewicht in ihm eingetreten ist, führt man den Hahnschlüssel *B* so ein, dass *A* mit der Birne *L* communicirt. Da im Apparat Atmosphärendruck herrscht, muss das Wasser in beiden Schenkeln des Manometers im Niveau stehen. Man verschliesst, nachdem der Druck längere Zeit constant geblieben ist, *A* durch Drehung von *B*, senkt *G* so weit, bis das Quecksilber in *D* bei der der Zimmertemperatur entsprechenden Marke steht, und liesst an *M* den Stand des Quecksilbers in *H* ab. Man schliesst das Manometer durch einen Quetschhahn bei *T* ab, stellt *B* so, dass das Gasbaroskop mit der Birne *L* communicirt, und lässt das Fläschchen mit der zu untersuchenden Substanz fallen. Nach beendeter Verdampfung stellt man *G* so, dass das Quecksilber in *G* und *A* gleich hoch steht, und öffnet vorsichtig, damit nicht Luft herausgeschleudert oder angesaugt wird, die Verbindung mit dem Manometer. Man stellt *G* so ein, dass das Wasser in beiden Schenkeln des Manometers gleich hoch steht, wartet, bis diese Stellung constant bleibt, schliesst *A* durch Drehung von *B* ab, senkt *G* so weit, bis das Quecksilber in *D* an derselben Marke steht, wie bei der ersten Ablesung, und liest den Stand des Quecksilbers in *H* am Massstabe *M* ab. Die Wände des Gasbaroskops erhält man feucht und braucht dann den Wassergehalt der Luft nicht zu berücksichtigen.

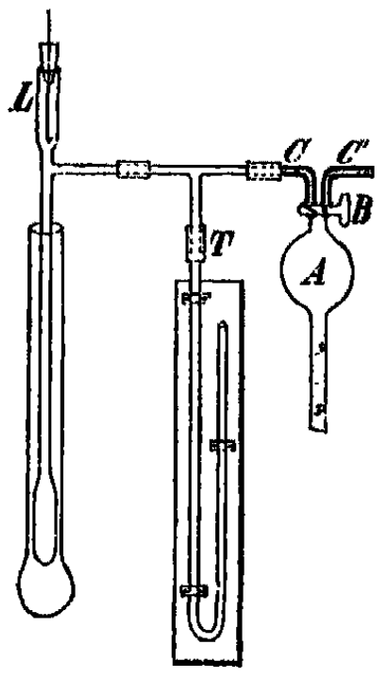


Fig. 2.

Es ist leicht ersichtlich, dass die Differenz zwischen den beiden Ablesungen im Gasbaroskop dem Druck entspricht, den der Dampf der untersuchten Substanz ausüben würde, wenn er bei Zimmertemperatur auf das dieser entsprechende Volumen gebracht würde. Es ist also:

$$\frac{b \,.\, M}{100} = G \text{ mg};$$

$$M = \frac{G \,.\, 100}{b}.$$

Durch Division der Differenz zwischen den Ablesungen in das Hundertfache der in mg ausgedrückten Einwage erhält man also das Moleculargewicht der untersuchten Substanz.

Da für jedes Gas 1 mm Druck im Gasbaroskop einem auf 0° und 760 mm reducirten Volumen von

$$\frac{1}{100 \,.\, 0.0446725} = 0.223851 \text{ ccm}$$

entspricht, so kann man aus dem Druck auch die eigentliche auf die der Luft (1.29327) bezogene Dampfdichte erfahren. Es ist

$$D = \frac{G}{b \,.\, 0.0223851 \,.\, 1.29327} = \frac{3.45423 \,.\, G}{b},$$

wo G das Gewicht der verdampften Substanz in mg und b den Dampfdruck in mm bedeutet.

Temperatur 100°. Versuche mit Benzol. Moleculargewicht 78.048.

Einwage G	1. Ablesung	2. Ablesung	Differenz b	Mol.-Gew. $= \frac{100 \,.\, G}{b}$
40.2 mg	238.5	191	47.5 mm	84.6
42.0 »	218.5	166.2	52.3 »	80.3
87.9 »	306.5	198.5	108.0 »	81.4
63.1 »	341.0	260.2	80.8 »	78.1
78.2 »	263.0	165.2	97.8 »	80.0
Temperatur 100°. Versuche mit Aether. Moleculargewicht 74.08.				
96.8 mg	324	197	127 mm	76.2
90.3 »	254.5	141.5	113 »	80.0
Temperatur 100°. Versuche mit Alkohol. Moleculargewicht 46.048.				
53.5 mg	345.0	230.0	115 mm	46.5
49.9 »	334.5	225.0	109.5 »	45.6
48.2 »	344	241.5	102.5 »	47.0

b) Verdampfung bei vermindertem Druck. Man füllt das Manometer, dessen Schenkel 800 mm lang sind, zur Hälfte mit Quecksilber. Hinter dem Manometer ist eine Millimeterskala, deren Nullpunkt mit dem Meniscus des Quecksilbers bei Atmosphärendruck zusammenfällt. Nachdem man den Dampfdichteapparat mit der zu bestimmenden Substanz beschickt hat, füllt man die Kugel A durch Heben von G mit Quecksilber, wobei die verdrängte Luft durch C entweicht, schliesst den Hahn, senkt G und stellt durch Drehung von B Verbindung zwischen A und der Birne L her. Das Quecksilber in dem mit dem T-Rohr verbundenen Schenkel des Manometers steigt und man senkt G so lange, bis der Niveauunterschied in den beiden

Manometerschenkeln dem gewünschten Minderdruck gleich ist. Es muss, nachdem dies erreicht ist, mindestens noch so viel Quecksilber in *A* sein, als der erwarteten Gasentwicklung entspricht, und wenn man dies durch einmaliges Senken von *G* nicht herbeiführen kann, sperrt man *B* ab, hebt *G*, entlässt die Luft aus *A* ganz oder theilweise durch *C'*, verschliesst *B*, senkt *G* und stellt die Verbindung mit dem Dampfdichteapparat her. Nachdem man das Manometer auf die gewünschte Stellung gebracht hat, markirt man dieselbe, wartet einige Zeit, ob dieselbe sich infolge von Undichtheit oder mangelnder Temperaturconstanz ändert, verschliesst *A* durch Drehung von *B*, dehnt die Luft in *A* so weit aus, als der Zimmertemperatur entspricht, und notirt den Stand des Quecksilbers in *H* zum Maassstabe *M*. Man lässt jetzt das Gefäss mit der zu untersuchenden Substanz fallen. Infolge der Verdampfung derselben sinkt das Quecksilber im Manometer. Nach Herstellung der Verbindung mit *A* bewirkt man durch Heben oder Senken von *G*, dass das Quecksilber im Manometer wieder genau dieselbe Stellung einnimmt, wie vor der Verdampfung. Man schliesst jetzt *A* ab, bringt die Luft in *A* auf das nämliche Volumen, wie bei der ersten Ablesung, liest den Stand des Quecksilbers in *H* von *M* ab und erhält aus der Differenz beider Ablesungen den Druck *b*. Auch in diesem Falle erfährt man durch Division von *b* in das Hundertfache der in mg ausgedrückten Einwage das Moleculargewicht der untersuchten Substanz, resp. durch Multiplication dieser Zahl mit 0.0345423 deren Dampfdichte. Die Differenz des Barometerstandes gegen den Minderdruck ergiebt den Druck, unter welchem die Verdampfung stattgefunden hat.

Temperatur 100°. Versuche mit Benzol. Moleculargewicht 78.048.
Druck 183 mm

Einwage G	1. Ablesung	2. Ablesung	Differenz b	Mol.-Gew. $= \frac{100 \cdot G}{b}$
24.9 mg	722.0	689.2	32.8 mm	75.9
16.1 »	727.0	705.5	21.5 »	74.9

Temperatur 100°. Versuche mit Toluol. Moleculargewicht 92.064.
Druck 183 mm

33.7 mg	706.0	671.0	35.0 mm	96.3
30.7 »	702.0	669.5	32.5 »	94.4
19.6 »	701.2	680.5	20.7 »	94.6
36.3 »	685.3	646.0	39.3 »	92.4

Das Gasbaroskop ist durch die Firma Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller in Bonn zu beziehen.

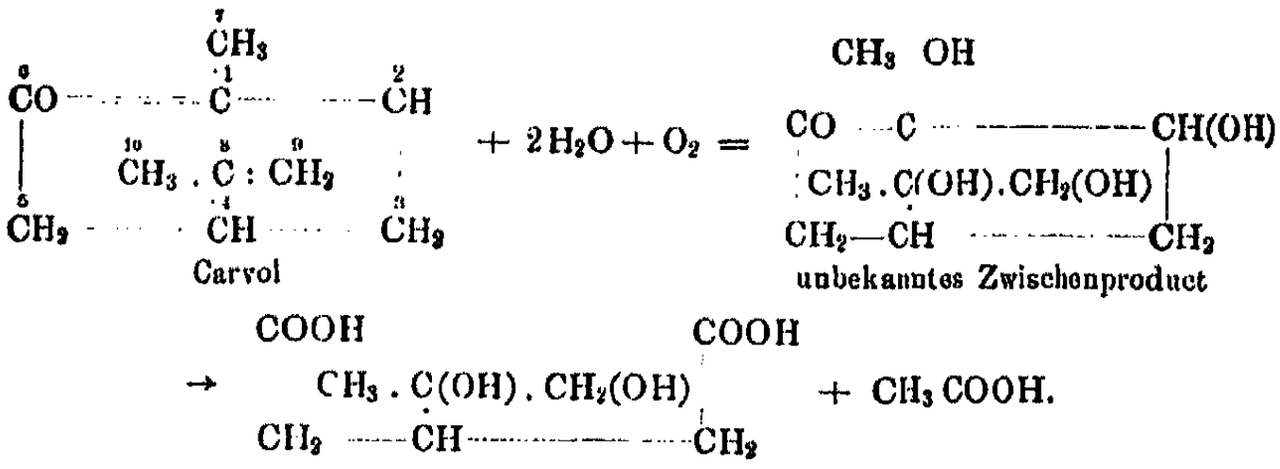
Clausthal, Bergakademie, Juli 1894.

425. Georg Wagner: Zur Oxydation cyklischer Verbindungen.

[Zweite vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau.]

(Eingeg. am 6. Juli.)

Am Schlusse meiner ersten, unter diesem Titel erschienenen Abhandlung[1]) wies ich darauf hin, dass die neue Dipentenformel mit den meisten bekannten Thatsachen im Einklange steht, dass sie aber keine einfache Erklärung für den Uebergang in das Carvoxim gestattet. Letzteres ist nun nicht richtig; auch dieser Uebergang ist leicht erklärlich, da Best[2]) kürzlich gezeigt hat, dass Carvol mit Kaliumpermanganat eine Oxyterpenylsäure, welche in ein Dilacton überzugehen befähigt ist, liefert und da die Bildung einer solchen Säure aus Carvol unter den von Best eingehaltenen Bedingungen nur dann als ein regelrecht verlaufender Process erscheint, wenn man dem letzteren die folgende, dem Dipenten entsprechende Structur[3]) beilegt:



Man sieht hieraus zugleich, dass der Oxydiaterpensäure nicht die von Best vorgeschlagene Formel einer α-γ, sondern einer γ-δ-Dioxyisopropylglutarsäure[4]), aus welcher die Entstehung des Dilactons gleichfalls leicht begreiflich ist, zukommen kann.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der neuen Carvolformel finden wir in den Resultaten, welche Wallach[5]) bei der Oxydation des aus Carvol durch Reduction entstehenden Dihydro-

[1]) Diese Berichte 27, 1636. [2]) Daselbst 27, 1218.

[3]) Die Umwandlung eines so construirten Carvols in Carvacrol ist durch successive Wasseranlagerung und Abspaltung, wobei als Zwischenproduct ein Carvol mit $\Delta^{4(8)}$ (Eucarvol?) entstehen kann, leicht verständlich.

[4]) Eine α-γ-Dioxyisopropylglutarsäure müsste sich leicht zu Terebinsäure oxydiren; letztere ist aber weder von Best, noch von Wallach unter den Oxydationsproducten des Carvols aufgefunden worden.

[5]) Ann. d. Chem. 277, 151.

carveols erlangt hat. Das Oxydationsproduct, welches er nicht näher untersucht hat, giebt nämlich nach ihm bei der Dehydratation kein Cymol, sondern ein Oxyd von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, welches mit Nitrosylchlorid ein tiefblaues Product liefert. Ein solches Verhalten des Oxydationsproducts lässt sich aber nur dann leicht erklären, wenn man annimmt, dass dem Dihydrocarveol die angeführte Carvolformel, in welcher das Carbonyl und die Aethylenbindung Δ^1 reducirt sind, zukommt, dass also das Oxydationsproduct, nach v. Baeyer's Nomenclatur, Terpan(1.8.9)triol ist und dass in dem Oxyde der Sauerstoff die Kohlenstoffatome 6 und 9 verbindet, während die Aethylenbindung den Platz $\Delta^{(6)}$ einnimmt.

Nachdem ich auf diese Weise dargethan zu haben glaube, dass die neue Dipentenformel mit allen gut bekannten Thatsachen übereinstimmt, gehe ich zu den Resultaten über, welche Mariuza beim Studium der Oxydationsproducte des französischen Terpentinöls von Schimmel & Co. (Sdp. 157—159°) erlangt hat. Die Oxydation wurde in derselben Weise, wie die des Menthens[1]), ausgeführt, wobei aus je 50 g des zur Reaction genommenen Terpentinöls durchschnittlich 15 g neutraler Producte sich extrahiren liessen. Die Trennung der letzteren geschah durch fleissiges fractionirtes Destilliren unter vermindertem Druck in Kohlensäureatmosphäre und führte zu zwei Hauptfractionen, von denen bei 14 mm die eine bei 122—124° und die andere bei 145—147°, oder unter 21 mm bei 130—132° und bei 150—152° siedete. Die höher siedende Fraction gab bei der Verbrennung im geschlossenen Rohr Resultate, welche mit der Zusammensetzung des erwarteten Pinenglycols gut übereinstimmen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$.

Procente C 70.59, H 10.59.

Gef. » » 70.59, 70.37, » 10.54, 10.65.

Dementsprechend reagirt sie auch mit Carbanil und liefert ein stickstoffhaltiges Product. Letzteres ist jedoch, ebenso wie das Urethan aus Menthenglycol, eine zähe, klebrige Masse, die in den krystallinischen Zustand überzuführen, bisher auf keinerlei Weise gelungen ist. Gleichfalls übereinstimmend mit der Auffassung des in Rede stehenden Untersuchungsobjects als Pinenglycol lässt es sich leicht dehydratisiren. Löst man nämlich dasselbe in Wasser auf, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure und erhitzt dann bis zum Sieden, so trübt sich die Lösung und in die Vorlage geht ein angenehm riechendes Oel über. Letzteres destillirte nach dem Entwässern zwischen 180—220°, hauptsächlich aber bei 180—190° über. Dieses Hauptproduct absorbirte in ätherischer Lösung energisch Brom und gab ein festes Product, welches nach dem Absaugen und Umkrystalli-

[1]) Diese Berichte 27, 1639.

siren in grossen, für das Pinolbromid so charakteristischen Krystallen (Schmp. 92—93°) gewonnen wurde.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}OBr_2$.

Procente: Br 51.26.

Gef. » » 51.1.

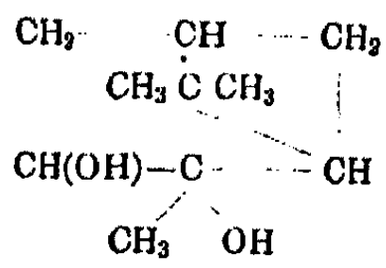
Das Hauptproduct bestand also aus Pinol. Die höher siedende Nebenfraction reagirte dagegen mit Hydroxylamin und gab ein festes Oxim, welches aber wegen der geringen Menge, in welcher es entstanden war, vorläufig nicht eingehender untersucht werden konnte. Ausser diesen beiden Dehydratationsproducten war noch ein drittes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges entstanden. Letzteres wurde aus dem Destillationsrückstande mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Umkrystallisiren in der Form quadratischer Tafeln vom Schmelzpunkt 191—191.5° gewonnen. Diese Verbindung reagirte nicht mit Hydroxylamin und hatte dieselbe Zusammensetzung wie das Pinenglycol.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$.

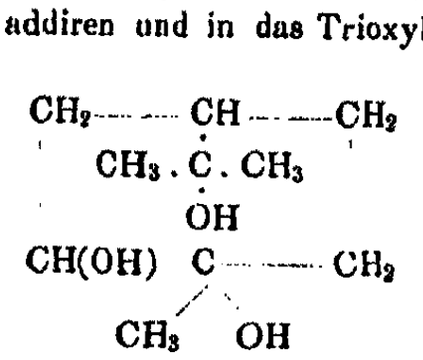
Procente: C 70.59, H 10.59.

Gef. » » 70.25, » 10.55.

Die Entstehung dieser drei Verbindungen bei der Dehydratation des Pinenglycols lässt sich mit Hülfe der neuen Pinenformel leicht erklären. Dem Glycol kommt nämlich nach dieser die Structur



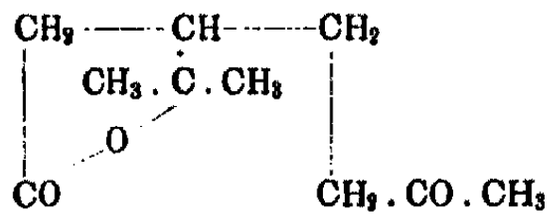
zu und es ist zu erwarten, dass dieses Glycol als ein Derivat des Pinens, in welchem die dem letzteren eigene Structur (der Tetramethylenring) noch erhalten ist, unter dem Einflusse der Säure leicht ein Molekül Wasser addiren und in das Trioxyhexahydrocymol übergeben kann.



Dieses Glycerin ist ein secundär hydroxylirtes Terpin und kann vermuthlich, ebenso wie dieses, bald das eine tertiäre Hydroxyl, bald das andere unter Bildung von Aethylenbindungen als Wasser abspalten. Hierdurch müssen drei ungesättigte Glycole entstehen: 1) Sobrerol, wenn die Bindung Δ^1 entsteht und 2) zwei α-Glycole, wenn die Bin-

dungen $\Delta^{4(8)}$ oder $\Delta^{8(9)}$ gebildet werden. Bei weiterer Wasserabspaltung wird Sobrerol in Pinol übergehen, während die beiden α-Glycole die zugehörigen Ketone liefern können. Nun stellt eins von diesen α-Glycolen wahrscheinlich die Verbindung vom Schmp. 191—191.5° vor, während die oximbildende Verbindung, wenn dieselbe wirklich bei der Dehydratation entstanden und nicht als eine Beimengung in dem Pinenglycol fertig vorhanden war (siehe weiter unten), als eins der Ketone anzusehen ist.

Scheinbar im Widerspruche mit dieser Interpretation steht die Beobachtung Wallach's, nach welcher bei der Dehydration des von ihm aus dem festen Terpineol nach meiner Methode dargestellten Trioxyhexahydrocymols, welches dieselbe Structur, wie das aus Pinenglycol entstehende haben muss, wohl ein ungesättigtes Keton (Hr. Wallach[1]) spricht übrigens diese Verbindung für einen ungesättigten Alkohol an), aber kein Pinol liefert. Dagegen ist aber einzuwenden, dass die Dehydratationsbedingungen bei Wallach und Mariuza ganz andere waren. Mariuza dehydratisirte mit einer zehntelprocentigen Salzsäure, während Wallach die Reaction mit ca. dreissigprocentiger Schwefelsäure ausgeführt hat. Deshalb ist bei Wallach die Wasserabspaltung auch weiter gegangen und hat zu Cymol geführt. Auch ist nicht unberücksichtigt zu lassen, dass bei Mariuza nascirendes Glycerin dehydratisirt wurde. Dafür aber, dass dem Wallach'schen Glycerin die angegebene Structur wirklich zukommt, spricht auch sein Verhalten bei der Oxydation. Aus einer so construirten Verbindung ist nämlich die Bildung des Lactons der Oxyketosäure



zu erwarten, die nach den Regeln, welche die Oxydation der Ketone reguliren, sich weiter zu Terpenylsäure umwandeln muss. Und hiermit übereinstimmend hat Wallach bei der Oxydation des Glycerins ein Product von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ erhalten, welches er freilich in anderer Weise, nämlich als einen Diketoalkohol, oder gar als eine superoxydartige Verbindung auffasst und welches bei der Oxydation Terpenylsäure gegeben hat.

Nach all dem Mitgetheilten kann wohl nicht bezweifelt werden, dass die bei 145—147° siedende Fraction der Oxydationsproducte Pinenglycol enthält und doch stellt sie, ungeachtet ihres constanten Siedepunktes und der analytischen Belege, keine reine Verbindung

[1]) loc. cit. Die Aethylenbindung nimmt in diesem Keton wahrscheinlich den Platz $\Delta^{4(8)}$ ein.

vor. Schon das äussere Aussehen der besagten Fraction flösste wenig Vertrauen zu der Einheitlichkeit der in derselben enthaltenen Verbindung ein. Sie stellte nämlich eine ziemlich feste, krystallinische, äusserst hygroskopische Masse vor, die von der anhaftenden Mutterlauge zu trennen Hrn. Mariuza bisher nicht gelungen ist. Nur aus den Destillationsrückständen dieser Fraction gelang es nach wiederholtem Fractioniren und nach langwieriger Reinigung durch Saugen und Umkrystallisiren aus Essigäther Krystalle, welche bei 76—78° schmolzen und wahrscheinlich das reine Glycol vorstellten, abzuscheiden. Ihre Menge war aber so gering, dass sie zur Analyse nicht ausreichte und es vorläufig blos festgestellt werden konnte, dass diese Verbindung weder mit Hydroxylamin, noch mit ammoniakalischer Silberlösung reagirt, während die Fraction 145—147° auf ersteres zum Theil einwirkt und die Silberlösung unter Spiegelbildung reducirt.

Die niedriger siedende Fraction hatte gleichfalls einen constanten Siedepunkt, wurde deswegen für eine einheitliche Verbindung angesehen und analysirt. Dabei gelangte man zu Resultaten, welche mit der Formel eines Ketoalkohols, $C_{10}H_{16}O_2$, übereinstimmten.

Analyse: Ber. Procente: C 71.42, H 9.52.
Gef. » » 70.95, 70.85, » 9.50, 9.55.

Dass hier aber wahrscheinlich kein Ketoalkohol vorliegt, ergiebt sich daraus, dass die fragliche Substanz mit Carbanil selbst beim Erwärmen im Wasserbade nicht reagirt, während der Ketoalkohol aus Menthen, Pinolglycol und die anderen hydroxylirten Producte, welche in dieser und der vorigen Abhandlung besprochen sind, mit demselben schon bei Zimmertemperatur stickstoffhaltige Producte liefern. Dagegen reagirt sie mit Hydroxylamin und geht dabei fast quantitativ in ein stickstoffhaltiges ölartiges Product über, reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung und bildet mit ammoniakalischer Silberlösung Spiegel. Nach längerem Stehen schied sie Krystalle ab, welche nach dem Absaugen und Umkrystallisiren bei 97° schmolzen und ein bei 130° schmelzendes krystallinisches Oxim, dessen Stickstoffgehalt mit der Formel $C_{10}H_{16}(N:OH)_2$ übereinstimmt, gaben.

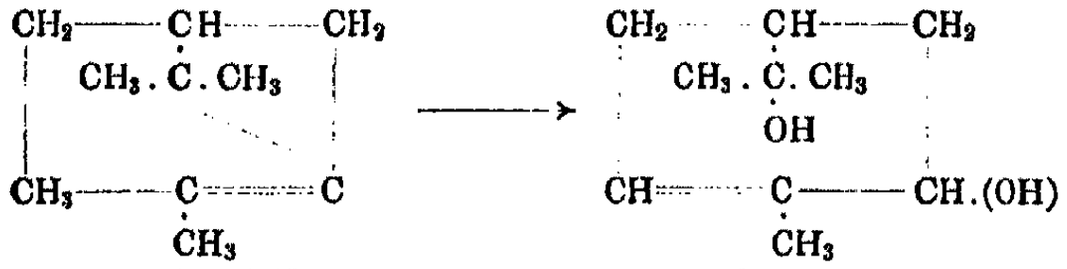
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}O_2N$. Procente: N 7.6.
» » $C_{10}H_{18}O_2N_2$. » » 14.14.
Gef. » » 13.67.

Da nun die in Rede stehende Fraction nicht vollständig erstarrte und ein flüssiges Oxim gegeben hat, so stellt auch sie, wie die höher siedende, augenscheinlich ein Gemenge vor.

Ausser den besprochenen neutralen Producten entstehen auch saure, von denen die einen mit Wasser flüchtig, die anderen nicht flüchtig sind. Ihre Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen und jetzt können wir blos angeben, dass beim Esterificiren der nicht flüchtigen Säuren in methylalkoholischer Lösung vermittelst Chlor-

wasserstoff ein Estergemenge entsteht, aus welchem keine Fraction, welche dem Siedepunkte und der Zusammensetzung nach für die Ester der Terpenyl- oder Terebinsäure angesehen werden dürfte, sich herausfractioniren liess. Statt dieser entstehen einbasische Ketonsäuren und mehrbasische Säuren, welche weniger als zehn Kohlenstoffatome enthalten.

Die oben besprochene Beobachtung betreffs der Entstehung von Pinol aus Pinenglycol unter dem Einflusse verdünnter Salzsäure ermöglicht es, die Bildung von Sobrerol noch in einer anderen Weise, als ich in der vorigen Abhandlung gethan, zu erklären. Man kann sich nämlich vorstellen, dass bei der Sobrerolbildung dieselben Processe statthaben, wie bei der erwähnten Bildung des Pinols aus Pinen, d. h. 1. Anlagerung zweier Hydroxyle an die Aethylenbindung, 2. hydrolytische Sprengung des Tetramethylenringes unter Bildung von Trioxyhexahydrocymol von Wallach und 3. darauffolgende Abspaltung eines Moleküls Wasser, was die Entstehung einer Aethylenbindung bedingt. Auf diese Weise lässt sich die Bildung des Sobrerols unter Zugrundelegung derselben Pinenformel, welche aus der in der vorigen Abhandlung angeführten Auffassung dieser Bildung abgeleitet wurde, zugleich aber auch einer anderen, welche sich durch die Stellung der Aethylenbindung unterscheidet, erklären.



Pinenformel II — Sobrerol

Welcher von den beiden Auffassungen der Sobrerolbildung, der früheren, oder der soeben gegebenen der Vorzug gebührt, wird sich wahrscheinlich durch das Studium der in der wässrigen Lösung sich ansammelnden Nebenproducte, mit welchem wir gegenwärtig beschäftigt sind, entscheiden lassen. Auch ist es geboten, zu verfolgen, ob festes Terpineol von Schimmel unter den von Sobrero gegebenen Bedingungen Sobrerol bilden kann und ob das Trioxyhexahydrocymol von Wallach unter verschiedenen Bedingungen sich in verschiedener Richtung dehydratisiren lässt.

Was hingegen die Frage, welche von den beiden, meiner Ansicht nach einzig möglichen Pinenformeln die richtige ist, betrifft, so ist zu erwarten, dass das eingehende Studium der von Mariuza erhaltenen Oxydationsproducte hierüber bald Auskunft geben wird. Schon jetzt aber scheinen einige Ueberlegungen zu Gunsten der zweiten Formel zu entscheiden. So lassen sich die Eigenschaften des Pinen-

nitrosochlorids und Pinylamins leicht nur aus dieser ableiten, denn die erste würde nicht erklären, warum das Chlorid sich nicht in das entsprechende Oxim umwandelt, aber zugleich ein Amin giebt, welches, wie Wallach neulich gezeigt hat, in einen secundären Alkohol [1]) überführbar ist. Bei der Annahme der zweiten Formel käme dagegen dem Nitrosochlorid eine Formel zu, in welcher, wie das Chloratom, so auch die Nitrosogruppe tertiäre Stellungen und letztere diejenige von diesen beiden, welche durch Sprengung des Tetramethylenringes unter dem Einflusse der Säuren sich in eine secundäre umwandeln kann, einnehmen.

---

426. C. D. Harries: Aethanhydrazoäthan.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. August.)

Von E. Fischer[2]) und seinen Schülern[3]) sind bisher die primären und secundären asymmetrischen Hydrazine der Fettreihe und das symmetrische Phenyläthylhydrazin[4]), ein gemischt fettaromatischer Hydrazokörper, näher studirt worden. Th. Curtius[5]) hat durch Reduction des Benzalazins mit Natriumamalgam das symmetrische Dibenzylhydrazin erhalten. Dagegen lässt sich das Formalazin nach G. Pulvermacher[6]) nicht zum symmetrischen Dimethylhydrazin reduciren.

In der aromatischen Reihe habe ich[7]) gezeigt, wie man von der Natriumverbindung des Formylmethylphenylhydrazins durch Einwirkung von Jodmethyl und darauf folgende Abspaltung der Formylgruppe mit rauchender Salzsäure zum Dimethylphenylhydrazin gelangen kann.

Hiernach sollte sich durch Einwirkung von Jodäthyl auf Diformyläthylhydrazinnatrium das symmetrische Diformyldiäthylhydrazin herstellen lassen:

$$C_2H_5 . \underset{\dot{C}HO}{\overset{|}{N}} - \underset{\dot{C}HO}{\overset{|}{N}} . Na + J\,C_2H_5 = Na\,J + C_2H_5 . \underset{\dot{C}HO}{\overset{|}{N}} - \underset{\dot{C}HO}{\overset{|}{N}} . C_2H_5.$$

Da das Aethylhydrazin aber schwer zugänglich ist, habe ich versucht, gleich das Dinatriumdiformylhydrazin zu erhalten, um dies

---

[1]) Das Keton aus diesem Alkohol sollte die Aethylenbindungen Δ^1 und $\Delta^{4(8)}$ enthalten und mit Eucarvol identisch sein.

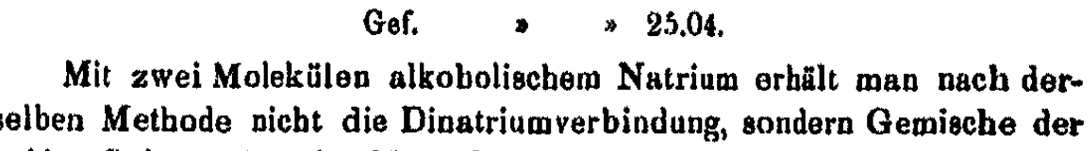
[2]) Ann. d. Chem. 199, 287 und 308.

[3]) Renouf, diese Berichte 13, 2171. v. Brüning, Ann. d. Chem. 253, 9.

[4]) Ann. d. Chem. 199, 325. [5]) Journ. für prakt. Chem. 39, 47.

[6]) Diese Berichte 26, 2360. [7]) Diese Berichte 27, 696.

dann mit zwei Molekülen Jodäthyl zu behandeln. Indessen lässt sich das Dinatriumdiformylhydrazin schwierig in grösserer Menge isoliren, dagegen leicht eine entsprechende Bleiverbindung, welche mit Jodäthyl in der Hauptsache folgendermaassen reagirt:



Durch Abspaltung der Formylgruppen lässt sich hieraus das Aethanhydrazoäthan gewinnen. Als Nebenproduct tritt in Folge unvollständiger Aethylirung meistentheils etwas Aethylhydrazin auf.

Experimenteller Theil.

Hr. Prof. Th. Curtius hat sich die nähere Untersuchung des Diformylhydrazins vorbehalten, ich will mich deshalb über die Eigenschaften dieser Verbindung nicht weiter aussprechen. Ich habe dieselbe durch Erwärmen von Hydrazinhydrat mit Ameisensäure erhalten.

Das Diformylhydrazin giebt mit alkalischen Flüssigkeiten sehr leicht die Formylgruppen ab. Es bildet indessen in wässriger Lösung mit der berechneten Menge alkoholischem Natrium unter Eiskühlung versetzt, zwei Salze, ein Mono- und ein Dinatriumsalz. Das erstere ist leicht durch absoluten Alkohol in fein verfilzten Nadeln ausfällbar und lässt sich mit absolutem Alkohol auf dem Filter auswaschen.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz: Ber. für CHONNa . NHCHO.

Procente: N 25.45.

Gef. » » 25.04.

Mit zwei Molekülen alkoholischem Natrium erhält man nach derselben Methode nicht die Dinatriumverbindung, sondern Gemische der beiden Salze. Aus der Mutterlauge davon krystallisiren jedoch lange Nadeln, welche die Zusammensetzung eines Dinatriumsalzes zeigen.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz: Ber. für CHO.N.Na Na.N.CHO.

Procente: N 21.21.

Gef. » » 21.54.

Beide Salze sind in Wasser äusserst leicht löslich und geben auf Curcuma stark alkalische Reaction, reduciren Fehling'sche Flüssigkeit sehr leicht und liefern bei Gegenwart von Wasser in der Wärme freies Hydrazin und ameisensaures Natrium.

Vermittelst des Mononatriumsalzes kann man im Einschlussrohr durch Brom- oder Jodalkyl zu verschiedenartigen Hydrazinen gelangen. Ich verweise hier auf den später gegebenen Weg der Bearbeitung.

Bleisalz des Diformylhydrazins.

50 g Diformylhydrazin werden in 300 g Wasser gelöst, diese Lösung möglichst abgekühlt und hierin 26 g Natrium (2 Moleküle), in 300 g eisgekühlten 80procentigen Alkohols, vorsichtig eingetragen. Nach vollständigem Erkalten setzt man hierzu circa 1 Liter käufliche basische Bleiacetatlösung, wodurch die Bleiverbindung als amorpher weisser Niederschlag ausgefällt wird. Dieselbe wird durch Decantation bis zur neutralen Reaction mit Wasser gewaschen, dann, um das Trocknen möglichst zu erleichtern, mit Alkohol und Aether behandelt und schliesslich auf einem Colirtuch abgepresst.

Die Ausbeute des scharf getrockneten Präparates entspricht annähernd der durch Eintritt eines Atoms Blei in ein Molekül Diformylhydrazin geforderten Menge, d. h. 50 g Ausgangsmaterial ergaben, statt 166 g, 150 g Bleisalz.

Analyse des bei 105° getrockneten Salzes: Ber. für $C_2H_2O_2N_2Pb$.
Procente: N 9.57, Pb 70.58.
Gef. » » 8.59 » 70.12.

Das Salz reducirt in der Wärme stark Fehling'sche Lösung und wird von Wasser selbst nach längerem Kochen kaum verändert.

Diformyläthanhydrazoäthan, $C_2H_5.N.N.C_2H_5$.

CHO CHO

Das Bleisalz, bei 105° bis zur Constanz getrocknet, fein zerrieben und gesiebt, wird mit dem gleichen Gewicht an getrocknetem grobem Seesand und etwas Magnesiumoxyd (5 g auf 150 g) gut vermischt und je 60 g dieser Mischung mit 45 g Jodäthyl im Einschlussrohr auf 110° 20 Stunden erhitzt. Der Sand erhält die Masse auch nach der Umsetzung porös, so dass die Reaction vollständig durchgeführt werden kann. Das Magnesiumoxyd dient zur Fixirung von frei werdender Jodwasserstoffsäure. Das Jodäthyl giesst man am besten auf die Mischung, lässt es eindringen und schüttelt nicht weiter um. Nach der Einwirkung enthalten die Rohre ziemlich starken Druck von einem Gasgemisch, bestehend aus einem brennbaren und einem indifferenten Gase, jedenfalls einem Kohlenwasserstoff und Stickstoff, welche theilweise von einer reducirenden Einwirkung von Hydrazin auf Jodäthyl herrühren. Je höher die angewendete Temperatur war, desto grösser der Druck in den Röhren. Der Inhalt ist gelb, grünlich durchsetzt; man pulvert, siebt ihn sorgfältig und lässt das noch unveränderte Jodmethyl an der Luft verdunsten. Dann behandelt man die Masse wiederholt mit Aether, wodurch man einen beträchtlichen Teil der Diformylverbindung des Aethanhydrazoäthans dem Bleijodid entziehen und für sich als ziemlich rein verarbeiten kann.

Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende dickflüssige Oel, welches Neigung zum Krystallisiren zeigt, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Säuren leicht löslich und wird von concentrirtem Alkali nicht aufgenommen. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet bei 20 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei 120—130°. Es reducirt Fehling'sche Lösung selbst nach längerem Kochen sehr wenig, da die Diformylgruppen nur durch Behandlung mit rauchender Salzsäure oder Destillation der Verbindung über Aetzkali abgespalten werden.

Analyse des im Vacuum getrockneten Oeles. Ber. für $C_6H_{12}N_2O_2$.

Procente: N 19.44.

Gef. » » 20.53, 20.57.

Der ausgeätherte Inhalt der Röhren wird mit mehreren Litern Wasser ausgekocht, wodurch demselben noch eine grössere Portion Diformyläthanhydrazoäthan, etwas Diformyläthylhydrazin und ein hochsiedender basischer Körper, welcher mit alkalischer Kupferlösung eine blutrothe Färbung liefert,[1]) entzogen wird. Ausserdem enthält die Flüssigkeit noch das entstandene Magnesiumjodid. Man dampft nun die Laugen wegen der Flüchtigkeit der Diformylverbindungen im Vacuum bis zur Syrupsconsistenz ein. Aus Rücksicht auf das Magnesiumjodid darf man hier die Formylgruppen nicht mit rauchender Salzsäure lostrennen, weil durch dieselbe Jodwasserstoffsäure frei wird.

Da die Abspaltung auch durch Destillation über Alkali bewirkt werden kann, wird der Syrup mit starker Kalilauge emulgirt, gepulvertes Aetzkali eingetragen und das Basengemenge unter Anwendung etwas stärkerer Temperatur abdestillirt. Das Destillat wird mit festem Kali getrocknet, abgehoben und fractionirt. Die Fraction 80—90° bildet die Hauptmenge und enthält Aethanhydrazoäthan, 90—105° ein Gemenge von diesem mit Aethylhydrazin und etwas mitsiedendem, durch die Destillation über Alkali nicht zersetzten Diformylkörper. Dann steigt der Siedepunkt schnell auf ungefähr 200°, wo die oben erwähnte Base und noch eine weitere Portion unveränderten Diformylkörpers übergehen.

Die Ausbeute an dem Basengemenge beträgt bis zu 40 pCt. vom angewendeten Diformylhydrazin.

Aethanhydrazoäthan $C_2H_5NH.NHC_2H_5$

Die durch Ausäthern gewonnene Diformylverbindung wird in der doppelten Menge rauchender Salzsäure aufgenommen und ca. 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Da, wie die Analyse anzeigt, durch den Aether auch etwas Diformyläthylhydrazin gelöst wird, leitet man in die erkaltete Flüssigkeit solange Salzsäuregas ein, dass etwa ein Fünftel der Base als Hydrochlorid gefällt wird. Man filtrirt und übersättigt das Filtrat,

[1]) Wahrscheinlich eine Formacylverbindung des Aethylhydrazins.

welches nunmehr reines Aethanhydrazoäthan enthält, mit Alkali, concentrirt durch Eintragen von gepulvertem Aetzkali und destillirt die sich eben ansammelnde Base ab. Das Destillat wird mit festem Kali getrocknet und noch einmal destillirt. Die Base siedet bei 758 mm Druck bei 84—86°. Der Siedepunkt liegt also zehn Grade niedriger als derjenige des unsymmetrischen Diäthylhydrazins.

Die Base ist in diesem Zustande noch nicht wasserfrei, aber selbst nach zweimaliger Destillation über Baryumoxyd wird der Sdp. nicht wesentlich verändert. Die Analyse eines solchen, zweimal über Baryumoxyd destillirten Präparates ergab folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_2H_5NH-NHC_2H_5$.
Procente: N 31.82, C 54.54, H 13.64.
Gef. » » [1])30.60, 32.06, » 54.54, » 13.42.

Das Aethanhydrazoäthan ist eine wasserhelle lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, von nicht unangenehm ätherisch-ammoniakalischem Geruch. Dasselbe reducirt Fehling'sche Lösung stark bei mässigem Erwärmen, Silbernitrat sogleich in der Kälte, greift Kautschuk an und zeigt grosse Aehnlichkeit mit den von E. Fischer für das Aethylhydrazin angegebenen Eigenschaften. Wie dieses ist es eine zweisäurige Base und liefert ein in kalter rauchender Salzsäure schwer lösliches salzsaures Salz.

Analyse: Ber. für $(C_2H_5NH)_2 2HCl$ im Vacuum getrocknet.
Procente: Cl 44.09.
Gef. » » 43.80.

Dieses Salz wird erhalten, indem man die conc. wässrige angesäuerte Lösung der Base unter sorgfältiger Kühlung mit Salzsäuregas sättigt. Dabei krystallisiren schöne Blätter vom Schmp. 160° (unter Zersetzung) heraus, denjenigen des salzsauren Aethylhydrazins sehr ähnlich, welche sich indessen von letzterem in der Löslichkeit unterscheiden. Das salzsaure Aethylhydrazin ist etwas schwerer löslich. Durch fractionirte Fällung aus der concentrirten Lösung mittels Salzsäuregas lassen sich die beiden Salze trennen, in der ersten Fällung befindet sich das salzsaure Aethylhydrazin.

Erhitzt man das Aethanhydrazoäthan mit starker Salzsäure im Einschlussrohr auf 150—160°, so findet ein Reductionsprocess statt, unter Bildung von Salmiak und einem mit grüner Flamme brennenden Gase, jedenfalls Aethylchlorid.

Auch ein oxalsaures Salz habe ich erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung der Base mit wasserfreier Oxalsäure in absolutem Alkohol. Dasselbe besitzt aber keine normale Zusammensetzung.

Das Pikrat ist ausserordentlich löslich.

[1]) Einmal über Baryumoxyd getrocknet.

Das symmetrische Diäthylhydrazin unterscheidet sich von seinem Isomeren, dem unsymmetrischen Diäthylhydrazin[1]), besonders in dem Verhalten gegen oxydirende Mittel.

Das Letztere wird durch Quecksilberoxyd in wässriger Lösung in das Tetraäthyltetrazon übergeführt:

$$(C_2H_5)_2N . NH_2 + HgO = Hg + H_2O + (C_2H_5)_2N . N : N . N(C_2H_5)_2$$

Das Aethanhydrazoäthan sollte hierdurch zu Aethanazoäthan oxydirt werden:

$$C_2H_5NH . NHC_2H_5 + HgO = C_2H_5N = NC_2H_5 + Hg + H_2O.$$

Der Vorgang spielt sich aber in der Hauptsache folgendermaassen ab:

$$(C_2H_5NH)_2 + HgO = Hg(C_2H_5)_2 + 2N + H_2O.$$

Trägt man in eine eisgekühlte wässrige Lösung der Base vorsichtig rothes Quecksilberoxyd (gelbes wirkt zu stürmisch) ein, so wird dasselbe schnell reducirt, es entwickeln sich Blasen und ein intensiver Geruch nach Quecksilberäthyl tritt auf. Als eine Probe der filtrirten Lösung nicht mehr Fehling'sche Flüssigkeit reducirte, hörte ich mit dem Zusatz von Quecksilberoxyd auf. Trotzdem eine beträchtliche Menge der Base in Anwendung genommen war, konnte aus dem wässrigen Filtrat, welches stark alkalisch reagirt und viel Quecksilber gelöst enthält, nur eine verhältnissmässig kleine Portion eines Oeles durch festes Alkali abgeschieden worden. Das abfiltrirte Quecksilberoxyd wurde in der von Fischer bei der Darstellung des Tetrazons angewandten Weise mit Alkohol gewaschen, doch fanden sich in dem alkoholischen Auszug nur noch Spuren einer Base. Das durch Alkali aus dem wässrigen Filtrat abgeschiedene Oel siedet, mit Baryumoxyd getrocknet, um 65—70°, Fehling'sche Lösung wird nicht mehr, Silber und Quecksilberlösung dagegen stark reducirt. Die Analysen stimmen bisher nicht befriedigend auf die für die Formel $C_2H_5N = NC_2H_5$ berechneten Werthe, ich werde aber die Untersuchung unter etwas anderen Bedingungen noch einmal aufnehmen, um die Existenz der fetten Azoverbindungen endgültig festzustellen.

Fehling'sche Lösung oxydirt die Hydrazoverbindung in der Kälte nur sehr langsam und theilweise, will man die Oxydation vollständig durchführen, so ist die Anwendung der Wärme nothwendig, hierdurch wird aber eine vollständige Zertrümmerung des Moleküls bewirkt.

Während das unsymmetrische Diäthylhydrazin durch salpetrige Säure in Diäthylamin, Stickoxydul und Wasser gespalten wird, bildet die neue Base in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit in der Kälte ein hellgelbes Oel, welches nach Sdp. und Eigenschaften als Aethyl-

[1]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 199, 308.
[2]) Ann. d. Chem. 199, 330.

nitrit charakterisirt wurde. Der Vorgang ist aber nicht glatt, da als Destillationsrückstand vom Aethylnitrit eine geringe Menge eines gegen 150° siedenden, dickflüssigen Liquidums hinterblieb, welches ebenfalls die Eigenschaften einer Nitrosoverbindung zeigte, Fehling'sche Lösung aber nicht mehr reducirte.

Ich beabsichtige noch einige weitere Versuche über die Einwirkung von Halogenalkylen und -alkylenen auf Natrium- und Bleidiformylhydrazin anzustellen.

427. E. Rimbach: Ueber das Verhältniss der Saccharimetergrade zu Kreisgraden für Natriumlicht.

(Eingegangen am 6. August.)

Zur Umrechnung der Saccharimeterangaben in Kreisgrade, bezogen auf Natriumlicht, verfährt man gewöhnlich so, dass man 1° Ventzke gleichsetzt einem Hundertstel der Drehung, die eine Rohrzuckerlösung von der Concentration des »Normalgewichtes« (26.048 g) im Polaristrobometer in Winkelgraden bei Natriumlicht liefern würde. Entnimmt man den letzteren Werth der von Schmitz[1]) für die Abhängigkeit der Drehung des Rohrzuckers von der Concentration gegebenen Formel, so findet man das Verhältniss 1° Ventzke = 0.3455 Kreisgraden (ν), benutzt man die Tollens'schen[2]) Beobachtungen über den gleichen Gegenstand, so erhält man die Zahl 0.3465.

Directe Versuche über dieses Verhältniss liegen, mit Ausnahme einiger Messungen von Landolt und Rathgen[3]), die für Rohrzuckerlösung die Zahl 0.3465 ergaben, nicht vor. Diese Versuche sind jedoch angestellt durch Vergleichung der betreffenden Lösungen in einem Halbschattensaccharimeter einerseits, in zwei Polaristrobometern nach Laurent und Lippich andererseits, und es ist nicht möglich zu beurtheilen, ob und welchen Einfluss die unvermeidlichen Constructionsfehler der einzelnen Apparate auf die endgültige Feststellung der fraglichen Zahl ausgeübt haben. Diese Unsicherheit möglichst zu eliminiren bot sich Gelegenheit durch Benutzung eines Polarisationsinstrumentes, das die HH. Schmidt & Haensch in Berlin zum ersten Male in dieser Art construirt und mir freundlichst zur Verfügung gestellt hatten. Der Apparat vereinigte in sich die Einrichtung eines Polaristrobometers mit der eines Saccharimeters. Als Polarisator besass er die Lippich'sche Combination, als Analysator ein Glan-Thompson'sches Prisma, dessen Drehung an einem Theilkreise bis

[1]) Diese Berichte 10, 1420. [2]) Diese Berichte 10, 1411; 17, 1757.
[3]) Diese Berichte 21, 194.

auf eine Minute abgelesen werden konnte, ausserdem befand sich an dem Instrument die einfache Quarzkeilcompensation nach Schmidt & Haensch mit Ventzke'scher Zuckerscala. Je nachdem man den Kreis oder die Quarzkeilcompensation auf den betreffenden Nullpunkt einstellte und festklemmte, konnte man den Apparat als Saccharimeter oder Polaristrobometer verwenden und es ist ersichtlich, dass der Einfluss etwaiger Constructionsfehler der optischen Theile des Apparates, da dieselben in gleicher Richtung auf beide Ablesungen wirken werden, bei dieser Anordnung für die Feststellung des in Frage kommenden Verhältnisses fast ganz in Wegfall kommt.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass die Drehung der betreffenden Lösungen sofort nach einander auf beide Arten bestimmt wurde, während man durch einen die Röhren umgebenden Wasserbadmantel ihre Temperatur bis auf 0.1° C. constant erhielt. Als Lichtquelle für die Kreistheilung diente Natriumlicht, für die Saccharimetertheilung gewöhnliche Gas- und Petroleumbrenner, die übrigens stets gleiches Resultat lieferten, und Auer'sches Gasglühlicht, letzteres mit und ohne Hinzufügung eines gesättigte Kaliumbichromatlösung enthaltenden Absorptionstroges von 1.5 cm Lumen. Zuweilen wurde der Controle halber auch das Saccharimeter mit Natriumlicht abgelesen. Die angeführten Zahlen sind Mittel aus je 10 Ablesungen der Drehung und des Nullpunktes; da die Abweichungen der Einzelablesungen vom Mittel bei der Kreistheilung 1.5 Minuten, bei der Saccharimeterscala 0.05 Scalentheile nicht überstiegen, so darf der wahrscheinliche Fehler des Resultats auf höchstens ± 0.01 Kreisgrade beziehungsweise 0.02 Scalentheile angenommen werden. Die directen Ablesungen am Kreise sind auf decimale Gradtheilung umgerechnet.

Rohrzucker in Wasser	Kreisgrade = K	Saccharimetergrade = S			$\frac{K}{S}$
	Na-Licht	Auer'sches Licht mit Chromat	Gas- oder Petroleum-licht	Na-Licht	
c = 5	6.638	19.40	19.38	—	0.3428
c = 10	13.163	38.33	38.24	—	0.3438
c = 15	19.950	57.81	57.81	—	0.3451
c = 20	26.495	76.96	76.93	76.96	0.3443
c = 25	a) 33.173 b) 33.172	96.41	96.34	—	0.3442

Die Saccharimeterablesungen mit gewöhnlichem Gaslicht und durch Chromatvorlage gereinigtem Auer'schen Licht weichen kaum von einander ab; der mit dem Mittel beider Ablesungen berechnete Quotient $\frac{K}{S}$ ändert sich stetig, wenn auch nicht sehr bedeutend, mit der Con-

centration der Zuckerlösung. Vernachlässigt man diese Aenderung, so ergiebt sich als Mittel sämmtlicher Quotienten die Zahl 0.34394, also ein nicht unerheblich niedrigerer Werth, als der bisher zur Umrechnung verwendete.

Das Zusammenfallen der Saccharimeterablesungen für gewöhnliches Gas- und Auer'sches Licht hört jedoch auf, sobald man unterlässt, das letztere durch Kaliumbichromat zu reinigen; wie nachfolgende Beobachtungen an Glycoselösungen zeigen, können alsdann für dasselbe Differenzen bis zu + 0.3 Scalentheilen eintreten, jedenfalls veranlasst durch die spectroskopisch leicht wahrnehmbare stärkere Beimengung brechbarer Strahlen zum Auer'schen Lichte.

Glycose in Wasser	Kreisgrade = K Na-Licht	Saccharimetergrade = S			
		Auer'sches Licht ohne Chromat	$\frac{K}{S}$	Gas- oder Petroleum-licht	$\frac{K}{S}$
c = 10	10.535	30.50	0.3454	30.32	0.3474
c = 15	15.741	46.11	0.3414	45.80	0.3437
c = 25	26.147	76.65	0.3411	76.42	0.3421

Der Quotient $\frac{K}{S}$ ändert sich auch hier stetig mit der Concentration; zieht man, hiervon absehend, das Mittel aus den für gewöhnliches Gaslicht berechneten Zahlen, so erhält man für Glycose den Werth 0.3444, nur unbedeutend höher als der Mittelwerth für Rohrzucker.

In viel stärkerem Grade, wie nachfolgende Messungen darthun, zeigen sich endlich Differenzen in den Angaben des Saccharimeters, also auch in den gesuchten Quotienten, wenn zu der Verschiedenheit der Lichtquelle eine vom Quarz abweichende Rotationsdispersion der untersuchten activen Körper hinzukommt.

	Kreisgrade = K Na-Licht	Saccharimetergrade = S					
		Auer'sches Licht mit Chromat	$\frac{K}{S}$	Gas- oder Petroleum-licht	$\frac{K}{S}$	Na-Licht	$\frac{K}{S}$
Santonin in Chloroform. c = 2.6 . .	8.803	25.45	0.3459	25.41	0.3464	25.46	0.3458
Campher in Alkohol. c = 30. . .	26.510	76.77	0.3453	76.06	0.3485	76.92	0.3446

Die Differenzen steigen hier an bis zu 0.9 Scalentheilen; dem homogenen Natriumlicht kommt das durch Chromat gereinigte Auersche Gasglühlicht in seinen Angaben am nächsten.

Die Versuche wurden nicht weiter ausgedehnt, da für jeden in der Rotationsdispersion vom Quarz merklich abweichenden Körper von vorneherein auf einen anderen Umrechnungsfactor gerechnet werden muss und man in solchen Fällen auf die Verwendung eines Saccharimeters besser verzichtet; für den Rohr- und Traubenzucker wird bei Bestimmungen, die nicht allzu weit gehende Ansprüche auf Genauigkeit erheben, der Mittelwerth

1° Ventzke = 0.344 Kreisgrade
(Gas- oder Auer'sches Licht mit Chromat) (Natriumlicht)

wohl in allen Fällen genügen.

Berlin, II. chem. Institut der Universität.

---

428. St. von Laszczynski: Ueber die Löslichkeit einiger anorganischer Salze in organischen Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 6. August.)

Gegenüber den zahlreich vorhandenen Untersuchungen über die Löslichkeit anorganischer Salze in Wasser finden sich nur wenige Angaben über das entsprechende Verhalten derselben gegen Flüssigkeiten organischer Natur. Hauptsächlich sind es Alkohole der Fettreihe[1]), die in Bezug auf ihr Lösungsvermögen untersucht sind, hieran reihen sich einzelne mit Glycerin[2]), Aceton[3]) und Jodmethylen[4]) ausgeführte Bestimmungen. Allerdings stellt sich der weiteren Ausdehnung solcher Untersuchungen die Schwer- oder Unlöslichkeit zahlreicher Salze in organischen Flüssigkeiten hindernd in den Weg; dazu kommt noch, dass manche Salze mit dem anzuwendenden Lösungsmittel sich zersetzen.

Nach einer Reihe vorläufiger Versuche erschienen folgende organische Lösungsmittel als die geeignetsten: Aethyläther, Aethylacetat, Aceton, Amylalkohol, Benzol, Anilin, Pyridin. Einen mit dem Lösungsmittel und überschüssigem fein geriebenem Salz beschickten Halbliterkolben erhielt man längere Zeit in einem Wasserbad auf der gewünschten Temperatur; ein Rückflusskühler sorgte für constante Zusammensetzung der Flüssigkeit; eine heberartig wirkende Vorrichtung, die zugleich etwa aufgeschlemmte Salztheile zurückhielt, liess die

[1]) Dumas und Péligot, Ann. Chim. Phys. 58, 5; Simon, Journ. für prakt. Chem. 20, 371; Timofejew, Compt. rend. 112, 1223; Étard, Compt. rend. 114, 112; Lobry de Bruyn, Zeitschr. für phys. Chem. 10, 782.

[2]) Klever, Bull. soc. chim. 18, 372.

[3]) Krug und Mac Elwy, Chem. Centralbl. 1892, II, 157.

[4]) Retgers, Zeitschr. für anorg. Chem. 3, 252.

Proben unter Vermeidung jeglichen Verdampfungsverlustes entnehmen. Die in Verschlusskölbchen aufgefangenen Proben wurden gewogen und die in Lösung befindliche Salzmenge nach dem Abtreiben des Lösungsmittels theils durch directe Wägung, theils auf analytischem Wege ermittelt. Die angegebenen Zahlen sind stets gut stimmende Mittel von wenigstens zwei Einzelbestimmungen.

Versuchsreihen.

Es bedeutet: t die Temperatur in °C; S die von 100 Gewichtstheilen des Lösungsmittels bei der Versuchstemperatur aufgenommene Salzmenge.

Aethyläther.

	t	S		t	S
$CuCl_2 + 2aq$	16°	0.11	HgJ_2	0°	0.62
»	35	0.11	»	36	0.97
$HgCl_2$	0	6.35	$SnCl_2 + 2aq$	0	11.41
»	18	6.44	»	16	11.38
»	35.5	6.38	»	35.5	11.38

Mit Ausnahme des Quecksilberjodids zeigen die verwendeten Salze in Aether eine constante Löslichkeit. — Es wurden ferner Versuche angestellt über die Löslichkeit des wasserfreien sublimirten Eisenchlorids in Aethyläther. Dieselben lieferten keine übereinstimmenden Resultate, da der betreffende Körper unter bedeutender Wärmeentwicklung sich mit Aether zu halbflüssigen, gallertartigen Massen verbindet, die sich nicht immer im Ueberschuss des Aethers lösen. Die Zusammensetzung derselben war nicht constant; sie hielten selbst bei 100° hartnäckig Aether zurück und zersetzten sich nach längerer Zeit unter Bildung von Oxychlorid und kohligen Producten.

Aethylacetat.

	t	S		t	S		t	S
KCNS	0°	0.44	$HgCl_2$	0°	28.92	HgJ_2	— 2°	1.49
»	14	0.40	»	13	29.03	»	+ 17.5	1.56
»	79	0.20	»	35	30.71	»	21	1.64
$CoCl_2$	14	0.08	»	48	31.87	»	40	2.53
»	79	0.26	»	60	32.77	»	55	3.19
$SnCl_2 + 2aq$	— 2	31.20	»	83	35.98	»	76	4.31
»	+ 22	35.53						
»	82	73.44						

Während $CoCl_2$ in Aethylacetat etwas löslich ist, löst sich $CoCl_2 + 6aq$ darin nicht. — Bei der Lösung des Quecksilberjodids beobachtet man folgenden Vorgang: Zwischen — 2° und + 21° bleibt, wie obige Zahlen zeigen, die Löslichkeit des Salzes constant, und beim Abdampfen der Lösung erhält man im Rückstande dasselbe in der gelben Modification; von 23—76° steigt die Löslichkeit bedeutend und die heiss bereitete, auf 0° abgekühlte Lösung lässt die überschüssige Salzmenge fallen, jetzt jedoch in der rothen Modification.

In der abgegossenen Lösung verbleibt gelbes Salz. Es scheint demnach, dass in heisser Lösung beide Modificationen des Salzes neben einander bestehen oder aber die höhere Löslichkeit entspricht vollständig der rothen Modification, und beim Abkühlen bildet sich in der Lösung wieder die gelbe mit constanter Löslichkeit zurück.

Aceton.

	t	S		t	S
KJ	— 2.5°	3.08	$CuCl_2$	56°	1.40
»	+ 22	2.38	$CuCl_2 + 2aq$	0	8.86
»	56	1.21	»	13.5	8.92
KCNS	22	20.75	$HgCl_2$	0	98.35
»	58	20.40	»	10	110.95
LiCl	0	4.60	»	+ 18	126.80
»	12	4.40	HgJ_2	— 1	2.83
»	25	4.11	»	18	3.36
»	46	3.76	»	40	4.73
»	53	3.12	»	58	6.07
»	58	2.14	$AgNO_3$	14	0.35
$CoCl_2$	0	9.11	»	59	0.35
»	22.5	9.28	PbJ_2	59	0.02
$CoCl_2 + 2aq$	0	17.16	$Bi(NO_3)_3 + 5aq$	0	48.66
»	25	17.06	»	19	41.70

LiCl bildet mit Aceton eine Verbindung $LiCl + C_3H_6O$; dieselbe erstarrt in langen Nadeln, wenn man durch eine bei 58° gesättigte Lösung bei 50° einen trocknen Luftstrom leitet. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, hält bei 100° hartnäckig Aceton zurück, verliert dasselbe jedoch allmählich bei längerem Stehen über Schwefelsäure. — Eine analoge Verbindung mit Aceton bildet auch $CoCl_2$. Die Lösung von $CoCl_2$ in Aceton lässt sich ohne Abscheidung so lange eindampfen, bis auf ein Molekül $CoCl_2$ ein Molekül Aceton vorhanden ist; dann erstarrt alles zu einer blauen krystallinischen Masse, die ohne merkliche Gewichtsabnahme längere Zeit auf dem Wasserbade bei 100° erwärmt werden kann und die Componenten im angegebenen Verhältniss enthält. — $CuCl_2 + 2aq$ und $HgCl_2$ zersetzen sich in Acetonlösung beim Erwärmen, sie konnten daher nur bei Zimmertemperatur untersucht werden; ebenso verhielt sich $Bi(NO_3)_3 + 5aq$.

Amylalkohol.

	t	S
KCNS	13°	0.18
»	65	1.34
»	100	2.14
»	133.5	3.15
HgJ_2	13	0.66
»	71	3.66
»	100	5.30
»	133.5	9.57
PbJ_2	133.5	0.02

Benzol.

	t	S
$HgCl_2$	15°	0.54
»	41	0.62
»	55	0.85
»	84	1.80
HgJ_2	15	0.22
»	60	0.88
»	65	0.95
»	84	1.24

Anilin.			Pyridin.			Pyridin.		
	t	S		t	S		t	S
PbJ_2	13°	0.50	KCNS	0°	6.75	LiCl	15°	7.78
»	184	1.10	»	20	6.15	»	100	14.26
Pyridin.			»	58	4.97	AgJ	10	0.10
KJ	10	0.26	»	97	3.88	»	121	8.60
»	119	0.11	»	115	3.21			

Bleijodid krystallisirt aus gesättigter Lösung in heissem Anilin in langen, schwach gelben durchsichtigen Nadeln, die eine bisher unbekannte Modification des Bleijodids zu sein scheinen. Beim Erwärmen, auch beim Auswaschen mit Alkohol verlieren sie plötzlich ihre Durchsichtigkeit und die Farbe schlägt ohne sichtbare Aenderung der äusseren Form in ein Hochgelb um. Die Annahme eines Additionsproductes mit Anilin ist wohl ausgeschlossen, da die erkaltete Flüssigkeit nach Abscheidung der erwähnten Krystallnadeln ebenso wie die direct bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung beim Abdampfen lediglich die gewöhnlichen sechsseitigen Blättchen des Jodids liefert. — LiCl verbindet sich unter Erwärmung mit 2 Molekülen Pyridin; die Verbindung krystallisirt in langen, gut ausgebildeten Nadeln und verliert über Schwefelsäure allmählich alles Pyridin. Die heisse Lösung von Jodsilber, mit dem gleichen Lösungsmittel bereitet, scheidet beim Erkalten schöne weisse Krystalle aus; dieselben werden jedoch an der Luft gelb und es bleibt — ohne Aenderung der Krystallflächen — reines Jodsilber zurück.

Das vorstehend beigebrachte Material ist noch zu wenig umfassend, als dass es zu allgemeinen Schlüssen berechtigte; wohl scheint es, dass eine weitere Behandlung des Problems der Löslichkeit anorganischer Körper in organischen Lösungsmitteln neben chemischer Verbindung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel auch etwa auftretende Dimorphieen in erster Reihe zu berücksichtigen haben wird.

Berlin. II. chemisches Institut der Universität.

429. H. Biltz: Phenylhydrazone des Salicylaldehyds.

[In Gemeinschaft mit Hrn. stud. phil. Alb. Grimm ausgearbeitet.]

(Eingegangen am 4. August.)

Salicylaldehydphenylhydrazon scheidet sich nach der Roessingschen[1]) Methode beim Mischen der alkoholischen Lösungen von Salicylaldehyd und Phenylhydrazin in feinen Krystallen aus und wird nach mehrstündigem Stehen durch Absaugen in guter Ausbeute er-

[1]) Diese Berichte 17, 3003.

halten; es schmilzt bei 142°. Aus der Mutterlauge scheiden sich bei mehrtägigem Stehen, reichlich nach dem Verdünnen mit wenig Wasser, Portionen aus, deren Schmelzpunkt bei etwa 125—132° liegt. Wird zum Filtrat hiervon eine grössere Menge Wasser gesetzt, so scheiden sich in zwei bis drei Tagen geringe Mengen aus, die einen noch tiefer liegenden Schmelzpunkt, nämlich von 115—120°, besitzen. Da die Zusammensetzung die gleiche war wie beim Hydrazon vom Schmelzpunkt 142°, so wurde in ihnen eine Mischung desselben mit dem der Theorie nach zu erwartenden stereochemisch-isomeren Salicylaldehydphenylhydrazon[1]) vermuthet. Die Reindarstellung gelang erst nach zahlreichen Versuchen durch folgendes Verfahren.

Zu einer Lösung von 18 g Salicylaldehyd in etwa 200 ccm Ligroïn wurden 16 g Phenylhydrazin, die in 50 ccm Aether gelöst waren, gegossen. Nach anderthalb Stunden wurde das nach dieser Methode rein weiss zu erhaltende hochschmelzende Hydrazon abfiltrirt. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach geringem Einengen beim Stehen über Nacht etwa 3.5 g weisse Krystallmasse ab, die etwa bei 118 bis 120°, manchmal noch niedriger, schmolz. Sie wurde sehr fein zerrieben und mit 300 ccm möglichst niedrig siedendem Ligroïn andauernd geschüttelt und schnell filtrirt. Aus dem durch gelindes Erwärmen vorsichtig etwas eingeengten Filtrat schied sich dann 0.1 bis 0.2 g eines einheitlichen Körpers vom Schmp. 104—105° aus.

Dieses Isosalicylaldehydphenylhydrazon bildet trikline Nädelchen, die sich in Alkohol, Aether, Ligroïn schwerer als das bekannte Hydrazon lösen. Von verdünnter Natronlauge wird es aufgenommen und durch Säure unverändert wieder abgeschieden; eine physikalische Isomerie liegt also nicht vor. Es kann nicht aus Alkohol umkrystallisirt werden, da es sich beim Erwärmen mit Alkohol leicht verändert und sich mehr oder weniger leicht zu dem hochschmelzenden Hydrazon umlagert. Sein Stickstoffgehalt beträgt 13.23 pCt., berechnet 13.21 pCt. N. Eine Moleculargewichtsbestimmung wurde der grossen Labilität wegen nicht vorgenommen. Die beiden Salicylaldehydphenylhydrazone stellen das erste Paar stereochemisch isomerer Phenylhydrazone von Aldehyden dar; in ihrem Verhalten entsprechen sie vollkommen den von Hantzsch, Kraft[2]) und Overton[3]) gefundenen und untersuchten Phenylhydrazonen des Anisylphenylketons.

[1]) R. Wegscheider hatte etwa gleichzeitig beobachtet, dass das Protokatechualdehydphenylhydrazon beim Erhitzen mit alkoholischem Phenylhydrazon in einen niedriger schmelzenden Körper von der gleichen Zusammensetzung übergeht. Von seiner Absicht, diese Reaction bei anderen Oxyaldehyden durchzuführen (Monatshefte 14, 386), nahm er auf meine Bitte Abstand, wofür ihm auch an dieser Stelle bester Dank gesagt sei.

[2]) Diese Berichte 24, 3525. [3]) Diese Berichte 26, 21.

Polymeres Salicylaldehydphenylhydrazon.

Beim dreistündigen Erwärmen von Salicylaldehydphenylhydrazon mit dem Fünffachen der molecularen Menge Kali, das in 50 pCt. Alkohol von einer zweiprocentigen Lösung gelöst war, tritt Bildung eines polymeren Salicylaldehydphenylhydrazon ein. Das Reactionsproduct wird mit Salzsäure gefällt, filtrirt, die getrocknete Masse mit Alkohol vor Entfernung unveränderten Hydrazons ausgekocht, und der Rückstand aus Nitrobenzol krystallisirt. Die hierbei entstehenden monoklinen Krystalle schmelzen bei 265°. Sie sind ausserordentlich schwer verbrennbar, wie dies bei Hydrazonen schon anderseitig beobachtet ist.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{12}N_2O)_2$.

Procente:	C 73.58,	H 5.66,	N 13.21.
Gef.	» 72.93, 72.82, 74.36,	» 5.48, 5.57, 5.92,	» 13.39, 13.27.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Anilin als Lösungsmittel ergab die Werthe 406, 397, 384. Also hat sich der Körper aus zwei Molekülen Salicylaldehydphenylhydrazon (Moleculargrösse 212) gebildet.

Eine Reihe von Derivaten der Nitrosalicylaldehydphenylhydrazone ist dargestellt worden; über sie soll später berichtet werden; auch steht eine weitere Untersuchung des Polymeren noch aus.

Greifswald, Universitäts-Laboratorium.

---

430. W. Koenigs und J. Hoerlin: Ueber das Cinchotin oder Hydrocinchonin.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemisch. Laborat. der kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Vor Kurzem [1]) äusserte ich die Vermuthung, dass einige Verbindungen, welche nur in verhältnissmässig geringen Mengen aus dem Cinchonin gewonnen werden konnten, wie z. B. das Cincholoipon und das Dihydrocinchen ihre Entstehung einer Beimengung von Cinchotin oder Hydrocinchonin verdanken.

Die Liebenswürdigkeit zweier hervorragender Fachgenossen hat mich nunmehr in den Stand gesetzt, diese Vermuthung zu prüfen und durch weitere Versuche zu stützen, indem Hr. Dr. C. Forst im Laboratorium von Hrn. Prof. Koerner in Mailand reines Cinchotin darstellte, welches zu den folgenden Versuchen diente. Dasselbe stellte weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 268° dar und wurde in

[1]) Diese Berichte 27, 1504.

verdünnter kalter schwefelsaurer Lösung von Permanganat erst nach längerem Stehen angegriffen, während die Gegenwart von Cinchonin sich bekanntlich durch momentane Entfärbung zu erkennen giebt.

Durch successive Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor und mit alkoholischem Kali konnten wir das Cinchotin in dasselbe Dihydrocinchen überführen, welches ich aus den Mutterlaugen des Apocinchens isolirt habe.

Bei Oxydation des Cinchotins mit Chromsäure entsteht nach Versuchen von Hrn. Karl Bernhart ausser Cinchoninsäure, deren Bildung schon von Forst und Böhringer[1]) constatirt worden ist, in reichlicher Menge das Cincholoipon von Skraup. Hr. Prof. Skraup theilt mir freundlichst mit, dass er die Oxydation von reinem cinchotinfreiem Cinchonin in Angriff genommen habe, um zu prüfen, ob dabei ebenso wie aus dem früher von ihm verwandten käuflichen Cinchonin Cincholoipon entsteht.

Cinchotinchlorid, $C_{19}H_{23}ClN_2$.

1.3 Theile fein gepulvertes Phosphorpentachlorid wird mit trocknem Chloroform übergossen und dazu allmählich eine 1—2procentige Lösung von 1 Theil einfach-salzsaurem Cinchotin, welches bei 110° getrocknet war, in Chloroform hinzugegeben. Man erwärmt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis die anfangs ausgeschiedenen festen Theile vollständig ölig geworden sind, und bis eine Probe der in passender Weise abgeschiedenen Base sich klar in wenig Aether löst. Nach dem Erkalten und längerem Stehen verwandelt sich das Oel grösstentheils in eine weisse krystallinische Masse. Man giesst in den Kolben Eiswasser zur Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen, hebt die wässrige Lösung, welche das salzsaure Cinchotinchlorid enthält, ab, fällt mit Ammoniak, extrahirt die Base mit Aether und reinigt sie durch Ueberführung in das gut krystallisirte einfach bromwasserstoffsaure Salz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, während das entsprechende Salz der ursprünglichen Base leicht löslich ist.

Das Cinchotinchlorid krystallisirt sehr schön aus Aether, es schmilzt unscharf gegen 85—87°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Alkohol und Benzol wird es von Ligroïn und von Wasser aufgenommen. Die im Vacuum-Exsiccator getrocknete Base enthielt 11.51 pCt. Chlor (berechnet für $C_{19}H_{23}ClN_2$ 11.29 pCt.).

Dihydrocinchen, $C_{19}H_{22}N_2$.

Das Cinchotinchlorid wird mit dem gleichen Gewicht Kali und 4—5 Theilen abs. Alkohol — ca. 36 Stunden — unter Rückfluss gekocht, bis eine Probe der Base kaum mehr Halogen enthält. Das durch Abspaltung von Salzsäure entstandene Dihydrocinchen wird

[1]) Diese Berichte 15, 520.

durch das schwer lösliche krystallisirte saure Tartrat gereinigt. Die aus letzterem in Freiheit gesetzte Base wird durch Umkrystallisiren aus Aether und aus 50 procentigem Methylalkohol in schönen weissen Blättchen erhalten, die bei 145° schmelzen. Die bei 110° getrocknete Base wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2$.

Procente: C 82.01, H 7.91.

Gef. » » 81.66, » 8.36.

Das aus Alkohol krystallisirte schwer lösliche Pikrat schmolz bei 195°. Da die Base sich ferner durch Erhitzen mit wässriger Phosphorsäure-Lösung auf 170—180° in Cincholoipon und Lepidin spalten lässt, so kann die Identität derselben mit dem neulich von mir beschriebenen Dihydrocinchen aus käuflichem Cinchonin wohl als sicher festgestellt gelten.

Oxydation des Cinchotins.

Hr. Bernhart oxydirte 10 g reines Cinchotin in derselben Weise mit schwefelsaurer Chromsäurelösung, wie es früher[1]) für das Cinchonin und Cinchen angegeben wurde. Das Oxydationsproduct wurde mit überschüssigem Barytwasser gekocht und darauf mit Kohlensäure behandelt, das Filtrat mit Kupfervitriol erwärmt, vom ausgeschiedenen cinchoninsauren Kupfer und Baryumsulfat filtrirt, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, die Schwefelsäure durch Baryt und der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure gefällt. Das Filtrat zur Trockne verdampft und dann mit wenig absolutem Alkohol kalt ausgezogen, hinterliess etwa 2.3 g noch nicht völlig reines Cincholoipon. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol wurde dasselbe als farblose, kaum mehr aschehaltige, krystallinische Masse erhalten, welche bei 236° unter Zersetzung schmolz. Das gut krystallisirte salzsaure Salz zeigte den Schmelzpunkt 198—200°, das Golddoppelsalz, schöne gelbe Nadeln, schmolz unter Zersetzung bei 203° und enthielt nach dem Trocknen bei 100° 38.41 pCt. Gold (berechnet für $C_9H_{17}NO_2$, $HAuCl_3$ 38.51 pCt.).

Die alkoholische Mutterlauge des Cincholoipons enthielt ziemlich viel Baryum, indessen gelang es bisher nicht, die darin enthaltene Säure in krystallisirtem Zustand zu isoliren. Das aus der baryumhaltigen alkoholischen Mutterlauge durch Fällen mit Schwefelsäure und Behandlung mit Bleicarbonat dargestellte Bleisalz war bis auf wenige schmutzige Flocken in kaltem absoluten Alkohol leicht löslich. Es schien sich demnach keine Cincholoiponsäure gebildet zu haben, welche nach Skraup ein in Alkohol schwer lösliches Bleisalz bildet.

[1]) Koenigs, diese Berichte 12, 97. Comstock und Koenigs, diese Berichte 17, 1991.

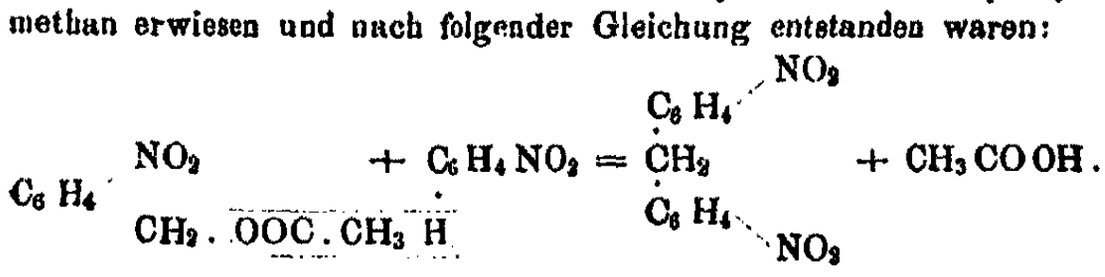
491. L. Gattermann und H. Rüdt: Ueber die Condensation aromatischer Alkohole mit Nitrokohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 11. August.)

Wie V. Meyer und Wurster gezeigt haben, condensiren sich primäre aromatische Alkohole und Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Schwefelsäure unter Austritt von Wasser zu Derivaten des Diphenylmethans. Auch Nitroderivate der Alkohole reagiren in analoger Weise unter Bildung von Nitroderivaten des Diphenylmethans. Wie nun der Eine von uns bei Gelegenheit der Constitutionsaufklärung des bei der elektrolytischen Reduction des *p*-Nitrotoluols erhaltenen Körpers gefunden hat, lassen sich aromatische Nitroalkohole auch mit Nitrokohlenwasserstoffen in der gleichen Weise condensiren, wobei Nitroderivate des Diphenylmethans erhalten werden, welche nicht nur wie vorher in einem der beiden Benzolkerne, sondern in beiden eine Nitrogruppe enthalten. Im Nachfolgenden sollen eine Anzahl derartiger Condensationen, welche meistens sehr glatt verlaufen, beschrieben werden.

p-Nitrobenzylalkohol und Nitrobenzol.
(*m*-*p*-Dinitrodiphenylmethan).

8 g *p*-Nitrobenzylalkohol oder zweckmässiger die gleiche Gewichtsmenge des leichter zugänglichen *p*-Nitrobenzylacetates, sowie 24 g Nitrobenzol wurden in 160 ccm conc. Schwefelsäure gelöst und darauf 1½ Stunden im Oelbade auf 130—140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in das 3—4 fache Volumen Wasser gegossen, wobei sich ein Niederschlag abscheidet, welcher abfiltrirt, auf Thon abgepresst, mit wenig kaltem Alkohol verrieben, nochmals abfiltrirt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es wurden so lange seidenglänzende, farblose Nadeln erhalten, welche bei 103—104° schmelzen und sich bei der Analyse als Dinitrodiphenylmethan erwiesen und nach folgender Gleichung entstanden waren:



Analyse: Ber. Procente: C 60.46, H 3.87, N 10.85.
Gef. » » 60.16, » 3.58, » 11.76.

Eine Molecalargewichtsbestimmung nach Raoult, welche in Benzollösung ausgeführt wurde, ergab als Mittel von 3 Versuchen den Werth 268 anstatt des theoretischen 258.

Was die Constitution des Körpers anbetrifft, so wird im Nachfolgenden noch gezeigt werden, dass bei der Reaction das zu der

Nitrogruppe des Nitrobenzols in der Meta-Stellung befindliche Wasserstoffatom mit dem Essigsäurerest ausgetreten ist, sodass die Substanz als *m-p*-Dinitrodiphenylmethan anzusprechen ist.

m-p-Diamidodiphenylmethan.

Reducirt man den Nitrokörper mit der theoretischen Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, so erhält man nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Soda das freie Diamidodipbenylmethan, welches aus verdünntem Alkohol in Form glänzender Blättchen, die sich jedoch an der Luft leicht etwas braun färben und bei 89—90° schmelzen, krystallisirt.

Analyse: Ber. für $CH_2(C_6H_4NH_2)_2$.

Procente: N 14.14.

Gef. » » 14.09.

m-p-Dinitrobenzophenon.

Eine Lösung von 4 g Dinitrodiphenylmethan in Eisessig wurde mit 8 g Chromsäureanhydrid, welches ebenfalls in Eisessig gelöst war, versetzt und die Mischung 4—5 Stunden lang am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Giesst man die Flüssigkeit nach dieser Zeit in ihr mehrfaches Volumen Wasser, so scheidet sich nach längerem Stehen ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher aus Eisessig in Form derber, schwach gelb gefärbter Nadeln vom Schmp. 175° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $CO(C_6H_4NO_2)_2$.

Procente: C 57.35, H 2.94, N 10.43.

Gef. » » 57.53, » 3.01, » 10.48.

m-p-Diamidobenzophenon.

Dasselbe wurde in bekannter Weise durch Reduction des entsprechenden Nitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten, wobei längeres Erwärmen erforderlich ist.

Das freie Diamidobenzophenon ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt erst beim theilweisen Verdunsten des Lösungsmittels in Form derber gelber Prismen aus. Dieselben scheinen Krystallwasser oder Krystallalkohol zu enthalten, indem sie ohne vorherige Trocknung bei 104°, nach dem Trocknen auf dem Wasserbade jedoch bei 121—122° schmelzen. Die Analyse einer zuvor zum Schmelzen erhitzten Substanzmenge ergab:

Analyse: Ber. für $CO(C_6H_4NH_2)_2$.

Procente: C 73.58, H 5.66.

Gef. » » 73.58, » 6.07.

Das Diacetylderivat krystallisirt aus Alkohol in Form weisser Nädelchen vom Schmp. 218°.

Analyse: Ber. für $CO(C_6H_4NHCOCH_3)_2$.

Procente: N 9.45.

Gef. » » 9.56.

m-p-Dioxybenzophenon.

Lässt man zu einer verdünnten schwefelsauren Lösung des Diamidobenzophenons bei Siedehitze eine wässrige Lösung der theoretisch berechneten Menge Natriumnitrit tropfenweise hinzufliessen, so findet Diazotirung und unter Abspaltung von Stickstoff Ersatz des Diazorestes durch Hydroxyl statt. Das beim Abkühlen sich krystallinisch abscheidende Dioxybenzophenon krystallisirt aus Wasser in Form farbloser Nadeln, welche bei 200° schmelzen.

Analyse: Ber. für $CO(C_6H_4OH)_2$.
Procente: C 72.89, H 4.67.
Gef. » » 72.64, » 5.09.

Constitution der beschriebenen Körper.

Bezüglich der Constitution der beschriebenen Körper liegen drei Möglichkeiten vor, indem entweder Körper der *p-o*- oder der *p-m*- oder der *p-p*-Reihe vorliegen könnten. Nun sind aber bereits die der *p-o*- und *p-p*-Reihe zugehörenden Dinitrobenzophenone, Diamidobenzophenone, Diacetyldiamidobenzophenone, sowie Dioxybenzophenone bekannt.

Da die von uns beschriebenen Körper mit keiner der beiden Reihen übereinstimmen, so folgt, dass dieselben der *p-m*-Reihe angehören, dass demnach dem Ausgangskörper die folgende Constitution zukommt:

$$(p)\ O_2N\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2\ (m).$$

Dieses Resultat ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass bei der Einführung negativer Gruppen in das Nitrobenzol z. B. bei der Nitrirung, Sulfurirung, Bromirung u. s. w. stets Derivate der Metareihe erhalten werden. Da auch die Nitrobenzylgruppe negativen Charakter besitzt, so ordnet sich unsere Condensation ebenfalls dieser Gesetzmässigkeit unter.

m-Nitrobenzylalkohol und Nitrobenzol.
(*m-m*-Dinitrodiphenylmethan).

Die Condensation wurde in diesem Falle genau wie oben beim *p*-Nitrobenzylalkohol beschrieben ausgeführt und wir erhielten hierbei ein isomeres Dinitrodiphenylmethan, welches nicht das grosse Krystallisationsvermögen wie die zuerst beschriebene Verbindung besitzt und aus schwach verdünntem Alkohol in Form kleiner unansehnlicher Blättchen vom Schmp. 172° krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 10.85.
Gef. » » 10.88.

Unterwirft man dasselbe in Eisessiglösung einer Oxydation mit Chromsäureanhydrid, so erhält man ein in dicken Tafeln krystallisirendes Dinitrobenzophenon vom Schmp. 151°. Bei der Reduction mit Zinnchlorür entsteht daraus ein Diamidobenzophenon, welches goldglänzende Nadeln vom Schmp. 173—174° bildet. Durch Diazotiren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoverbindung bildet sich ein Dioxybenzophenon, welches bei 163—164° schmilzt. Sowohl die äusseren Eigenschaften wie die Schmelzpunkte dieser 3 Benzophenonderivate stimmen genau überein mit den entsprechenden Städelschen Körpern, welche in letzter Linie aus dem durch Nitriren von Benzophenon erhaltenen sogen. β-Dinitrobenzophenon erhalten sind, sodass beide Körperreihen unzweifelhaft als identisch anzusehen sind. Unter der jedenfalls sehr berechtigten Annahme, dass die Condensation des *m*-Nitrobenzylalkohols mit Nitrobenzol analog wie in der *p*-Reihe zu einem *m*-Derivat des letzteren führt, müssen wir die beschriebenen Körper als symmetrische *m*-*m*-Derivate des Diphenylmethans resp. Benzophenons auffassen.

p-Nitrobenzylacetat und *o*-Nitrotoluol.

Die bei dieser Condensation angewandten Mengenverhältnisse der Reactive waren die gleichen wie oben; die Dauer der Erhitzung betrug jedoch nur $^3/_4$ Stunden. Das hierbei erhaltene Dinitrophenyltolylmethan krystallisirt aus Alkohol in Form langer, silberweisser Nadeln, welche bei 143° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3<\begin{matrix}CH_3\\NO_2\\CH_2\end{matrix}C_6H_4.NO_2$.

Procente: N 10.29,

Gef. » » 10.67.

Die Constitution dieses Körpers dürfte nach dem oben Ausgeführten die folgende sein:

$$(p)\,O_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_3<\begin{matrix}NO_2\,(m)\\CH_3\,(p)\end{matrix}.$$

m-Nitrobenzylalkohol und *o*-Nitrotoluol.

In diesem Falle wurde das Reactionsgemisch wie bei der zuerst beschriebenen Condensation $1^1/_2$ Stunden auf 140° erhitzt. Der hierbei erhaltene Körper krystallisirt aus Alkohol in Form perlmutterglänzender Blättchen vom Schmp. 139—140°. Die mit der Substanz ausgeführte Stickstoffbestimmung misslang die ersten Male, da beim Erhitzen des mit Kupferoxyd gemischten Körpers eine explosionsartige Verpuffung eintrat, wobei die Kalilauge aus dem Absorptionsapparat herausgeschleudert wurde. Erst bei Anwendung eines Verbrennungs-

rohres von 110 cm Länge, in welchem die Substanz mit sehr viel feinem Kupferoxyd vermischt wurde, gelang es, eine normale Analyse auszuführen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.29,
Gef. » » 10.67.

Die Constitution des Körpers dürfte die folgende sein:

$$C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2\ (m) \\ CH_3\ (p) \end{matrix} .$$

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

432. Julius Tafel: Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Alkohol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

In einer Mittheilung über das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Säuren[1]) habe ich die Beobachtung erwähnt, dass das Superoxyd durch Alkohol eine Veränderung erleidet. Die nähere Untersuchung zeigt, dass beim Uebergiessen mit Alkohol etwa die Hälfte der Substanz in Lösung geht. Diese Lösung reagirt stark alkalisch, reducirt aber nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure nur ganz geringe Mengen Permanganatlösung[2]), enthält also nur Spuren »wirksamen« Sauerstoffs. An dem in Alkohol unlöslichen Theil der Substanz fällt zunächst eine allerdings geringfügige Farbenänderung auf, indem die schwach gelbliche Färbung des technischen Superoxyds durch den Alkohol in reines Weiss verwandelt wird. Die Masse bildet dann ein sandiges, leicht filtrirbares Pulver, welches sich in seinen Eigenschaften vom ursprünglichen Körper aufs Prägnanteste unterscheidet. Es löst sich zwar wie dieser in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, aber die damit verbundene Wärmeentwicklung ist unverkennbar geringer, als beim Natriumsuperoxyd selbst. Viel frappanter noch ist der Unterschied beider Substanzen in ihrem Verhalten beim Erwärmen.

[1]) Diese Berichte 27, 820.

[2]) Bei einigem Stehen wirkt selbstverständlich auch der Alkohol reducirend, da aber das Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich wirkt, so lässt es sich trotzdem in verdünnt alkoholischer Lösung völlig genau mit Permanganat titriren.

Während das Superoxyd bis zu hohen Temperaturen unverändert bleibt und erst beim Glühen Sauerstoff[1]) abgiebt, verliert die neue Substanz schon bei ganz gelindem Erwärmen reichliche Mengen desselben. Wird der Körper im einerseits offenen Rohr rasch erhitzt, so wird der Sauerstoff explosionsartig und unter Feuererscheinung frei. Wird dagegen die Substanz nur an einer Stelle schwach erwärmt, etwa durch Berühren mit einem warmen Glasstabe, so kommt dort sofort das Pulver in lebhafte Bewegung, indem der entweichende Sauerstoff die feste Substanz emporwirbelt, sie erwärmt sich dabei heftig und zeitweise beobachtet man kleine Feuererscheinungen. Gleichzeitig färbt sich die Masse orangegelb, aber diese Färbung verschwindet wieder, sobald die Reaction an der betreffenden Stelle beendet und in die Nachbarschaft gewandert ist. Die gesammte Erscheinung pflanzt sich in kurzer Zeit durch die ganze Masse fort, während Ströme von Sauerstoff entweichen. Bei dieser Anordnung des Versuchs geht mit dem Sauerstoff kein oder nur wenig Wasser weg. Erst bei stärkerem Erhitzen schmilzt die rückständige Masse unter Abgabe verhältnissmässig geringer Mengen Wasser. Was zurückbleibt ist in der Hauptsache Natriumhydroxyd.

Uebrigens verliert der neue Körper auch bei gewöhnlicher Temperatur, ja sogar schon bei 0° langsam Sauerstoff und eigenthümlicher Weise nimmt auch hierbei das anfangs völlig weisse Präparat im Verlauf von 1—2 Tagen eine schwach gelbliche Färbung an. Da der Körper ausserdem an der Luft Wasser anzieht, ferner beim Ueberleiten trockener Kohlensäure sich unter lebhafter Erwärmung in Natriumcarbonat, Wasser und Sauerstoff umsetzt, also auch gegen die atmosphärische Kohlensäure empfindlich ist, müssen alle Operationen der Darstellung und Reinigung nicht nur bei möglichst niederer Temperatur, sondern auch möglichst rasch ausgeführt werden. Ich habe für jede Analysenserie die Substanz frisch bereitet, mit viel kaltem absolutem Alkohol, dann mit viel Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Es war nun bei den eben beschriebenen Eigenschaften der Substanz vorauszusehen, dass längere Zeit getrocknete Proben nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung zeigen werden, weil ja Sauerstoff verloren gegangen. Durch die Analyse solcher längere Zeit getrockneter, also sicher von anhängendem Aether und Alkohol befreiter Substanz konnte aber zunächst nachgewiesen werden, dass bei der Behandlung mit

[1]) Geringe Mengen Sauerstoff giebt unter Umständen das Natriumsuperoxyd schon bei gelindem Erwärmen ab, ich vermuthe, dass dieselben einem Hydrate entstammen, das durch Wasseranziehung aus der Atmosphäre gebildet worden ist.

Alkohol kein organisches Radical in den Körper übergegangen, ferner dass die Substanz ausser Natriumhydroxyd und wirksamem Sauerstoff nur noch geringe und je nach Art der Bereitung und des Trocknens stark wechselnde Mengen von Wasser und Natriumcarbonat enthält. Die Analyse nur kurze Zeit getrockneter Präparate ergab dann zweifellos, dass dem ursprünglichen Einwirkungsproduct von Alkohol auf Natriumsuperoxyd in der Hauptsache die einfache Zusammensetzung $HNaO_2$ zukommt.

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:

$$Na_2O_2 + C_2H_5OH = C_2H_5 . ONa + HNaO_2.$$

In dem neuen Körper liegt offenbar jenes Hydrat in reinem Zustande vor, dessen Existenz in den Einwirkungsproducten alkoholischer Mineralsäuren auf Natriumsuperoxyd ich früher[1]) auf Grund meiner Analysen angenommen habe. Den damals angestellten Betrachtungen über die Constition des Hydrates sei noch hinzugefügt, dass auch eine multiple Formel für den Körper möglich ist. Nach der von Em. Schoene[2]) für seine Hydrate des Natriumsuperoxyds gebrauchten Formulirungsweise, würde ihm wohl eine Formel Na_2O_2, H_2O_2 zuzuschreiben sein. Es wäre demnach ein directes Derivat des Natriumsuperoxyds. Aber abgesehen davon, dass ich nicht ohne zwingenden Grund eine verdoppelte Formel annehmen möchte, wenn die einfache zur Erklärung der Thatsachen ausreicht, scheint mir die glatte Bildung des Körpers aus Natriumsuperoxyd und Alkohol nur schwer mit der Formel Na_2O_2, H_2O_2 in Einklang zu bringen zu sein. Dieser Vorgang besteht einerseits in der Bildung des Derivates eines niederen Oxydes, des Natriumoxyds (Natriumalkoholat), also einer Reduction und es ist eine naheliegende, durch zahlreiche Analogieen gestützte Annahme, dass die nothwendige andere Seite des Processes, die Oxydation, in der Bildung des entsprechenden höheren Oxydes bestehe. Wurde schon einmal angenommen, dass die Reduction des Superoxyds zu Oxyd auf Kosten eines dritten Stoffes geschehe, so wäre doch sehr zu verwundern, dass dabei Wasser und nicht der reichlich vorhandene Alkohol angegriffen werden sollte.

Diese Gründe veranlassen mich, die Formel Na_2O_2, H_2O zunächst nicht weiter in Betracht zu ziehen, sondern den neuen Körper als einfaches Analogon des Natriumhydroxyds, als Hydrat eines Natriumtrioxyds aufzufassen. Ich schlage für dasselbe die Benennung Natrylhydroxyd vor. Es bleibt dabei zunächst noch unent-

[1]) Diese Berichte 27, 818.
[2]) Ann. d. Chem. 193, 241.

schieden, ob der Körper in der That ein Derivat dreiwerthigen Natriums von der Formel

$$O : Na . OH$$

oder aber ein Natroxylhydroxyd

$$Na . O . O . H$$

sei [1]).

Nach der letzteren Auffassung formulirt sich die Bildung des Natrylhydroxyds folgendermaassen:

$$Na . O . O . Na + C_2 H_5 OH = Na . O . C_2 H_5 + Na . O . O . H$$

Wird dagegen im Natrylhydroxyd dreiwerthiges Natrium angenommen, so muss solches auch im Natriumsuperoxyd vorhanden sein und dieses erscheint dann als ein gemischtes Oxyd ein- und dreiwerthigen Natriums der Form

$$O : Na . O . Na.$$

Durch Alkohol oder durch Salzsäure[2]) wird es gespalten in Derivate zweier Oxyde:

$$O : Na . O . Na + C_2 H_5 OH = O : Na . OH + C_2 H_5 . O . Na$$
$$O : Na . O . Na + HCl = O : Na . OH + NaCl.$$

Die Annahme, dass beim Erhitzen des metallischen Natriums im Luftstrom ein gemischtes Oxyd entstehe, scheint mir durchaus nichts Gezwungenes zu haben, da ja ein solches Verhalten bei anderen Metallen, z. B. Mangan, längst bekannt ist.

Das Natrylhydroxyd löst sich in eiskaltem Wasser ohne Gasentwicklung, aber schon bei wenig höherer Temperatur tritt langsame Entwicklung von Sauerstoff ein. Wird bei der Darstellung des Körpers ein mässig verdünnter Alkohol verwendet, so wird ein weit wasserreicheres Product erhalten, aber ich habe dabei bisher eine ziemlich erhebliche Sauerstoffentwicklung nicht vermeiden können und es ergab sich daher in dem Producte das Verhältnis zwischen Natriumoxyd und wirksamem Sauerstoff kleiner, als es dem Hydrat $HNaO_2$, jedoch grösser als es dem Superoxyd Na_2O_2 entspricht. (Vergl. Analyse VII.)

Wird die nicht zu verdünnte wässrige Lösung des Natrylhydroxyds mit Alkohol versetzt, so wird die Gasentwicklung etwas stärker und bei richtig gewählter Concentration scheiden sich nach einigen Stunden farblose Krystalle ab, welche allem Anscheine nach identisch mit dem zuerst von Vernon Harcourt dargestellten Hydrat Na_2O_2, $8H_2O$ sind.

[1]) Ob zwischen solchen Formeln überhaupt eine definitive Entscheidung möglich sei, möchte ich nicht von vornherein bejahen. Scheint doch heutzutage nicht einmal sicher, ob ihre Verschiedenheit thatsächlich einer wesentlichen stofflichen Verschiedenheit entspricht.

[2]) Diese Berichte 27, 818.

Von alkoholischer Salzsäure wird das Natrylhydroxyd auch bei niederer Temperatur allmählich in Chlornatrium verwandelt. Ein bei — 5° Lufttemperatur ausgeführter Versuch ergab ein Product, das ziemlich genau 1 Molekül Chlornatrium auf 1 Molekül Natrylhydroxyd enthielt. Ein zweiter Versuch bei Sommertemperatur lieferte ein weit sauerstoffärmeres Product. Der bei diesen Zersetzungen aus dem Molekül ausscheidende »wirksame« Sauerstoff entweicht nur zum kleinen Theil gasförmig und findet sich zum grösseren Theil in der alkoholischen Lösung, wohl als Wasserstoffsuperoxyd, vor. Die Zersetzung geht also der Hauptsache nach in folgender Weise vor sich:

$$HNaO_2 + HCl = NaCl + H_2O_2.$$

Kalte alkoholische Essigsäure löst das Natrylhydroxyd auf und durch Aether wird eine krystallisirte Salzmasse erhalten. Die Analyse ergab eine nahezu auf die Formel

$$NaC_2H_3O_2, NaOC_2H_3O_2, H_2O$$

stimmende Zusammensetzung. Auch hier ist in der Flüssigkeit fortwährend Gasentwicklung zu bemerken.

Die Frage, ob diese sowie die früher[1]) aus Natriumsuperoxyd und alkoholischen Säuren direct gewonnenen Producte in der That einheitliche Verbindungen sind, ob also, mit anderen Worten, die Zersetzung des Natrylhydroxyds durch alkoholische Säuren bei der Bildung bestimmter Doppelverbindungen desselben (oder seines Acetats) mit den Zersetzungsproducten stehen bleibt, diese Frage kann bei der grossen Zersetzlichkeit der Substanzen nur durch eine grössere Serie von Analysen entschieden werden. Aber gerade diese Zersetzlichkeit macht solche Arbeiten bei hoher Lufttemperatur überaus lästig und unsicher, so dass ich die Versuche bald aufgegeben habe, um sie in kälterer Jahreszeit wieder aufzunehmen. Ich verzichte daher heute auch auf eine nähere Angabe der bisherigen diesbezüglichen Analysenresultate.

Eine ätherische Lösung von Benzoylchlorid wirkt auf das Natrylhydroxyd bei 0° sehr langsam, bei gewöhnlicher Temperatur etwas rascher unter stetiger Sauerstoffentwicklung ein und es entstehen dabei neben Chlornatrium reichliche Mengen Benzoylsuperoxyd vom Schmelzpunkt 105°.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass das Natrylhydroxyd, $NaHO_2$, in seinen Eigenschaften, insbesondere in seinem Verhalten beim Erwärmen grosse Aehnlichkeit mit einem von Em. Schoene aus einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxyd und überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd durch Abdunsten gewonnenen Körper der Zusammensetzung NaH_2O_3 ($Na_2H_4O_6$, nach Schoene)[2]) zeigt. Doch

[1]) Diese Berichte 27, 818. [2]) Ann. d. Chem. 193, 259, 264.

scheint der letztere etwas beständiger zu sein als der erstere. Ueber die Beziehungen beider Stoffe zu einander vermag ich auf Grund meiner bisherigen Versuche nichts auszusagen.

Experimentelles.

Darstellung und Analysen des Natrylhydroxyds.

Zu jeder im Folgenden beschriebenen Analysenserie wurde die Substanz frisch bereitet und zwar in folgender Weise.

12 g käufliches Natriumsuperoxyd wurden mit 200 ccm stark gekühltem absolutem Alkohol in einem verschlossenen Kolben geschüttelt. Dabei geht ein Theil in Lösung, ein anderer Theil vertheilt sich als weisse, sandige Masse in der Flüssigkeit und setzt sich bei einigem Stehen als weisser Schlamm ab. Ein letzter kleiner Theil endlich, aus compacteren Stückchen bestehend, bleibt unverändert. Dieser Theil kann leicht entfernt werden, wenn man die ganze Flüssigkeit unter Umrühren mit einem Glasstabe durch ein grobmaschiges Colirtuch laufen lässt. Sehr häufig entzündete sich die auf dem Colirtuch zurückbleibende Masse nach einiger Zeit von selbst. Man thut daher gut, das ganze Tuch, sobald die Flüssigkeit durchgegangen ist, in Wasser zu werfen. Die colirte Aufschlemmung wurde noch einige Zeit unter guter Kühlung kräftig geschüttelt und dann in einem möglichst kühlen Raum auf ein Saugfilter filtrirt, mit viel gekühltem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen. Nun wurde die Masse rasch in eine Reibschale gebracht, welche in einem vorher gekühlten, mit Schwefelsäure und Natronkalk beschickten Exsiccator stand, vorsichtig mit dem ebenfalls kalten Pistill zerrieben und der Exsiccator evacuirt. Während des Evacuirens und beim Oeffnen des Exsiccators wurde ein langes, mit Chlorcalcium und Natronkalk beschicktes Rohr vorgelegt. Der Exsiccator wurde im Eisschrank aufbewahrt und erst kurz vor dem Oeffnen auf Zimmertemperatur gebracht. Das Zerreiben der Substanz wurde bei den scharf zu trocknenden Proben mehrmals wiederholt, bei den andern aber nicht, weil ich glaube, dass die Sauerstoffabgabe durch die Reibungswärme ziemlich erheblich gesteigert wird.

Die Substanzen für die Analysenserien I bis IV wurden 24 bis 12 Stunden, für V nur 6 Stunden, für VI nur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde getrocknet.

Es wurden bestimmt:

1. Das Natriumoxyd.

a) Durch Bestimmung des Natriums als Sulfat.

b) Durch Titration der wässrigen Lösung mit $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure.

2. Der wirksame Sauerstoff.

a) Durch Erhitzen der Substanz im abgeschlossenen Luftvolumen und Messen der Volumzunahme. Die nähere Ausführung habe ich früher beschrieben [1]). Im vorliegenden Falle wurde die Substanz (ca. 0.1 g) statt im Kölbchen in einem 15 cm langen und ca. 4 mm weiten Rohr aus schwer schmelzbarem Glase erhitzt, und zwar anfangs sehr gelinde, weil sonst leicht ein Theil der Substanz in die das Erhitzungsgefäss mit dem Messgefäss verbindende Röhre geschleudert wird. Erst wenn die Hauptreaction vollendet war, wurde noch zum Schmelzen erhitzt.

b) Durch Lösen der Substanz in einem Gemenge von Eis und Wasser, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Titration mit Kaliumpermanganat.

3. Die Kohlensäure.

a) Durch längeres Kochen mit viel reinem Wasser und Fällen mit Chlorbaryum als Barytsalz.

c) Durch Schmelzen der Substanz mit Kaliumbichromat, vgl. 4 c.

4. Das Wasser.

a) Durch Erhitzen der Substanz im Kohlensäurestrom und Auffangen des entweichenden Wassers im gewogenen Chlorcalciumrohr. Dabei bleibt nur Natriumcarbonat zurück.

b) Aus der Differenz.

c) In einem Falle (IV) wurde die Substanz im Metallschiffchen, das in ein vorn mit glühendem Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr geschoben wurde, im Luftstrom gelinde erhitzt, bis die Sauerstoffentwicklung vorüber war, dann wurde das Schiffchen mit trocknem Kaliumbichromat gefüllt und wieder im Luftstrom zum Schmelzen der Salzmasse erhitzt. Die entweichenden Gase wurden beide Male durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr und einen Kaliapparat geleitet. Der letztere zeigte nur eine geringe Gewichtszunahme, entsprechend 1.6 pCt. Kohlensäure, während die Kohlensäurebestimmung auf nassem Wege in derselben Substanz 1.5 pCt. ergeben hatte. Es ist dies ein sicherer Beweis dafür, dass in der analysirten Substanz organische Reste nicht enthalten waren.

Bei den Serien I bis IV wurde für jede Bestimmung die Substanz besonders, allerdings alle Proben rasch hinter einander, abgewogen und im gekühlten Raume aufbewahrt. Bei Serie V dagegen wurde eine genau gewogene Quantität (ca. 2 g) in 250 ccm Eiswasser gelöst und die zu analysirenden Mengen aus dieser Lösung abpipettirt. Die Sauerstoffbestimmungen wurden möglichst unmittelbar nach dem Abwägen vorgenommen.

[1]) Diese Berichte **27**, 822.

Substanz VI endlich wurde nicht genau gewogen, sondern nur zu ungefähr 2 g in 250 ccm Eisessig gelöst und der Gehalt dieser Lösung an Natriumoxyd, wirksamem Sauerstoff und Kohlensäure bestimmt.

Resultate.

	I.		Mittel	II.		Mittel	
Na_2O nach 1a	57.5	—	57.5	—	—	—	pCt.
» » 1b	57.5	57.4		54.1	54.2	54.2	»
Wirksamer O nach 2a	22.5	22.6	22.6	23.9	—	23.6	»
» » » 2b	—	—	—	23.4	23.4		
CO_2 nach 3a	1.9	—	1.9	2.1	2.3	2.2	»
H_2O » 4a	—	—	—	20.0	—	20.0	»
» » 4b	—	—	18.0	—	—	—	»
			100.0			100.0	pCt.

	III.		Mittel	IV.		Mittel	
Na_2O nach 1a	—	—	—	53.1	—	53.0	pCt.
» » 1b	58.1	58.1	58.1	52.9	53.0		
Wirksamer O nach 2a	23.0	23.0	23.1	25.3	25.1	25.1	»
» » » 2b	23.2	23.3		25.0	25.1		
CO_2 nach 3a	0.6	—	0.6	1.5	—	1.5	»
» » 3b	—	—	—	1.6	—		
H_2O » 4a	18.5	—	18.5	—	—	—	»
» » 4c	—	—	—	21.1[1])	—	21.1	»
			100.3			100.7	pCt.

	V.	VI.
Na_2O nach 1b	53.7 pCt.	1.0896 g.
Wirksamer O nach 2b	26.8 »	0.5530 »
CO_2 nach 3a	0.1 »	0.0017 »
H_2O » 4b	19.4 »	—
	100.0 pCt.	

Aus diesen Resultaten habe ich die Zusammensetzung der verschiedenen Proben berechnet unter der Annahme, dass die Kohlensäure als Natriumcarbonat, der wirksame Sauerstoff als Natrylhydroxyd und endlich noch weiter vorhandenes Natron als Natriumhydroxyd vorhanden seien. Es wurden daher aus der gefundenen Sauerstoffmenge der Gehalt an Natrylhydroxyd, dann der auf letzteres fallende Antheil am ganzen Natrongehalt berechnet; ebenso aus der gefundenen Kohlensäuremenge der Gehalt an Carbonat und der auf letzteres fallende Antheil am Natrongehalt. Was nach Abzug dieser beiden Antheile vom gesammten Natrongehalt noch übrig blieb, wurde auf Natriumhydroxyd umgerechnet und endlich wurden von dem ge-

[1]) In Folge eines Versehens jedenfalls etwas zu hoch.

fundenen Wassergehalt die auf das so berechnete Natrylhydroxyd und Natriumhydroxyd treffenden Mengen abgezogen und nur der Rest als Wassergehalt bezeichnet. Die Resultate dieser Rechnung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	I.	II.	III.	VI.	V.
NaO_2H	79.1	82.6	80.9	87.8	93.8
Na_2CO_3	4.6	5.3	1.4	3.7	0.3
$NaOH$	14.2	6.9	16.1	3.0	2.1
H_2O	2.2	5.2	1.9	6.3	3.9
	100.1	100.0	100.3	100.8	100.1

Für die Substanz VI. wurden in ähnlicher Weise die auf 100 Th. NaO_2H treffenden Mengen $NaOH$ und Na_2CO_3 berechnet. Es ergiebt sich:

$$NaO_2H = 100. \qquad NaOH = 1.9. \qquad Na_2CO_3 = 0.4.$$

Aus diesen Zahlen erhellt deutlich, dass die Zusammensetzung des Einwirkungsproductes von Alkohol auf Natriumsuperoxyd umso besser mit der für die Formel NaO_2H berechneten übereinstimmt, je rascher nach der Darstellung die Proben analysirt wurden. Aber auch in den reinsten analysirten Proben fanden sich neben Natrylhydroxyd geringe Mengen Natriumcarbonat, Aetznatron und Wasser.

Das Vorhandensein von Natriumcarbonat erklärt sich durch die Fähigkeit des Natrylhydroxyd, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen. Aber auch das verwendete Superoxyd enthält schon geringe Mengen Natriumcarbonat, welche der Herstellungsweise gemäss dem Natrylhydroxyd beigemengt bleiben müssen.

Der Gehalt an Natriumhydroxyd wird durch die freiwillige Zersetzung des Natrylhydrats unter Sauerstoffverlust erklärt. Da auf dieselbe die Zeitdauer, die Temperatur und wohl auch die Belichtung einen grossen Einfluss haben, sind die starken Schwankungen im Natriumhydroxyd-Gehalt verständlich.

Der gefundene Wassergehalt endlich findet ebenfalls genügende Erklärung in der Fähigkeit des Natrylhydroxyds, aus der Luft, hauptsächlich aber auch aus dem Alkohol, Wasser anzuziehen. (Vgl. Analyse VII.) Den Alkohol während der ganzen Operation wasserfrei zu halten, ist kaum ausführbar, weil er ja stark gekühlt werden muss und sich daher fortwährend Wasser auf ihm niederschlägt und von ihm aufgenommen wird, sobald er, was hauptsächlich während des Filtrirens kaum zu vermeiden ist, mit der freien Atmosphäre in Berührung kommt.

Natriumsuperoxyd und wasserhaltiger Alkohol.

12 g Natriumsuperoxyd wurden, wie oben beschrieben, in 150 ccm gekühltem Alkohol aufgeschlämmt und kolirt, dann mit einer ebenfalls gekühlten Mischung von 100 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser

versetzt und längere Zeit kräftig geschüttelt. Es entsteht eine voluminöse, krystallinische, ziemlich schwer filtrirbare Masse, welche mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und 24 Stunden im gekühlten Vacuum-Exsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet wurde. Analyse VII [1]):

				Mittel
Na_2O nach 1 b	33.9	34.2	34.1	34.1 pCt.
Wirksamer O nach 2 b	12.9	12.9	—	12.9 »
CO_2 nach 3 a	0.5	—	—	0.5 »
H_2O nach 4 b	—	—	—	52.5 »
				100.0 pCt.

Daraus berechne ich folgende Zusammensetzung [1]):

Procente: NaO_2H 45.1; Na_2CO_3 0.9; $NaOH$ 11.2; H_2O 42.7.

Ferner ergiebt sich das Verhältniss zwischen Natron (abzüglich des auf Natriumcarbonat fallenden) und wirksamem Sauerstoff zu:

$$Na_2O : O = 100 : 38.3,$$

während dasselbe für Natrylhydroxyd beziehungsweise Natriumsuperoxyd

$$Na_2O : O = 100 : 51.6 \text{ bez. } 100 : 25.8$$

ist.

Herrn cand. chem. Schmiedel, welcher mich bei dieser Arbeit aufs Eifrigste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

433. Moses Kann [2]) und Julius Tafel: Ueber α-Phenyläthylamin. (Amino-1[1]-äthyl-benzen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das α-Phenylätbylamin, $C_6H_5 . CH(NH_2) . CH_3$, hat der Eine von uns vor mehreren Jahren durch Reduction des Acetophenon-Phenylhydrazons erhalten [3]). Später stellte Leuckart [4]) denselben Körper durch Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniumformiat dar und endlich hat ihn Krafft [5]) aus Acetophenonoxim durch Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure gewonnen.

[1]) Vgl. oben.

[2]) Die vorliegende Arbeit wurde schon vor mehreren Monaten abgeschlossen. Inzwischen hat leider Hr. Kann in Freiburg i. B. einen allzu frühen Tod gefunden. Tafel.

[3]) Diese Berichte **19**, 1929; **22**, 1856.

[4]) Diese Berichte **22**, 1413. Leuckart stellte eine nähere Untersuchung des Körpers in Aussicht, ist aber unseres Wissens nicht mehr darauf zurückgekommen.

[5]) Diese Berichte **23**, 2783.

Wir haben uns zunächst überzeugt, dass die Substanz sowohl aus dem Oxim als dem Hydrazon des Acetophenons sehr bequem und in guter Ausbeute durch Reduction mit Natrium in siedendem Alkohol gewonnen werden kann [1]) und haben einige einfache Derivate des Körpers dargestellt, welche im Folgenden beschrieben sind.

Phenyläthylaminnitrit. Das Salz wurde nach der Vorschrift von Curtius [2]) durch Schütteln von reinem, trockenem, salzsaurem Phenyläthylamin mit Silbernitrit unter Aether gewonnen. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung im Vacuum blieb ein farbloses Oel, das erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_2$.

Procente: N 16.66.

Gef. » » 16.90.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 75° unter heftiger Gasentwicklung und Bildung eines stechend riechenden Oels.

Acetylphenyläthylamin. Durch Kochen der Base mit der fünffachen Menge Eisessig wurde ein unter dem Druck von 752 mm

[1]) Die Reduction mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung ist in letzter Zeit von verschiedenen Forschern zur Darstellung einzelner Amine aus Oximen verwendet worden. Ich habe mich überzeugt, dass auch bei den einfachen Oximen, wie Acetaldoxim, Benzaldoxim, Acetoxim, diese Methode die früher von mir an den Phenylhydrazonen ausgearbeitete, von H. Goldschmidt auf die Oxime angewendete Verfahren der Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung ersetzen kann. Nicht so allgemein scheint dies bei den einfachen Phenylhydrazonen der Fall zu sein. So liefert das Acetonphenylhydrazon bei der Reduction mit dem gleichen Gewichte Natrium in siedendem Alkohol nur etwa 10 pCt. der nach der Theorie zu erwartenden Menge an Base, während ich nach meinem Verfahren aus 440 g Acetonphenylhydrazon 109 g reines, wasserfreies Isopropylamin darstellen konnte. Das entspricht 62 pCt. der theoretisch möglichen Menge. Die Frage, ob man zur Umwandlung eines Ketons oder Aldehyds in das entsprechende Amin das Oxim oder besser das Phenylhydrazon benutzt, wird sich nicht allgemein entscheiden lassen. Zur Darstellung grösserer Mengen gerade der einfacheren Amine, z. B. des Isopropylamins, halte ich aber die Verwendung der Phenylhydrazone für vortheilhafter. Dieselben lassen sich ausserordentlich leicht und rasch quantitativ darstellen und, wenn nöthig, durch Destillation im Vacuum oder durch Krystallisation reinigen. In vielen Fällen ist es nicht einmal nöthig, sie zu isoliren, sondern man kann die einige Zeit erhitzte alkoholische Lösung äquivalenter Mengen Phenylhydrazin und Aldehyd resp. Keton direct der Reduction unterwerfen. Die Entfernung des als Nebenproduct entstehenden Anilins ist in allen von mir untersuchten Fällen so ausserordentlich einfach, dass ich in ihr keinen Nachteil gegenüber der Verwendung des Phenylhydrazins erblicken kann. Tafel.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 38, 399.

bei 292—293° (Faden ganz im Dampf) siedendes Oel gewonnen, welches bald krystallinisch erstarrte.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO$.

Procente: C 73.68, H 7.98, N 8.59.
Gef. » » 73.63, » 8.10, » 8.62.

Das Acetylproduct ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht in den übrigen, gewöhnlich angewendeten Lösungsmitteln. Das destillirte Product schmilzt bei 57°.

Benzoylphenyläthylamin. Weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 120°, löslich im Alkohol, Benzol und Ligroïn, kaum löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO$.

Procente: C 80.00, H 6.66, N 6.20.
Gef. » » 79.92, » 6.76, » 6.31.

Benzylidenphenyläthylamin. Benzaldehyd und Phenyläthylamin vereinigen sich unter spontaner Erwärmung und Austritt von Wasser zu einem farblosen Oel, welches bei der Destillation unter Atmosphärendruck sich zersetzt, im Vacuum aber unzersetzt destillirt werden kann. Es siedet unter einem Druck von 14 mm bei 273 bis 275°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N$.

Procente: C 85.64, H 7.18, N 6.70.
Gef. » » 85.63, » 7.36, » 6.90.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol, sowie in verdünnten Säuren; beim Kochen mit letzteren wird er in seinen Componenten gespalten. Er konnte auch bei — 15° nicht zum Erstarren gebracht werden.

Phenyläthylharnstoff. Werden äquivalente Mengen salzsauren Phenyläthylamins und cyansauren Kalis in wässriger Lösung kurze Zeit im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich der Harnstoff beim Erkalten in Krystallen ab.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_2O$.

Procente: C 65.85, H 7.32, N 17.07.
Gef. » » 65.81, » 7.51, » 17.30.

Der Harnstoff schmilzt bei 137° und zersetzt sich bei etwa 210°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und warmem Essigester.

Diphenyläthyloxamid. 2 Moleküle Phenyläthylamin mit 1 Molekül Oxalester auf dem Wasserbade erwärmt, spalten rasch zwei Moleküle Alkohol ab und es bleibt eine weisse Krystallmasse, welche zunächst zur Entfernung eines geringen Ueberschusses von Base mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und dann aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$.

Procente: C 72.97, H 6.75, N 9.45.

Gef. » » 72.91, » 7.14, » 9.25.

Der Körper ist in heissem Alkohol ziemlich schwer, in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn kaum oder gar nicht löslich. Bei 180° sintert er zusammen und schmilzt bei etwa 185° zusammen.

434. Ludwig Senfter und Julius Tafel: Ueber γ-Phenylpropylamin (Amino-1³-propyl-benzen) und dessen Ueberführung in Allylbenzol (Propenyl-1¹-benzen).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.

(Eingegangen am 13. August.)

Das γ-Phenylpropylamin hat der Eine von uns [1]) vor 6 Jahren durch Reduction des Zimmtaldehydphenylhydrazons mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung dargestellt. Es entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH : CH . CH : N . NH . C_6H_5 + 6\,H = C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2 + NH_2 . C_6H_5.$$

Es findet also neben oder vielleicht vor der Spaltung der Hydrazongruppe durch den nascirenden Wasserstoff eine Wasserstoffanlagerung an die ungesättigte Zimmtaldehydgruppe statt. Es ist uns nicht gelungen, die letztere zu verhindern. Ebenso wenig Erfolg hatte der Versuch, die erwähnte Reductionsmethode durch das Verfahren der Reduction mit Natrium und siedendem Alkohol zu ersetzen. Wir erhielten dabei nur etwa 20 pCt. der theoretisch errechneten Menge an Phenylpropylamin, während die alte Methode bis zu 50 pCt. ergab.

Wir haben, um die Base etwas genauer zu charakterisiren, einige Derivate derselben dargestellt, unter anderen ein Trimethylammoniumjodid derselben. Dieses schien uns willkommene Gelegenheit zu bieten, einen bisher noch nicht mit Sicherheit bekannten Kohlenwasserstoff, das »eigentliche« Allylbenzol oder Propenyl-1²-benzen der Formel

$$C_6H_5 . CH_2 . CH : CH_2$$

darzustellen, denn es war zu erwarten, dass die dem Jodid entsprechende Ammoniumbase bei der trocknen Destillation in Trimethylamin und diesen Kohlenwasserstoff zerfalle nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_3OH = C_6H_5 . CH_2 . CH : CH_2 + N(CH_3)_3 + H_2O.$$

[1]) Tafel, diese Berichte 19, 1930 und 22, 1857.

In der That konnten wir aus dem Destillationsproducte einen Kohlenwasserstoff C_9H_{10} isoliren, aber derselbe hat sich als identisch mit dem schon auf verschiedenen Wegen dargestellten Propenyl-1[1]-benzen, $C_6H_5 . CH : CH . CH_3$ erwiesen. Ob vielleicht neben demselben in dem Destillat geringe Mengen des erwarteten isomeren Kohlenwasserstoffs enthalten waren, konnten wir mit dem uns zu Gebote stehenden Material nicht sicher entscheiden [1]). Ausser jenem Kohlenwasserstoff haben wir aus dem Destillationsproducte noch Dimethylphenylpropylamin gewonnen, so dass also, jedenfalls in der Hauptsache, die Zersetzung nach folgenden beiden Gleichungen vor sich gegangen war:

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_3OH = C_6H_5 . CH : CH . CH_3 + N(CH_3)_3 + H_2O$$

und $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_3OH = C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_2 + CH_3OH.$

Benzoylphenylpropylamin. Der Körper wurde nach der Methode von Schotten-Baumann gewonnen, er krystallisirt aus heissem Wasser in Krystallkrusten vom Schmelzpunkt 57—58°. Er ist auch in heissem Wasser schwer, in Alkohol, warmem Ligroïn, Chloroform und Benzol aber leicht löslich und zeigt im Allgemeinen keine grosse Neigung zum Krystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}NO$.

Procente: N 5.58.

Gef. » » 6.00.

Phenylpropylharnstoff. Aus dem Sulfat der Base mit Kaliumcyanat in der üblichen Weise dargestellt, krystallisirt der Harnstoff aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 143°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$.

Procente: N 15.73.

Gef. » » 15.68.

Der Harnstoff ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Beim Erhitzen über 200° zersetzt er sich unter Ammoniakentwicklung und liefert ein krystallisirendes Destillat.

Phenylpropyl-Phenylthioharnstoff. Werden gleiche Theile der Base und Phenylsenföl in concentrirt ätherischer Lösung zusammengegeben, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Nadeln

[1]) Das Propenyl-1[1]-benzen muss der Theorie nach in 2 stereo-isomeren Formen existiren und wahrscheinlich werden bei der von uns untersuchten, sowie den meisten bisher bekannten Bildungsweisen beide Formen nebeneinander entstehen. Auch auf diesen Punkt sind wir bisher experimentell nicht eingegangen.

vom Schmelzpunkt 103° aus, welche in heissem Alkohol, in Benzol, Aceton, Chloroform leicht, in Aether beträchtlich schwerer löslich sind und sich in heissem Wasser oder Ligroïn nur ganz wenig auflösen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_2S$.

Procente: N 10.36.

Gef. » » 10.26.

Schwefelkohlenstoff und Phenylpropylamin. Beide Stoffe verbinden sich unter heftiger Reaction zu einer weissen Krystallmasse, welche aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol umkrystallisirt werden kann. Sie schmilzt bei 90°. Der Stickstoffgehalt des Productes stimmt mit dem für phenylpropyldithiocarbaminsaures Phenylpropylamin, $C_{19}H_{26}N_2S_2$ berechneten überein.

Analyse: Ber. Procente: N 8.09.

Gef. » » 8.32.

Dimethylphenylpropylamin, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_2$.

Die Base wurde in der unter »Propenylbenzen« (s. u.) beschriebenen Weise aus ihrem Jodmethylate dargestellt. Sie ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem Geruch und siedet unter einem Druck von 754 mm bei 225° (Faden ganz im Dampf).

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}N$.

Procente: C 80.98, H 10.43, N 8.59.

Gef. » » 80.62, » 10.68, » 8.44.

In Wasser ist die Base schwerer löslich, als das nicht methylirte Product. (1 Theil löst sich bei 18° in etwa 280 Theilen Wasser, während die nicht methylirte Base sich schon in etwa 75 Theilen Wasser derselben Temperatur auflöst). Die wässrige Lösung der Base reagirt stark alkalisch. Ihre Salze zeigen kein sehr grosses Krystallisationsvermögen.

Das Platindoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung mit Platinchlorid zuerst harzig aus. Es ist in überschüssiger Hydrochloratlösung leicht löslich und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Schmelzpunkt 149°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}N_2PtCl_6$.

Procente: Pt 26.76.

Gef. » » 26.68.

Das Pikrat des Dimethylphenylpropylamins fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base mit alkoholischer Pikrinsäure als gelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel. Es krystallisirt aus warmem Alkohol in dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 99°. In heissem Wasser ist das Salz nur schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_4O_7$.

Procente: N 14.28.

Gef. » » 13.94.

Trimethyl-Phenylpropyl-Ammoniumjodid. Phenylpropylamin wurde mit überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, der Methylalkohol und überschüssiges Jodmethyl abdestillirt und der zurückbleibende Syrup noch warm mit überschüssiger 10procentiger Natronlauge versetzt. Dabei scheidet sich das Jodmethylat des Dimethylphenylpropylamins in reichlicher Menge krystallinisch ab. Die ganze Masse wurde mit Aether durchgeschüttelt und dann filtrirt. In die ätherische Lösung war nur wenig basische Substanz übergegangen; wir haben sie nicht näher untersucht, sondern durch nochmalige Behandlung mit Jodmethyl ins Jodmethylat verwandelt. Das letztere wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}NJ$.

Procente: N 4.59, J 41.60.
Gef. » » 4.65, » 41.57.

Das Jodmethylat schmilzt bei 175.5°. Es ist in Wasser und in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. In Aether und Benzol ist es fast unlöslich.

Propenyl-1^1-benzen, $C_6H_5 . CH : CH . CH_3$.

Das Phenylpropyltrimethylammoniumjodid wurde in warmer wässriger Lösung mit überschüssigem Silberoxyd behandelt und das stark alkalisch reagirende Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft. Dieser wurde aus dem Oelbade destillirt, wobei eine braune, pechartige Masse zurückbleibt. Das gelbliche, stark nach Trimethylamin riechende Destillat wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und das ungelöst bleibende Oel mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nochmals mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und fractionirt. Der Hauptheil ging zwischen 174 und 176° über.

Analyse: Ber. für C_9H_{10}.

Procente: C 91.52, H 8.47.
Gef. » » 91.31, » 8.51.

Die schwefelsaure Lösung schied beim Versetzen mit festem Kali eine beträchtliche Menge Oel ab, welches in der Hauptsache aus Dimethylphenylpropylamin bestand. Dieses wurde durch Fractioniren rein erhalten.

Der analysirte Kohlenwasserstoff ist ein wasserhelles, leicht flüchtiges, petroleumähnlich riechendes Liquidum, das bei —16° nicht erstarrte. Auf seine Identität mit dem Propenyl-1^1-benzen schliessen wir aus der Uebereinstimmung der Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe selbst und ferner der Schmelzpunkt ihrer Bromadditionsproducte.

Dibrom-1[19]-propylbenzen. Der Kohlenwasserstoff addirt Brom unter lebhafter Erwärmung. Das Product wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und schmolz bei 65—66°.

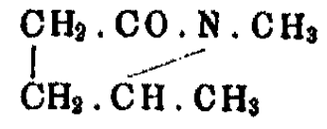
Analyse: Ber. für $C_9H_{10}Br_2$.
Procente: C 38.84, H 3.59, Br 57.40.
Gef. » » 38.68, » 3.62, » 57.10.

435. Ludwig Senfter und Julius Tafel: Zur Kenntniss der γ-Amidovaleriansäure (Amino-4-pentansäure) und des Methylpyrrolidons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die γ-Amidovaleriansäure wurde von dem Einen von uns durch Reduction des Lävulinsäurephenylhydrazons mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung erhalten. Sie selbst, und namentlich ihr Anhydrid sind in mehreren Richtungen genauer untersucht worden, soweit dies für die Feststellung ihrer Constitution nöthig gewesen war. Wir haben nunmehr einige der einfachsten Derivate dieser Substanzen, die Methyl-, Acetyl- und Benzoylderivate darzustellen gesucht. Bei der Säure selbst, ist es uns jedoch nur gelungen, das Benzoylderivat krystallisirt zu erhalten, während die Acetylirung und Methylirung bisher nicht zu fassbaren Producten geführt hat. Acetyl- und Methylderivate des Methylpyrrolidons können dagegen leicht in reinem Zustande gewonnen werden. Das 1.2-Dimethylpyrrolidon,



wird durch Alkalien schwieriger aufgespalten, als das nichtmethylirte Product. Die entstehende Säure zeigt aber wenig Neigung zur Krystallisation.

Benzoyl-γ-amidovaleriansäure. Die γ-Amidovaleriansäure wurde in concentrirt wässriger Lösung mit Benzoylchlorid und Alkali behandelt und die angesäuerte Lösung durch Ausschütteln mit Aether von Benzoësäure befreit. Aus der sauren Flüssigkeit scheidet sich das Benzoylproduct bei 12 stündigem Stehen als weisse, verfilzte Krystallmasse ab.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3$.
Procente: C 65.15, H 6.77, N 6.33.
Gef. » » 65.26, » 6.94, » 6.34.

[1]) Tafel, diese Berichte 19, 2414; 20, 250; 22, 1860.

Der Körper ist in heissem Wasser leicht, in Aether und Benzol schwer löslich. Schmelzpunkt 132°. Bei höherem Erhitzen tritt Wasserabspaltung, zugleich aber auch Abspaltung von Benzoësäure ein.

1-Acetyl-2-methylpyrrolidon [1]). Methylpyrrolidon wird mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht und das Product im Vacuum über Natronkalk gestellt, wodurch es in verhältnissmässig kurzer Zeit vom überschüssigen Anhydrid und von Essigsäure befreit wird. Die Hauptmenge des öligen Rückstandes destillirte zwischen 210 und 230°. Durch mehrmaliges Fractioniren wurde das Acetylproduct als eine zwischen 224 und 226° siedende Flüssigkeit erhalten.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}NO_2$.

Procente: C 59.57, H 7.80.

Gef. » » 59.59, » 8.06.

Das Acetyl-Methylpyrrolidon ist ein schwach gelbliches, dünnflüssiges Oel, das auch bei — 17° nicht erstarrt. Es riecht pfeffermünzartig. Mit Wasser ist es nicht mischbar, doch löst es sich schon in der Kälte ziemlich leicht. Aus dieser Lösung wird es durch Kaliumcarbonat ausgeschieden. Mit Alkohol, Aether und Benzol ist es in allen Verhältnissen mischbar.

1.2-Dimethylpyrrolidon. Methylpyrrolidon wurde mit der 3fachen Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reactionsproduct ist eine braune Flüssigkeit. Sie wurde zur Beseitigung etwa unveränderten Methylpyrrolidons mit Aether durchgeschüttelt, dann in Wasser gelöst und zur Entfernung überschüssigen Jodmethyls gekocht. Dabei scheidet sich ein dunkelbraunes Oel, wohl ein Perjodid, aus, welches durch Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff unter Entfärbung und Abscheidung von Schwefel wieder in Lösung gebracht wird. Nunmehr scheidet sich beim Sättigen der Flüssigkeit mit Potasche das methylirte Product als gelbes Oel ab. Es wurde mit viel Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt. Nach Entfernung des Aethers siedet die Flüssigkeit zwischen 211 bis 219°. Durch weiteres Fractioniren erhält man ein unter einem Druck von 743 mm zwischen 215 und 217° (Faden ganz im Dampf) siedendes Oel.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO$.

Procente: C 63.37, H 9.73, N 12.39.

Gef. » » 63.38, » 9.84, » 12.32.

Das Dimethylpyrrolidon ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch, das im Gegensatz zum nichtmethylirten Producte nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es ist mit Wasser und Aether mischbar. Ein wasserhaltiges Präparat aber wird von Aether schwierig aufgenommen.

[1]) Diese Berichte 12, 1861. Anmerkung.

436. Walter Beckh und Julius Tafel: Zur Kenntniss des Diazoamidobenzols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Der Eine von uns (Tafel) hat gelegentlich die Beobachtung gemacht, dass sich Natrium in einer Lösung von Diazoamidobenzol unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Wir haben gemeinschaftlich die Reaction etwas näher untersucht und fanden, dass sich dabei ein ätherlösliches Natriumsalz bildet, welches beim Abdunsten des Aethers in langen gelbrothen Nadeln auskrystallisirt. Der Natriumgehalt wurde auf die Formel $C_6H_5 . \underset{\text{Na}}{\text{N}} . N : N . C_6H_5$ stimmend gefunden:

Analyse: Ber. Procente: Na 10.50.
Gef. » » 9.86, 10.27.

Das Natriumsalz wird von Wasser sofort unter Bildung von Diazoamidobenzol und Natriumhydroxyd zersetzt und ist daher an feuchter Luft nicht beständig.

Mit Jod, Säurechloriden und dergl. setzt sich das Natriumdiazoamidobenzol rasch unter Bildung von Halogennatrium um. Wir haben bisher nur die Einwirkung von Benzoylchlorid näher verfolgt und dabei die Entstehung des Benzoyldiazoamidobenzols nachgewiesen. Wir beabsichtigen aber, diese Reactionen weiter zu studiren, um festzustellen, wie weit die Analogie des Verhaltens von Natriumdiazoamidobenzol und Natriummalonsäureester etwa gehen möge.

Benzoyldiazoamidobenzol: 10 g Diazoamidobenzol wurden in 200 ccm Aether gelöst und mit überschüssigem, feinvertheilten Natrium versetzt. Nachdem die Reaction schwächer geworden, wurde ½ Stunde am Rückflusskühler erhitzt und dann vom überschüssigen Natrium abgegossen. In die rothe Lösung wurde die berechnete Menge Benzoylchlorid allmählich unter Kühlung eingetragen. Bald trat die Abscheidung eines Niederschlages ein, welcher aus Kochsalz und dem Benzoylproduct bestand. Dieser wurde mit wenig Aether gewaschen, dann mit Wasser ausgelaugt und aus viel warmem Aether oder aus Ligroïn umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{10}ON_3$.
Procente: C 75.75, H 4.99, N 13.95.
Gef. » » 76.03, » 5.33, » 13.84.

In dem ätherischen Filtrate sind neben einem Theil des gebildeten Benzoyldiazoamidobenzols noch andere, leicht zersetzliche Producte enthalten, welche bisher nicht näher untersucht wurden.

Das Benzoyldiazoamidobenzol krystallisirt aus Aether oder warmem Ligroïn in feinen schwach gelbbraun gefärbten Nädelchen, welche

bei 131° unter Zersetzung schmelzen. Bei raschem Erhitzen verpuffen sie ohne Detonation. Sie sind in kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen tritt Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Von kaltem Alkohol wird die Substanz ziemlich schwierig aufgenommen. Beim Kochen oder längeren Stehen macht sich Gasentwicklung und Geruch nach Aldehyd[1]) bemerkbar. In Benzol und Chloroform ist das Benzoylproduct sehr leicht löslich.

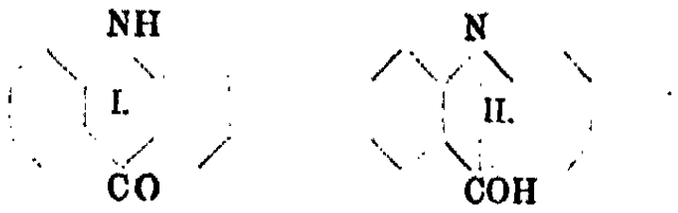
Durch Salzsäure wird das Benzoyldiazoamidobenzol in salzsaures Diazoamidobenzol und Benzanilid gespalten. Am glattesten verläuft der Versuch bei Verwendung einer Benzollösung; wird eine solche mit der berechneten Menge ätherischer Salzsäure versetzt, so beginnt fast augenblicklich die Ausscheidung der Spaltungsproducte. Dieselben werden durch Behandeln mit Wasser getrennt, das unlösliche Benzanilid zeigt den Schmelzpunkt 158° und die wässrige Lösung liefert alle Reactionen des gewöhnlichen Diazobenzolchlorids. Da seinem gesammten Verhalten nach das Benzoyldiazoamidobenzol derselben Reihe angehört, wie das Diazoamidobenzol selbst, muss man also nach der von A. Hantzsch[2]) entwickelten Anschauung bei der Spaltung mit Salzsäure einen Uebergang von der Anti- in die Synreihe der Diazokörper annehmen.

437. M. Schöpff: Ueber symmetrisches Diamidoacridon.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August.)

Die bisherige Methode zur Darstellung von Acridonen aus phenylirten Anthranilsäuren bezw. *o*-Amidonaphtoësäuren mittels concentrirter Schwefelsäure beruht auf einer Wasserentziehung. Diese kann in zweierlei Weise erfolgen. Entweder tritt das Hydroxyl der Carboxylgruppe mit einem Kernwasserstoffatom als Wasser aus oder ein Kernwasserstoffatom und das Wasserstoffatom der Imidgruppe mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe. Je nachdem der Wasseraustritt in der einen oder anderen Weise erfolgt, erhält man zwei Formeln für Acridon:



[1]) Dieselbe Erscheinung hat Heusler am Acetyldiazoamidobenzol beobachtet.

[2]) Diese Berichte 27, 1702.

Von diesen beiden Formeln kommt die erstere, wie Graebe und Lagodzinski [1]) gezeigt haben, dem aus Phenylanthranilsäure mittels concentrirter Schwefelsäure entstehenden Condensationsproduct zu, da sein Methylderivat mit dem von Decker aus dem Methylacridiniumjodid erhaltenen Oxydationsproduct identisch ist. Wenn auch in diesem Falle die Ketonformel anzunehmen ist, so lässt sich diese Anschauung doch nicht ohne Weiteres auf die aus substituirten Phenylanthranilsäuren unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure entstehenden Substitutionsproducte des Acridons übertragen, wie folgender Versuch zeigt. Ich habe früher [2]) aus der *o*-Anilido-*m*-sulfobenzoësäure mittels concentrirter Schwefelsäure eine Acridonsulfosäure erhalten, die in Form ihres Baryumsalzes isolirt wurde. Verwendet man bei der Neutralisation der Reactionsflüssigkeit nicht Baryumcarbonat, sondern Baryumhydrat, oder versetzt man die genügend concentrirte Lösung des Baryumsalzes mit Baryumhydrat, so entsteht ein gelber Niederschlag, der einem basischen Salz entspricht, das nur von der Formel II abgeleitet werden kann. Auch Jourdan [3]) erhielt bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Dinitrodiphenylamin-*o*-carbonsäure bezw. einem Chlorsubstitutionsproduct dieser Säure Verbindungen, die er nicht als wahre Acridonderivate auffasst, sondern für Abkömmlinge des *ms*-Oxyacridins hält, da bei der Reduction des aus der chlorhaltigen Säure gewonnenen Condensationsproductes eine Base entsteht, die in Natronlauge leicht löslich ist. Ganz einwandfrei scheint mir diese Auffassung Jourdan's aber nicht, denn es ist nicht ausgeschlossen, dass bei der Condensation zunächst doch ein Acridonderivat entstanden ist, und dieses erst durch den nascirenden Wasserstoff eine Umwandlung erfahren hat. Die Base wäre dann als ein Derivat des *ms*-Oxydihydroacridins aufzufassen. Dass die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs in der That so verlaufen kann, zeigte mir das Verhalten des Phenonaphtacridons, das bei der Einwirkung reducirender Agentien ein *ms*-Oxydihydrophenonaphtacridin zu bilden vermag.

Um nun Derivate des Acridons zu erhalten, deren Constitution infolge ihrer Bildungsweise unzweifelhaft der Ketonformel entspricht, habe ich versucht, Derivate des Benzophenons aufzufinden, die sich unter geeigneten Bedingungen in Acridone umwandeln liessen. Das *o-p*-Tetraamidobenzophenon erwies sich hierzu besonders geeignet, und lieferte mir ein symmetrisches Diamidoacridon.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung jenes Benzophenonderivates diente das bereits von Doer [4]) beschriebene Tetranitrodiphe-

[1]) Diese Berichte 25, 1736; Ann. d. Chem. 276, 47.
[2]) Diese Berichte 25, 1981. [3]) Diese Berichte 18, 1447.
[4]) Diese Berichte 6, 725.

nylmethan, das auch Staedel[1]) bei der Nitrirung von Diphenylmethan mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten hat. Das nach diesem Verfahren gewonnene Product ist indessen weniger rein als das auf folgende Weise erhaltene.

50 g Diphenylmethan wurden allmählich in ein Nitrirungsgemisch aus 70 g concentrirter Schwefelsäure und 130 g (statt der berechneten 120 g) Salpeter bei 10—25° eingetragen. Da das Diphenylmethan sich nicht in der Schwefelsäure löst, muss mit Hülfe einer Turbine für gute Vertheilung gesorgt werden. Nachdem die Substanz eingetragen ist, wird ½ Stunde unter fortwährendem Rühren auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man in viel Wasser, kocht das ausgeschiedene Reactionsproduct mit nicht zu viel Alkohol aus und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um. Schmelzpunkt der Krystalle 172°, Ausbeute ca. 72 pCt.

Das so gewonnene Tetranitrodiphenylmethan wurde nach den Angaben von Staedel mit Chromsäure in Eisessiglösung in das entsprechende Benzophenonderivat übergeführt. Die beim Erkalten aus der Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt 225° erreicht war.

Reduction von Tetranitrobenzophenon.

In eine circa 100° warme Lösung von 270 g kryst. Zinnchlorür und 270 g Salzsäure (spec. Gew. 1.19) werden langsam 36 g Tetranitrobenzophenon unter Umschütteln eingetragen. Durch Zusatz von wenig Alkohol lässt sich der Beginn der Reaction befördern. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark, so dass sie häufig von selbst ins Sieden geräth; sie färbt sich dabei bräunlich gelb. Ist die eingetragene Substanz in Lösung gegangen, so beginnt nach wenigen Augenblicken schon die Ausscheidung eines in feinen rothbraunen Nadeln krystallisirenden Zinndoppelsalzes, dessen Menge sich durch ½-stündiges Aufkochen noch vermehrt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit saugt man die Zinndoppelverbindung über Glaswolle ab. Durch Einleiten von Salzsäuregas in das stark gekühlte Filtrat kann man noch eine geringe Menge des Zinndoppelsalzes gewinnen. Die Zerlegung dieses Salzes gestaltet sich sehr einfach. Es besitzt nämlich die angenehme Eigenschaft, sich bei längerem Erwärmen mit viel Wasser fast quantitativ in Metazinnsäure und das salzsaure Salz der entstandenen Base zu zerlegen. Letzteres scheidet sich nach Entfernung der Zinnsäure aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung zum grössten Theil aus, wenn sie einige Zeit in der Kälte stehen bleibt. Die Base selbst fällt auf Zusatz von Alkali oder Ammoniak zur

[1]) Ann. d. Chem. 218, 339.

heissen Lösung des salzsauren Salzes in schwach gefärbten oder rein weissen Nadeln aus, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren analysenrein sind. Nach dem Ergebniss der Analyse ist die Base nicht Tetraamidobenzophenon, wie man zunächst erwarten sollte, sondern das daraus durch Abspaltung von Ammoniak entstandene

Diamidoacridon, $H_2N.C_6H_3<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C_6H_3.NH_2$.

Die Substanz ergab bei der Verbrennung 19.08 pCt. Stickstoff, berechnet 18.66 pCt., während Tetraamidobenzophenon 23.14 pCt. erfordert. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, er liegt über 350°.

Als Amin ist die Verbindung leicht in Mineralsäuren und organischen Säuren löslich und fällt auf Zusatz von Alkali wieder aus; die verdünnte Lösung in Säuren zeigt grüne Fluorescenz. Das geeigneteste Lösungsmittel für die Base ist Alkohol; die alkoholische Lösung ist farblos und besitzt blauviolette Fluorescenz. Auch in viel heissem Wasser löst sich die Base. In Phenol ist sie sehr leicht mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich, in Benzol, Chloroform, Ligroïn, Essigäther dagegen schwer oder überhaupt nicht löslich.

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung scheidet sich eine in orange gefärbten Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung aus.

Salze des Diamidoacridons: Als Diamin vermag das Diamidoacridon zwei Reihen von Salzen zu bilden. Die neutralen Salze sind indessen wenig beständig und gehen leicht in die schwerer löslichen basischen Salze über. Näher untersucht habe ich die salzsauren Salze.

Das neutrale Salz krystallisirt aus der Lösung der Base in überschüssiger starker Säure aus; es lässt sich nur aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure umkrystallisiren. Beim Auflösen in Wasser tritt nach kurzer Zeit Abscheidung des schwerer löslichen basischen Salzes ein. Auch beim Stehen über Schwefelsäure, sowie beim Erwärmen verliert es Salzsäure, so dass bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen erhalten wurden.

Das basische Salz scheidet sich beim Auflösen des neutralen Salzes in Wasser nach wenigen Augenblicken aus der klaren Lösung in gelblichen Nadeln aus, die nach der Formel $C_{13}H_{11}N_3O.HCl+4H_2O$ zusammengesetzt sind.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 21.59, HCl 13.96.
Gef. » » 21.17, » 14.31 für das wasserfreie Salz.

Dasselbe Salz scheidet sich auch beim Stehen aus dem Filtrat der mit Wasser zersetzten Lösung des Zinndoppelsalzes aus. Die verdünnte Lösung ist gelb gefärbt und hat bläulich-grüne Fluorescenz

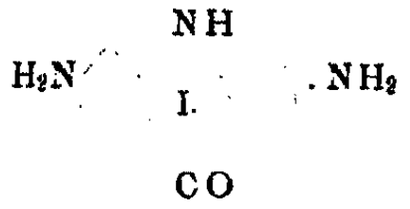
Auf Zusatz von Metallchloriden entstehen schwer lösliche Doppelsalze. Platinchlorid giebt eine orange gefärbte, in mikroskopischen Nädelchen krystallisirende Doppelverbindung von der Zusammensetzung:

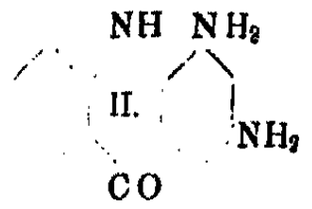
$$(C_{13}H_{11}N_3O.HCl)_2.PtCl_4.$$

Analyse: Ber. Procente: Pt 25.85.
Gef. » » 26.37.

Quecksilberchlorid giebt einen aus orange gefärbten Nädelchen bestehenden Niederschlag, Goldchlorid einen braunen flockigen Niederschlag; die Chlorzinkdoppelverbindung ist leichter löslich und scheidet sich erst nach längerem Stehen aus.

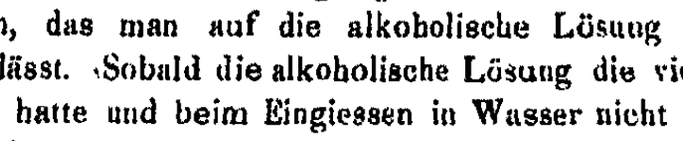
Was die Constitution dieses Diamidoacridons anbetrifft, so ist sie durch die Synthese dieser Verbindung aus einem Di-*o*-di-*p*-substitutionsproduct des Benzophenons gegeben und durch die Formel I auszudrücken. Dieses symmetrische Diamidoacridon ist isomer mit dem





vor mehreren Jahren von Jourdan [1]) durch Reduction der Dinitrophenylanthranilsäure erhaltenen Verbindung (Formel II), die er als Diamidohydroacridinketon bezeichnet. Auffallend ist es, dass diese weder in alkoholischer, noch in saurer Lösung Fluorescenz zeigt, eine Eigenschaft, die sonst keinem Acridonderivat fehlt.

Symmetrisches Diamidoacridin.



Durch Reduction geht das symmetrische Diamidoacridon in das entsprechende Acridinderivat über, das als die Muttersubstanz der von A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. eingeführten Acridinfarbstoffe [2]) anzusehen ist. Das geeigneteste Reductionsmittel ist Natriumamalgam, das man auf die alkoholische Lösung des Acridons einwirken lässt. Sobald die alkoholische Lösung die violette Fluorescenz verloren hatte und beim Eingiessen in Wasser nicht mehr unverändertes Acridon abschied, sondern eine intensiv gelb gefärbte Lösung mit grüner Fluorescenz gab, sah ich die Reduction als beendet an. Die alkoholisch-alkalische Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser versetzt und das ungelöst bleibende Diamidoacridin abfiltrirt. Es löste sich leicht in Alkohol und krystallisirte aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung in gelben Nadeln aus, die

[1]) Diese Berichte 18, 1450.
[2]) D. R.-P. 67126, 67609, 68908, 70065, 70935, 71362.

bei 281° schmolzen. Auch aus Benzol, in dem es schwer löslich, krystallisirt es gut. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3$.

Procente: C 74.64, H 5.26, N 20.10.

Gef. » » 74.88, » 5.57, » 20.21.

Die concentrirte salzsaure Lösung der Base ist orangeroth gefärbt, die verdünnte gelb mit intensiv grüner Fluorescenz.

Dasselbe Diamidoacridin ist bereits von J. Gram[1]) aus dem Tetraamidodiphenylmethan durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° erhalten worden. Er bestimmte aber den Schmelzpunkt nicht näher, sondern giebt nur an, dass er über 270° liegt.

---

438. M. Schöpff: Condensationen mit Formaldehyd.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August.)

Formaldehyd hat sich in vielen Fällen als vorzügliches Material zur Darstellung von Diphenylmethanderivaten bewährt. Amine und Phenole, namentlich Diamine und Amidophenole der *m*-Reihe bezw. deren Alkylderivate condensiren leicht mit Formaldehyd. Diese Condensationsfähigkeit erstreckt sich indessen nicht nur auf Amine und Phenole, auch die Nitroproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe vermögen sich bemerkenswerther Weise mit Formaldehyd in Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure zu nitrirten Diphenylmethanen zu vereinigen. Die Darstellung derartiger Verbindungen bildet den Gegenstand eines Patentes der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.[2]). Nach Angabe der Patentinhaberin entsteht aus Formaldehyd und Nitrobenzol ein bei 174° schmelzendes Dinitrodiphenylmethan, das mit dem Doer'schen Isodinitrodiphenylmethan wahrscheinlich identisch sein soll. Dieses ist indessen nach den Untersuchungen von Staedel[3]) kein einheitliches Product, sondern besteht aus einem Gemenge von *p*-Dinitrodiphenylmethan und einem isomeren bei 118—119° schmelzenden Körper mit geringen Mengen von Benzophenon und nitrirten Benzophenonen. Ich hielt es daher für nicht ganz reines *p*-Dinitrodiphenylmethan, überzeugte mich aber bald, dass der Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren unverändert bleibt. Es konnte also kein *p*-Dinitrodiphenylmethan vorliegen, da dieses erst bei 183° schmilzt; es ist vielmehr, wie sich durch Ueberführung in

[1]) Inaug.-Dissert., Jena 1892.

[2]) D. R.-P. 67001 vom 6. März 1892.

[3]) Ann. d. Chem. 194.

das entsprechende Benzophenonderivat herausstellte, das bisher noch nicht bekannte Di-*m*-nitrodiphenylmethan. Die Darstellung dieses Dinitroproductes geschah nach den Angaben des Patentes. 24 g Nitrobenzol wurden in der 3—5fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst, 9 g Formaldehyd in wässriger Lösung von 40 pCt. hinzugesetzt und das Gemenge bei 40—50° stehen gelassen. Nach ca. 8 Tagen wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen und unverändertes Nitrobenzol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das hierbei zurückbleibende Dinitrodiphenylmethan wurde abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Schmp. 174°. Ausbeute mangelhaft, da sehr viel Nitrobenzol unverändert zurückgewonnen wurde.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_4$.

Procente: N 10.85.

Gef. » » 11.00.

Durch Oxydation der eisessigsauren Lösung mit Chromsäure erhält man das bei 148—149° schmelzende Dinitrobenzophenon, das sich in der Hauptsache auch bei der Nitrirung von Benzophenon bildet.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8N_2O_5$.

Procente: N 10.29.

Gef. » » 10.44.

Auch die Reduction zu dem entsprechenden Diamidodiphenylmethan zeigt, dass hier kein *p*-Derivat vorliegt. Die Reduction geschah mit Zinnchlorür und Salzsäure. Nach dem Ausfällen des Zinns scheidet sich beim Eindampfen der Flüssigkeit das salzsaure Salz in Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt rein weiss erscheinen. Auf Zusatz von Platinchlorid zur alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich ein Platindoppelsalz in schwach gelb gefärbten, lanzetförmigen Nädelchen aus.

Analyse: Ber. für $CH_2:(C_6H_4.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Procente: Pt 32.09.

Gef. » » 31.91.

Die freie Base fällt auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung des salzsauren Salzes ölig aus. Sie wurde in Aether aufgenommen und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Syrup, der beim Stehen im Exsiccator alsbald krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt des Diamidodiphenylmethans liegt bei 47—48°.

Analyse: Ber. für $CH_2:(C_6H_4.NH_2)_2$.

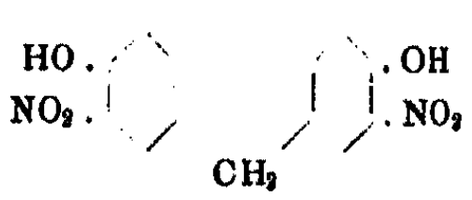
Procente: N 14.14.

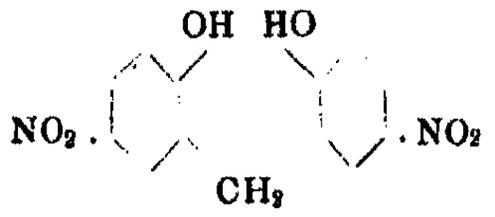
Gef. » » 14.32.

Die Neigung der Nitrokohlenwasserstoffe zur Bildung von Condensationsproducten mit Formaldehyd ist zwar nicht sehr gross, aber immerhin vorhanden. Die Condensation wird durch den Eintritt der Hydroxylgruppe bedeutend erleichtert; so reagirt *p*-Nitrophenol mit

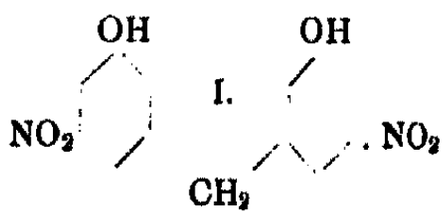
Formaldehyd in Gegenwart viel concentrirter Schwefelsäure schon innerhalb weniger Stunden unter Bildung von Dinitrodioxydiphenylmethan. Die Condensationsfähigkeit erstreckt sich nicht nur auf dieses Nitrophenol, auch *o*-Nitrophenol sowie die entsprechenden Nitrophenetole und sogar *m*-Nitrophenol vereinigen sich mit Formaldehyd zu Dinitrodioxydiphenylmethanen. Auf die Darstellung dieser Verbindungen beziehen sich eine Reihe von Patenten der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.[1])

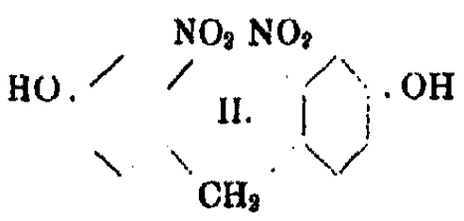
Ueber die Constitution der aus *o*- und *p*-Nitrophenol entstehenden Diphenylmethanderivate kann man nach den vorherigen Erörterungen nicht im Zweifel sein, sie entspricht folgenden Formelbildern:





Sowohl die Nitrogruppe wie die Hydroxylgruppe beeinflussen im *o*- wie im *p*-Nitrophenol das gleiche Wasserstoffatom des Benzolkernes bei der Substitution. Beim *m*-Nitrophenol wirken sie einander *entgegen*, daher sind für die Constitution des aus diesem entstehenden Dinitrodioxydiphenylmethans zwei Formeln möglich:

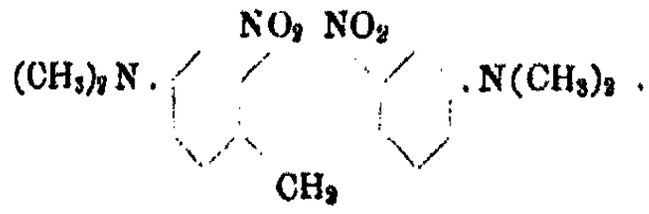




Bei der ersteren würde die Nitrogruppe, bei der letzteren die Hydroxylgruppe die Stellung der Substituenten bestimmt haben. Die letztere Formel halte ich indessen aus folgenden Gründen als allein annehmbar. Die Hydroxylgruppe befördert wesentlich mehr als die Nitrogruppe den Eintritt des Formaldehydrestes in den Benzolkern, sie wird daher auch hauptsächlich einen richtenden Einfluss auf den Substituenten auszuüben vermögen. Der Formaldehydrest vermag ferner, wie aus Versuchen hervorgeht, die Hr. Strehle auf meine Veranlassung ausführte, auch in die *o*-Stellung zur Nitrogruppe zu treten. Es gelingt nämlich unter gewissen Bedingungen, auch *m*-Nitrodimethylanilin mit Formaldehyd zu condensiren. Das so entstandene Diphenylmethanderivat, das orange gefärbte, bei 172° schmelzende Krystalle bildet, ist nun aber mit dem bei der Nitrirung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan in Gegenwart viel concentrirter

[1]) D. R.-P. 72490 vom 16. Februar 1893, 73946 vom 26. Februar 1893 73951 vom 23. März 1893.

Schwefelsäure entstehenden Product identisch, das nur folgende Constitution besitzen kann:



Da ich vermuthete, dass der stark negative Charakter der Nitrogruppe die Veranlassung ist, dass Nitrobenzol sich nur schwierig mit Formaldehyd condensirt, unterwarf ich Benzoësäure, die die schwächer negative Carboxylgruppe enthält, der gleichen Reaction. In der That geht hier die Reaction wesentlich leichter vor sich.

Diphenylmethan-*m*-dicarbonsäure,
$CO_2H.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$.

25 g Benzoësäure wurden in 125—150 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und zur Lösung 10 ccm einer 40procentigen Formaldehydlösung hinzugesetzt. Da hierbei starke Erwärmung eintritt, die sich leicht soweit steigert, dass unter Braunfärbung schweflige Säure in Mengen entsteht, so ist es erforderlich, die Formaldehydlösung allmählich unter Kühlung zuzusetzen. Schon nach 3—4tägigem Stehen, am besten bei einer Temperatur von 20—30°, hat sich die anfangs helle Lösung dunkelbraun gefärbt und der Geruch nach Formaldehyd ist verschwunden. Das Reactionsproduct wird langsam in viel kaltes Wasser gegossen und scheidet sich dabei als zähe Masse aus, die aber leicht durch Umrühren zertheilt und dann abfiltrirt werden kann. Man löst in Ammoniak, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt mit Säure die Diphenylmethandicarbonsäure aus, die man anhaltend mit viel heissem Wasser auskocht. Sie geht hierbei langsam in Lösung und fällt nach dem Abfiltriren von dem ziemlich erheblichen zähen Rückstand in weissen mikroskopischen Kryställchen aus, die feine, kugelförmig zusammengewachsene Nädelchen bilden. Sollten sich bei wiederholtem Auskochen mit Wasser die Filtrate beim Erkalten nur trüben, so gelingt die Abscheidung der Säure durch Zusatz von Kochsalz und etwas Salzsäure.

Die aus Wasser umkrystallisirte Säure zeigt keinen glatten Schmelzpunkt, sie sintert bei 200° zusammen, um bei 220—225° zu schmelzen; auch bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Wasser bis zur Trübung tritt keine Aenderung des Schmelzpunktes ein. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

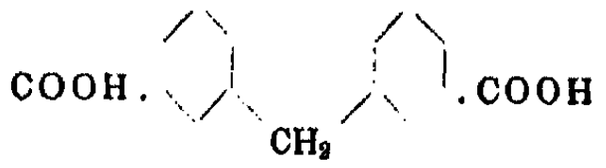
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_4$.

Procente: C 70.31, H 4.69.

Gef. » » 70.57, » 4.83.

Die Säure ist in Wasser nur sehr schwer löslich, 1 Theil in etwa 1000 Theilen, leichter in Methyl- und Aethylalkohol; die Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. Auch Aceton nimmt die Säure leicht auf, sowie Eisessig in der Wärme; auch diese Lösungen zeigen grüne Fluorescenz.

Die Constitution der Säure dürfte folgendem Schema entsprechen:



Die einzige bisher bekannte Diphenylmethan-*o*-dicarbonsäure[1]) schmilzt bei 254.5°, ist also nicht mit der vorliegenden identisch. Sie ist aber auch von der Diphenylmethan-*p*-dicarbonsäure verschieden, die ich zum Vergleich aus Diamidodiphenylmethan mit Hülfe des Cyanids darstellte.

p-Dicyandiphenylmethan: $CH_2:(C_6H_4.CN)_2$.

99 g *p*-Diamidodiphenylmethan wurden in 230 g concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und 400 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 69 g Natriumnitrit in 250 g Wasser diazotirt. Das Diazochlorid wird langsam in eine auf 90—95° erwärmte Lösung von Kupfercyanid (130 g Cyankalium in 200 g Wasser, 125 g Kupfersulfat in 500 g Wasser) unter Umschütteln eingetragen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich ein brauner kupferhaltiger Niederschlag aus, der abfiltrirt und wiederholt mit Salzsäure ausgekocht wird. Die alkoholische, mit Thierkohle behandelte Flüssigkeit wird eingeengt und mit Wasser und etwas Kochsalz versetzt. Das Cyanid fällt hierdurch in Nadeln aus, wenn es genügend rein ist, sonst als zähe Masse. Um es analysenrein zu erhalten, wird es destillirt. Siedep. 407—410° ohne Zersetzung bei 757 mm. Es erstarrt im Kühlrohr krystallinisch und wird nochmals aus Benzol umkrystallisirt. Es scheidet sich in grossen compacten Krystallen aus, die bei 165° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}N_2$.

Procente: N 12.84.

Gef. » » 13.00.

Die benzolische Lösung zeigt deutlich grüne Fluorescenz.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht daraus

Diphenylmethan-*p*-dicarbonsäure: $CH_2(C_6H_4.CO_2H)_2$.

Die durch die Verseifung des Nitrils erhaltene alkalische Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und das Filtrat heiss mit Säure gefällt; die Dicarbonsäure scheidet sich dann als weisser, leicht filtrir-

[1]) Graebe und Juillard, Ann. d. Chem. 242, 254.

barer Niederschlag aus, kalt gefällt, liefert sie eine gelatinöse, nicht filtrirbare Masse. Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure bildet Nadeln, die bei 290° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_4$.

Procente: C 70.31, H 4.69.

Gef. » » 69.93, » 4.90.

Diese Säure ist also auch von der aus Formaldehyd und Benzoësäure erhaltenen verschieden, die daher nur als Diphenylmethan-*m*-dicarbonsäure aufgefasst werden kann.

439. C. Willgerodt: Ueber die Existenz der Metajodoso-, der Metajodo- und der *p*-Jodosobenzoësäure.

(Eingegangen am 11. August.)

Auf Grund experimenteller Forschungen glaubten sich die Herren Victor Meyer und Paul Askenasy[1]) zu dem Schlusse berechtigt, »*dass das Jodbenzol durch den Eintritt einer, dem Jod nicht benachbarten Carboxylgruppe die Fähigkeit verliert, sein Jodatom in die Jodosogruppe zu verwandeln*«.

Wenngleich schon zu jener Zeit Arbeiten von mir vorlagen, die einer solchen Ansicht widersprachen und jene Autoren selbst (S. 1366 und 1367 ihrer Abhandlung) die Jodidchloride[2]) der *m*- und *p*-Jodbenzoësäure, sowie der *m*-Jodtoluylsäure gewannen und die Nitro-*p*-jodosobenzoësäure, sowie die Nitro-*m*-jodosotoluylsäure (1369) darzustellen vermochten, werden sie durch ein so beweisendes Material nicht von der Hinfälligkeit obiger Schlussfolgerung überzeugt, sie suchen dieselbe vielmehr durch Zusätze folgendermaassen zu rechtfertigen und aufrecht zu erhalten:

1. »*Dies gilt indessen nur mit der Einschränkung, dass nicht weitere negative Gruppen im Molekül sind. Die nitrirte p-Jodbenzoësäure lässt sich leicht zu Jodososäure oxydiren.*«

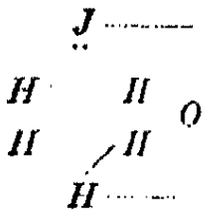
2. »Da nach Willgerodt's Versuchen das Para-Jodtoluol eine Jodosoverbindung giebt, *so ist die zuvor erwähnte eigenthümliche Wirkung des Carboxyls in Meta- und Parastellung nicht allen Seitenketten eigenthümlich — der Methylgruppe z. B. nicht.*«

[1]) Diese Berichte 26, 1366.

[2]) Jodidchloride sind, bei gewöhnlicher Temperatur Luft und Licht ausgesetzt, immer weit hinfälliger als die dazu gehörigen Jodosoverbindungen; existiren also die ersteren, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass sich auch die letzteren auf irgend eine Weise darstellen lassen werden.

Ueber die Consequenzen der durch die V. Meyer-P. Askenasy'sche Abhandlung begründeten Hypothese werden wir durch die Schriften V. Meyer's und seiner Schüler belehrt:

1. Hr. V. Meyer wird (diese Berichte 1366—1367) in Folge derselben in der Annahme bestärkt, »*die Jodosobenzoësäure sei keine Carbonsäure*« . . . . . »*Freilich würde diese Auffassung zur Annahme einer verschiedenen Structur der Jodososäuren und Jodosokohlenwasserstoffe führen, falls man nicht dem Jodosobenzol die Formel:*



zuschreiben will, deren Analogon ja auch bereits für das Nitrosobenzol vielfach in Erwägung gezogen worden ist.«

2. Hr. Edmund Kloeppel[1]) schreibt in einer Abhandlung: »Analog dem von Willgerodt mitgetheilten Verfahren zur Darstellung des Jodosobenzols versuchte ich vermittelst des Jodidchlorids der *m*-Jod-*p*-Toluylsäure zu einer Jodosoverbindung zu gelangen. Beim Behandeln mit chemisch reinem Natron spaltet es sich in unterchlorige Säure und *m*-Jod-*p*-Toluylsäure« . . . . .

»*Demnach haben sich für die m-Jod-p-Toluylsäure diejenigen Resultate ergeben, welche nach dem Verhalten der beiden Jodbenzoësäuren, welche das Jod nicht in der Orthostellung zur Carboxylgruppe enthalten, zu erwarten waren. — Einerseits war es nicht möglich, die m-Jod-p-Toluylsäure in eine Jodosoverbindung zu verwandeln*« *etc. etc.*

3. Hr. L. S. Allen[2]) schliesst seine Schrift über Jodoso- und Jodoverbindungen der *m*-Nitro-*p*-Jodbenzoësäure mit folgenden Worten:

»*Wie schon erwähnt, lässt sich die m-Jodbenzoësäure unter keinen Umständen jodosiren. Weder durch Oxydation, noch auf dem Wege über das Jodidchlorid lässt sich ein activer Körper darstellen. Ebenso verhält sich die m-Jod-o-Nitrobenzoësäure. Die Behandlung mit rauchender Salpetersäure führte ebenso wenig zu einer Jodosoverbindung, wie die Zersetzung des Jodidchlorids mit Alkalien.*«

Da diese Ansichten und Erforschungen V. Meyer's und seiner Schüler — soweit sie sich auf die Bearbeitung der Jodidchloride beziehen — mit den von mir gemachten Erfahrungen auf dem Gebiete der Jodosochemie nicht harmonirten, so fühlte ich mich veranlasst, zunächst die Meta- und Parajodosobenzoësäure darzustellen. Die Re-

[1]) Diese Berichte 26, 1735 u. 1736. [2]) Diese Berichte 26, 1744.

sultate meiner Arbeiten sind die, dass sich beide Säuren mit der grössten Leichtigkeit aus den entsprechenden Jodidchloriden erhalten lassen.

1. Metajodosobenzoësäure, $C_6H_4(CO_2H)(JO)$ (1 : 3).

Darstellung 1. Die einfachste und bequemste Darstellung der *m*-Jodosobenzoësäure ist die, dass man ihr Jodidchlorid[1]) mit Wasser übergiesst, verreibt und darauf zu der stark sauer reagirenden Flüssigkeit so lange unter Umrühren eine sehr verdünnte Natronlauge hinzutröpfelt, bis eben alkalische Reaction und vollständige Lösung der festen Substanz eintritt; schon in diesem Moment ist die Umsetzung vollzogen und beim vorsichtigen Ansäuern der gelben, klaren Lösung fällt die *m*-Jodosobenzoësäure, die mit etwas *m*-Jodbenzoësäure verunreinigt ist, aus; dieselbe wurde an der Luft getrocknet und darauf, um die ihr anhängende *m*-Jodbenzoësäure zu entziehen, mit Alkohol ausgekocht. Eine *m*-Jodosobenzoësäure, die nur einmal mit Alkohol aufgekocht war, lieferte beim Titriren 5.5 und 5.7 pCt., eine fein verriebene und zweimal mit Alkohol ausgekochte Säure dagegen lieferte 6.07 statt 6.06 pCt. Sauerstoff. — Beim Reduciren der *m*-Jodosobenzoësäure mit angesäuerter wässriger Jodkaliumlösung wurde *m*-Jodbenzoësäure vom Schmp. 180—181° zurückgewonnen.

Darstellung 2. Die *m*-Jodosobenzoësäure lässt sich auch in der Weise gewinnen, dass man das ihr zugehörige Jodidchlorid mit Wasser umsetzt. Diese Darstellungsart der neuen Säure ist indessen sehr langwierig; sie gelingt aber, wenn man das über der festen Verbindung stehende Wasser von Zeit zu Zeit entfernt und durch neues ersetzt, eine Arbeit, die so lange fortzusetzen ist, bis die Abwässer keine Reaction mit salpetersaurem Silber mehr geben.

Was die Eigenschaften der *m*-Jodosobenzoësäure anbetrifft, so ist darüber Folgendes mitzutheilen: Die reinste von mir erzielte *m*-Jodosobenzoësäure ist hellgelb und in dieser Beziehung kaum vom Jodosobenzol zu unterscheiden, sie ist auch amorph und hat einen so intensiven »Jodosogeruch«, dass derselbe Demjenigen, der diese Klasse von Verbindungen kennt, durchaus nicht entgehen kann. Netzt man den Zeigefinger mit Alkohol und streut darauf auf denselben etwas *m*-Jodosobenzoësäure und verreibt letztere mit dem Daumen und Zeigefinger bis der Alkohol vollständig verflogen ist, so riechen die Finger stundenlang nach Jodosoverbindung. Eine solche Probe liefert uns den raschesten und einfachsten Beweis dafür, ob eine wirkliche Jodosoverbindung, welche die Gruppe ←JO enthält, vorliegt oder nicht. Nebengruppen vermögen den Jodosogeruch in manchen Fällen

[1]) Die *m*-Jodidchloridbenzoësäure bildet sich leicht, wenn man die *m*-Jodbenzoësäure in Eisessig auflöst und in solcher Lösung chlorirt.

wohl zu modificiren, sie scheinen ihn aber nicht gänzlich verwischen zu können.

Die *m*-Jodosobenzoësäure explodirt mit Verpuffung, aber ohne Knall, zwischen 175—180°; eine Säure, die nicht mit Alkohol gereinigt worden war, explodirte schon bei 165°. Uebergiesst man die fein gepulverte Verbindung mit Wasser und trägt in dasselbe Schnitzelchen von blauem Lackmuspapier ein, so werden dieselben nach und nach geröthet, aber selbst nach mehreren Tagen noch nicht gebleicht (Unterschied zwischen *m*- und *p*-Jodosobenzoësäure). Trägt man die Säure in Alkohol, den man mit einigen Stückchen blauen Lackmuspapiers versehen hat, ein, dann wird letzteres schon binnen kurzer Zeit vollständig roth gefärbt. Dennoch muss die *m*-Jodosobenzoësäure als eine schwache Säure angesprochen werden. Mit einer kalten Kaliumcarbonatlösung übergossen, löst sie sich langsam ohne sichtbare Kohlensäureentwicklung auf; die Lösungen der Aetzalkalien nehmen die Verbindung rasch und leicht schon in der Kälte mit gelber Farbe auf. Um diese Säure auf ihre Beständigkeit in alkalischer Lösung zu prüfen, wurde ein kleiner Theil derselben mit verdünnter Natronlauge aufgekocht und darauf noch 5 Minuten im Dampfschrank weiter erhitzt. Die gelbe Lösung änderte sich bei dem Erwärmen scheinbar nicht und nach dem Ansäuern derselben mit Eisessig veranlasste sie bei Zusatz von Jodkalium eine starke Jodausscheidung. Auch gegen Alkohol ist die *m*-Jodosobenzoësäure recht beständig, so dass man sie mit demselben aufkochen darf, ohne sie wesentlich umzusetzen; erwärmt man sie indessen stundenlang mit diesem Agens, so wird sie vollständig zu *m*-Jodbenzoësäure reducirt und der Alkohol wird dabei zum Theil zu Aldehyd oxydirt. Beim Kochen mit Wasser bedarf die *m*-Jodosobenzoësäure einer langen Zeit bis zu ihrer völligen Umsetzung.

Dass Spuren dieser Säure in Alkohol und Aether löslich sind, vermag man leicht mit Hülfe der von mir entdeckten Jodkaliumreaction auf Jodosokörper nachzuweisen. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Aethers übergiesse man die geringen Rückstände mit Wasser und trage in dasselbe je ein Stückchen Jodkalium ein: beide Ausscheidungen veranlassen sofort starke Gelbfärbung der wässrigen Jodkaliumlösung. Ganz anders verhalten sich die weissen, krystallinischen Massen, die hinterbleiben, wenn man die wässrige Lösung, erhalten durch Kochen der *m*-Jodobenzoësäure mit Wasser, eindunstet; werden diese mit einer wässrigen Jodkaliumlösung übergossen und verrieben, so tritt nur schwache Gelbfärbung ein, die durch Zusatz von Eisessig verstärkt wird (Reaction von Jodoverbindungen). Heisse, wässrige Lösungen reagiren stark sauer, weil sie *m*-Jod- und *m*-Jodobenzoësäure enthalten; beim Zusatz von Jodkalium tritt deshalb auch sofort eine starke Jodausscheidung ein.

In Chloroform und Benzol ist die *m*-Jodosobenzoësäure vollständig unlöslich, die minutiösen, kaum wahrnehmbaren Rückstände, die nach dem Verdunsten der Lösungsmittel hinterbleiben, reagiren nicht auf Jodkalium. Eisessig dagegen nimmt diese Säure beim Kochen vollständig auf und beim Verdunsten desselben hinterbleibt eine hellgelbe, amorphe Verbindung zurück, die sich in mancher Beziehung ganz anders als das Ausgangsmaterial verhält; dieselbe explodirt nicht mehr beim Erhitzen, sondern sie zersetzt sich unter heftigem Aufschäumen. Kurz nach der Darstellung dieser Substanz lag ihr Zersetzungspunkt gegen 200°, einige Tage später blähte sie sich schon bei 185° auf und zersetzte sich dann vollständig unter starkem Aufschäumen bei 190°. Ich war anfangs des Glaubens, dass in der neuen Verbindung ein Acetat vorlag, gegen diese Annahme spricht aber die Thatsache, dass sie, mit Wasser übergossen, keine saure Reaction veranlasst und auch keine Essigsäure beim Kochen mit Wasser abgiebt. Acetate der Jodosoverbindungen zersetzen sich mit Wasser und beim Destilliren geht die Essigsäure rasch über. Da nun der erhaltene Körper gerade so wie die *m*-Jodosobenzoësäure aus wässrigen Jodkaliumlösungen Jod frei macht, so ist es höchst wahrscheinlich, dass derselbe das Anhydrid der Säure repräsentirt.

Uebergiesst man die *m*-Jodosobenzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt keine Explosion ein, wie dies beim Jodosobenzol der Fall ist, sondern sie löst sich langsam und ruhig mit dunkelgelber Farbe auf; verdünnt man solche Lösungen mit Wasser, so wird nur eine geringe gelbe Fällung erhalten, aber aus der verdünnten schwefelsauren Lösung lassen sich mit Hülfe von Jodkalium grössere Mengen eines ebenfalls gelblich erscheinenden Körpers gewinnen.

Auch rauchende Salpetersäure bringt die *m*-Jodosobenzoësäure nicht zur Explosion, sondern sie löst dieselbe ebenfalls langsam und mit gelber Farbe auf.

Kocht man die *m*-Jodosobenzoësäure mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sie sich in derselben auf; beim Erkalten schieden sich aus der erhaltenen Lösung theils amorphe, theils krystallinische graue Massen aus, die auf Jodkaliumlösungen nicht mehr einwirkten.

2. Metajodobenzoësäure, $C_6H_4(CO_2H)(JO_2)$ (1 : 3).

Die *m*-Jodobenzoësäure ist leicht nach der einen von mir angegebenen allgemeinen Darstellungsweise der Jodo- aus den Jodosoverbindungen erhältlich; kocht man eine nicht zu grosse Menge der *m*-Jodosobenzoësäure drei Stunden mit Wasser, so löst sie sich nach und nach, wenn auch sehr schwierig, unter Umsetzung vollständig auf. Dampft man die wässrige Lösung zur Trockne ein, so restirt eine weissgelbe Masse, die aus *m*-Jodo- und *m*-Jodbenzoësäure besteht.

Beide Säuren lassen sich durch Kochen des Rückstandes mit Eisessig sehr leicht von einander trennen: die *m*-Jodbenzoësäure geht dabei vollständig in Lösung, während die *m*-Jodobenzoësäure gereinigt zurückbleibt. — Die so gewonnene *m*-Jodobenzoësäure bildete kleine, gelbliche, unter dem Mikroskop farblos und durchsichtig erscheinende Säulen; sie explodirt bei 243° mit starkem Knall. In kochendem Wasser löst sich die *m*-Jodobenzoësäure äusserst schwer auf; solche Lösungen reagiren sauer und liefern beim Verdampfen des Wassers prachtvolle, wasserhelle Stäbchen. Die wässrigen Lösungen der Jodosäure geben, wenn sie mit Jodkalium versetzt werden, anfangs nur eine schwache Gelbfärbung, die sich indessen mit der Zeit verstärkt; durch Zusatz von Eisessig zu dem Lösungsgemisch lässt sich sofort eine intensivere Gelbfärbung hervorrufen (charakteristische Reaction der Jodoverbindungen). Kochender Eisessig nimmt die *m*-Jodobenzoësäure in so geringen Mengen auf, dass es mir nicht möglich war, sie daraus umzukrystallisiren; auch in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist sie so gut wie unlöslich, denn nach dem Verdampfen dieser zur Lösung angewandten Mittel hinterblieb fast kein wahrnehmbarer Rückstand. In kalter Natronlauge löst sich diese Säure schon in der Kälte auf; übergiesst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so geht sie, ohne zu explodiren, mit gelber Farbe in Lösung.

Beim Titriren der bei 243° explodirenden *m*-Jodobenzoësäure wurden 11.5 pCt. statt 11.42 pCt. Sauerstoff gefunden.

3. Parajodosobenzoësäure, $C_6H_4(CO_2H)(JO)(1:4)$.

Als Ausgangmaterial für die vorstehende Verbindung wurde die *p*-Amidobenzoësäure benutzt; dieselbe lässt sich über die schwefelsaure Diazosäure sehr leicht in die *p*-Jodbenzoësäure überführen. Es wurden zu diesem Zwecke 18 g *p*-Amidobenzoësäure in 100 g engl. Schwefelsäure, verdünnt mit 70 g Wasser, eingetragen; in den auf diese Weise erhaltenen steifen Krystallbrei, der von innen und aussen durch Eis gekühlt wurde, wurde eine eiskalte Lösung von Kaliumnitrit (11 g des Salzes, gelöst in 11 g Wasser) langsam und unter fortwährendem Umrühren eingetröpfelt; schliesslich wurde der durch vorstehende Operationen entstandene schwefelsaure Diazokörper mit einer Lösung von 40 g Jodkalium in 40 g Wasser langsam umgesetzt, und die Reactionsproducte 15 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die feste Ausscheidung abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute von der auf dem vorgeschriebenen Wege erhaltenen rohen *p*-Jodbenzoësäure war sehr befriedigend. Das gewonnene Material hatte eine rothbraune Farbe und liess sich durch einfaches Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol nicht vollständig reinigen, wohl aber dadurch, dass alkoholische oder auch Eisessiglösungen desselben mit Thierkohle gekocht wurden. Verwandelt man die fast gänzlich

entfärbte Säure in das Jodidchlorid und kocht dieses mit Alkohol, so wird die ursprüngliche Verbindung unter Chlorentwicklung und Aldehydbildung zurückgebildet: nach kurzem Erhitzen vermag man in der That mit Wasser aus der alkoholischen Lösung blendend weisse *p*-Jodbenzoësäure vom Schmp. 265—266° auszufällen.

Darstellungen der p-Jodosobenzoësäure.

1. Die *p*-Jodosobenzoësäure lässt sich aus dem ihr zugehörigen Jodidchlorid[1]) nach der gewöhnlichen Methode gewinnen. Wird die soeben dargestellte und kurze Zeit mit Wasser ausgewaschene *p*-Jodidchloridbenzoësäure mit verdünnter Natronlauge aufgelöst und darauf sofort mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert, so erhält man ein Gemisch von *p*-Jodoso- und *p*-Jodbenzoësäure als Fällung, in dem allerdings die letztere überwiegend vorhanden ist. Wäscht man den erhaltenen Niederschlag nach dem Abfiltriren mit Alkohol aus, so löst sich die *p*-Jodbenzoësäure auf und die *p*-Jodosobenzoësäure bleibt auf dem Filter zurück; um sie rasch trocken zu erhalten, verdränge man schliesslich den Alkohol durch Aether.

Von Wichtigkeit ist es, zu wissen, dass alkalische Auflösungen der *p*-Jodidchloridbenzoësäure, d. h. Lösungen eines Gemisches von *p*-jodosobenzoësaurem Natrium, unterchlorigsaurem Natrium etc. nach längerem Stehen — und zwar schon nach 15 Stunden — beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nur noch *p*-Jodbenzoësäure ausscheiden. Zum Verständniss dieser letzten Versuche muss noch mitgetheilt werden, dass ein grosser Ueberschuss von etwas concentrirterer Natronlauge angewandt worden war. Es ist somit wohl nicht daran zu zweifeln, dass die Ausbeuten an *p*-Jodosobenzoësäure grösser werden, wenn man beim Auflösen des Jodidchlorides sehr verdünnte Lauge verwendet und einen Ueberschuss davon soviel als möglich vermeidet, damit beim Uebersäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine zu grosse Wärme entwickelt wird.

2. Wird *p*-Jodidchloridbenzoësäure mittels einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat aufgelöst, so fällt beim sofortigen Uebersäuern solcher Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie auch mit Eisessig ein Gemisch von *p*-Jod- und *p*-Jodosobenzoësäure aus, in dem die letztere bei weitem überwiegt. Eigenthümlich ist es, dass die *p*-Jodosobenzoësäure, die durch Eisessig ausgefällt worden war, zum Theil gallertartig erschien und beim Trocknen an der Luft wie gallertartige Kieselsäure zusammenschrumpfte. Die Reaction der auf diese Weise dargestellten Säure auf Jodkaliumlösung ist eine starke; ihr Jodosogeruch ist intensiv.

[1]) Die *p*-Jodidchloridbenzoësäure wurde durch Chloriren der *p*-Jodbenzoësäure, gelöst in Eisessig, dargestellt.

3. Diejenigen Darstellungsmethoden, nach denen ich die *p*-Jodosobenzoësäure in grösserem Maasse zur weiteren Bearbeitung gewann, sind folgende:

a) *p*-Jodidchloridbenzoësäure wurde mit Wasser übergossen und sehr vorsichtig mit einer sehr verdünnten Natronlauge neutralisirt,

b) *p*-Jodidchloridbenzoësäure wurde mit Wasser übergossen, und die stark sauer reagirende Flüssigkeit unter Umrühren mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung neutralisirt,

c) *p*-Jodidchloridbenzoësäure wurde mit Wasser übergossen und darauf unter Zerreiben und Umrühren mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium-Natriumcarbonat (erhalten durch Umsetzung von Chlorkalk mit Natriumcarbonat) neutralisirt.

Bei gedachten Neutralisationen wird das Chlor meist zum grössesten Theil durch Sauerstoff ersetzt; die entstehende *p*-Jodosobenzoësäure bleibt dabei fast gänzlich ungelöst. Nach dem Verlauf von einem Tage wurden die festen Massen, die einen lichten Teint angenommen hatten, abfiltrirt und so lange mit Wasser ausgewaschen bis neutrale Reaction nachgewiesen wurde. Es ist nämlich zu constatiren, dass die Flüssigkeiten nach dem Stehen fast immer wieder saure Reaction annahmen — nur mit Natronlauge kann die Neutralisation so getroffen werden, dass sie bleibend ist.

4. Auch durch Umsetzung mit Wasser lässt sich die *p*-Jodidchloridbenzoësäure in die Jodosoverbindung umwandeln; man erhält allerdings auf diesem Wege keine grosse Ausbeute, aber doch ein recht reines Product. Bei der Vollziehung vorstehenden Prozesses wurde die Jodidchloridbenzoësäure verrieben, auf ein Filter gebracht und mit Wasser übergossen; nachdem dies geschehen, wurde fortwährend Wasser in den Trichter eingeleitet; Zufluss und Abfluss des Wassers wurden regulirt. Die Behandlung des Jodidchlorides mit Wasser ist so lange fortzusetzen bis das Abwasser keine Chlorreaction mehr giebt.

Analysirt wurde sowohl eine *p*-Jodosobenzoësäure, die durch Neutralisation der *p*-Jodidchloridbenzoësäure mit Natronlauge, als auch eine solche, die durch Umsetzung des Jodidchlorides mit Wasser erhalten worden war. Beide Säuren wurden nach dem Auswaschen mit Wasser an der Luft getrocknet, fein zerrieben und mit kaltem Alkohol ausgeschüttelt, um anhängende *p*-Jodbenzoësäure zu entfernen. Beim Titriren der mit Wasser dargestellten Säure wurden alsdann 5.45 pCt., beim Titriren der mit Lauge erzeugten Säure 5.8 pCt. statt 6.06 pCt. Sauerstoff erhalten.

Die *p*-Jodosobenzoësäure ist in reinem Zustande fast weiss und hat nur einen geringen gelben Anflug, sie ist wie das Jodosobenzol amorph und hat einen intensiven Jodosogeruch. Die Säure, die mit

Wasser dargestellt und mit Alkohol ausgezogen war, explodirte bei 210° unter Verpuffung aber ohne Knall, eine zwei Stunden lang mit Wasser ausgekochte Säure explodirt bei 212°; diejenige Säure dagegen, die mit Natronlösung gewonnen worden war, explodirte schon bei 203 und 205°. Dicht vor ihrer Explosion sind die beiden Jodosobenzoësäuren noch nicht umgesetzt: die *p*-Jodosobenzoësäure wurde bei einer Temperatur von 200° dem Bade noch unversehrt entnommen, dieselbe zeigte beim Uebergiessen mit wässriger Jodkaliumlösung sofort starke Jodosoreaction, und die *m*-Jodosobenzoësäure hatte bei 170° ihre gelbe Farbe noch vollkommen beibehalten.

Die *p*-Jodosobenzoësäure ist als solche unlöslich in Chloroform, Benzol und Alkohol und es ist damit constatirt, dass man auch diese Säure mit Alkohol kurze Zeit auskochen darf, um sie von der *p*-Jodbenzoësäure zu befreien; in Aether ist sie etwas löslich: die äusserst geringe, feste Masse, die beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückgeblieben war, reagirte sofort mit wässriger Jodkaliumlösung. Mit Wasser wurde die *p*-Jodosobenzoësäure zwei Stunden gekocht, um sie in die *p*-Jodosäure überzuführen, aber selbst nach einer so langen Zeit des Erhitzens war der grösste Theil des Ausgangsmaterials unverändert geblieben und hatte noch den Explosionspunkt 212°, überdies zeigte die Substanz die Jodosoreaction. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung schieden sich weisse krystallinische Massen aus, die bei 260° schmolzen; sie bestehen somit sicherlich zum grössesten Theil aus *p*-Jodbenzoësäure, scheinen aber auch geringe Mengen von *p*-Jodobenzoësäure zu enthalten, denn übergiesst man den Körper mit wässriger Jodkaliumlösung, so wird kaum Gelbfärbung erzeugt, dieselbe tritt aber sofort ein, wenn noch Eisessig hinzugefügt wird.

In Eisessig löst sich die *p*-Jodosobenzoësäure erst bei längerem Kochen auf; nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt eine amorphe, fast weisse Masse zurück, die beim Erhitzen bei 165—170° stark zusammenschrumpft; bei 205° fängt sie an sich zu bräunen, wird immer dunkler und dunkler und schmilzt schliesslich zwischen 240—250°. Uebergiesst man die durch Kochen mit Eisessig erhaltene Masse mit Wasser, so reagirt dasselbe selbst nach längerem Stehen nicht sauer; das blaue Papier wird aber nach und nach entfärbt. Diese Reaction spricht dafür, dass keine essigsaure *p*-Jodosobenzoësäure vorliegen kann: der erhaltene Körper ist höchst wahrscheinlich ein Anhydrid der Säure.

Die *p*-Jodosobenzoësäure löst sich ohne Explosion und ohne Gasentwicklung mit gelber Farbe ebensowohl in conc. Schwefelsäure als auch in rauchender Salpetersäure auf; versetzt man diese Lösungen mit Wasser, so werden weissgelbe Fällungen erhalten.

Bei der Reduction mit Jodkalium und Essigsäure verwandelt sich die *p*-Jodosobenzoësäure in *p*-Jodbenzoësäure vom Schmp. 265—266°.

Die *p*-Jodosobenzoësäure ist nur eine schwache Säure, sie vermag indessen empfindliches Lakmuspapier deutlich zu röthen; in Aetz- und kohlensauren Alkalien löst sie sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. — Die *p*-Jodosobenzoësäure ist ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel, sie bleicht Lackmus- und Indigolösungen schon in der Kälte. — Diese hervorragende Eigenschaft der Säure ist sehr wahrscheinlich zum Theil der Grund dafür, dass sie bislang nicht dargestellt werden konnte. Sucht man die *p*-Jodosobenzoësäure über ihr Jodidchlorid zu gewinnen, so dürfte unter Umständen die unterchlorige Säure, deren Auftreten man dabei nicht verhindern kann, die Umsetzung derselben nach folgender Gleichung herbeiführen:

$$p\text{-}C_6H_4(CO_2H)JO + HOCl = p\text{-}C_6H_4(CO_2H)J + O_2 + HCl.$$

Die Begründung dafür, dass die *p*-Jodosobenzoësäure nicht in die Erscheinung tritt, wenn man die *p*-Jodbenzoësäure mit Oxydationsmitteln behandelt, wird man wohl ebenfalls darin zu suchen haben, dass das entstehende Oxydationsproduct durch das oxydirende Agens selbst wieder reducirt wird, z. B.:

$$p\text{-}C_6H_4(CO_2H)JO + \rightleftarrows O = C_6H_4(CO_2H)J + O_2.$$

Als Beweismaterial für meine Ansicht führe ich die folgenden, von mir ausgeführten Versuche an: 1. Auflösungen der *p*-Jodidchloridbenzoësäure in sehr verdünnter Natronlauge lieferten bei sofortiger Fällung mit verdünnter Schwefelsäure, wenn die Wärmeentwicklung beim Uebersäuern nicht zu gross wurde, eine grössere oder geringere Ausbeute von *p*-Jodosobenzoësäure; eine Lösung dagegen, die erst nach längerem Stehen angesäuert ward, schied nur noch *p*-Jodbenzoësäure aus. 2. Eine Auflösung von *p*-Jodidchloridbenzoësäure in einer unterchlorigsauren Natriumlösung lieferte selbst bei sofortiger Fällung mit verdünnter Schwefelsäure nur *p*-Jodbenzoësäure und keinen Jodosokörper. — Als interessantes und merkwürdiges Versuchsresultat ist noch zu erwähnen, dass eine *p*-Jodosobenzoësäure, die an der Luft getrocknet worden war und bereits eine Zeit lang gelegen hatte, beim sofortigen Uebersäuern ihrer Lösung in unterchlorigsaurem Natrium mit verdünnter Schwefelsäure zum grössten Theil wieder als solche ausgefällt wurde. — Dieses Ergebniss bestimmt mich, nochmals Versuche anzustellen, um zu eruiren: 1. welche Concentrationen der Laugen und welche sonstigen Bedingungen obwalten müssen, um die *p*-Jodidchloridbenzoësäure gänzlich nach der Gleichung

$$C_6H_4(CO_2H)JCl_2 + 3\,NaOH = C_6H_4(CO_2Na)J + NaCl + NaOCl + 2H_2O$$

umzusetzen, und 2. ob die unterchlorige Säure und ihre Salze wirk-

lich im Stande sind, frisch gebildete *p*-Jodosobenzoësäure zu *p*-Jodbenzoësäure zu reduciren.

Am Schlusse meiner Abhandlung[1]) angelangt, unterlasse ich es nicht, einen kurzen vergleichenden Ueberblick über die drei nunmehr bekannt gewordenen Oxydationsproducte der drei isomeren Jodbenzoësäuren zu geben: Es existiren nur 2 Jodosobenzoësäuren, welche die Jodosogruppe $-JO$ enthalten, es sind dies die *m*- und *p*-Verbindungen. Diese beiden Säuren reagiren deutlich, wenn auch schwach, sauer und werden nicht nur durch ihren intensiven Geruch, sondern auch dadurch, dass sie sich beim Kochen mit Wasser in Jodo- und Jodsäuren umsetzen, als wahre Jodosoverbindungen gekennzeichnet. — Das *o*-Hydroxyjodbenzoat, d. h. die durch Oxydation der *o*-Jodbenzoësäure entstehende Verbindung ist keine Jodosobenzoësäure, denn sie hat weder Jodosogeruch, noch setzt sie sich beim Kochen mit Wasser in der für Jodosoverbindungen charakteristischen Weise um. Das

[1] Vorstehende Abhandlung sehe ich mich veranlasst zu veröffentlichen, um die Art des »Niveaus« meiner Arbeiten und »Polemik« auf dem Gebiete der Jodosochemie zu kennzeichnen und das »Niveau« der V. Meyer'schen Kritik zu charakterisiren. — Ich erachte es auch nicht für »überflüssig«, die neueste kurze Polemik, die V. Meyer in diesem Sommer (diese Berichte **27**, 1592) gegen mich gerichtet hat, zu beleuchten, weil sie »auf demselben Niveau steht« wie seine früheren mich betreffenden Ausführungen in diesen Berichten. — Zu der von ihm geführten Vertheidigung, der von ihm in unsere Wissenschaft eingeführten Nomenclatur bemerke ich:

1. Gerade weil die von mir als »Jodiniumverbindungen« bezeichneten Körper dadurch entstehen, dass aromatische Alkyljodide, die »einwerthiges« Jod enthalten, in Verbindungen mit »dreiwerthigem« Jod übergeführt werden, dürfen sie nicht Jodoniumverbindungen genannt werden. Ammoniumverbindungen entstehen nicht aus Körpern mit einwerthigem Stickstoff — solche existiren bekanntlich nicht —, sondern sie entstehen aus Verbindungen mit dreiwerthigem Stickstoff, der bei ihrer Umwandlung in fünfwerthigen Stickstoff übergeht. Wie die Ammoniumverbindungen fünfwerthigen Stickstoff, so müssen auch die analog zusammengesetzten Jodoniumverbindungen fünfwerthiges Jod enthalten. Dass Verbindungen wie $J^V(Alk.)_4J^I$ u. s. w. bis jetzt noch nicht existiren, ist doch sicherlich kein Grund dafür, anzunehmen, dass sie nicht dargestellt werden können, und ihren Namen einer Körperklasse beizulegen, der er durchaus nicht zukommt. — Jodidchloride werden erst dargestellt seit dem Jahre 1885, die Jodosobasen entdeckte ich im Jahre 1892, und das Diphenyljodhydroxyd, $H_5C_6J(OH)$, gewann V. Meyer im Jahre 1894, nachdem ich schon 1893 (siehe diese Berichte **26**, 360) vorausgesagt hatte, dass eine solche Verbindung einen stark basischen Charakter haben werde.

2. Dass es in der That mein »Geschmack« ist, wirklich erkannte Verbindungen mit den richtigen chemischen Namen zu benennen, und dass es nicht mein Geschmack ist, unrichtige Namen von Körpern als »ehrliche« zu bezeichnen: das Wort »ehrlich« muss in dem bekannten, allgemein gebräuchlichen Sinne beibehalten und angewandt werden.

o-Hydroxyjodbenzoat hat weder entschiedene saure Reaction, noch bleicht es unter gewöhnlichen Bedingungen Lackmus- und Indigolösung. Die beiden wirklichen Jodosobenzoësäuren entfärben Indigolösung schon bei gewöhnlicher Temperatur; beide unterscheiden sich aber dadurch, dass die *p*-Jodosobenzoësäure Lackmuspapier bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb kurzer Zeit bleicht, während die oxydirende Wirkung der *m*-Jodosobenzoësäure auf Lackmus erst beim Erwärmen oder nach dem Stehen der mit Wasser übergossenen Gemische nach vielen Tagen sichtbar wird.

Einige andere wichtige, zum Theil unterscheidende Eigenschaften der drei vorstehenden Verbindungen wolle man aus folgender Tabelle entnehmen:

Formel	Explpkt.	Farbe	Form
o-$H_4C_6 . CO_2 . J . OH$	gegen 250°	weiss	lange, dünne, schmale Lamellen
m-$H_4C_6(CO_2H)JO$	gegen 180°	gelblich	amorph
p-$H_4C_6(CO_2H)JO$	gegen 210°	weissgelb	amorph.

Freiburg i. Br., den 10. August 1894.

440. E. Knoevenagel: Ueber Derivate des 1, 3-Diketocyclohexans (Dihydroresorcins).

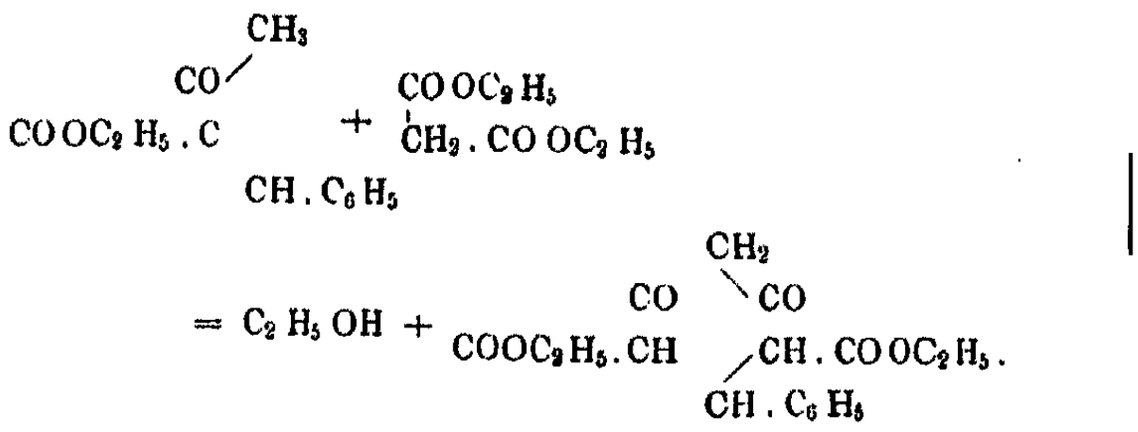
(Eingegangen am 14. August.)

Durch die im letzten Heft dieser Berichte S. 2053 von D. Vorländer gemachte Mittheilung über die Einwirkung von Malonsäureester auf Benzylidenaceton, sowie durch den von A. Michael über denselben Gegenstand für die Sitzung vom 23. Juli angemeldeten Vortrag, sehe ich mich veranlasst, über ähnliche Versuche zu berichten, welche mich in Gemeinschaft mit den Herren H. Vieth, R. Biedermann und O. Manitz schon längere Zeit beschäftigen.

Bereits vor mehr als einem Jahre liess H. Vieth[1]) Malonsäureester auf Benzylidenacetessigester bei Gegenwart von Kaliumalkoholat einwirken und erhielt einen Körper von der Zusammensetzung

[1]) Inaugural-Dissertation. Heidelberg 1893.

$C_{18}H_{20}O_6$, dessen Entstehung durch folgende Reactionsgleichung interpretirt wurde:



Aus diesem Körper wurde durch Eliminirung der beiden Carboxäthylgruppen das von Vorländer beschriebene Phenyldihydroresorcin (5-Phenyl-1, 3-diketocyclohexan) erhalten.

Als ich diese Versuche anstellte, fiel es mir nicht auf, dass auch A. Michaël und P. Freer[1]), durch Einwirkung von Zimmtsäureester auf Acetessigester, als schliessliches Endproduct das gleiche 5-Phenyl-1, 3-diketocyclohexan erhalten hatten. Obgleich mir die betreffende Arbeit bekannt war, entging mir doch die Erkenntniss der Identität beider Körper, und zwar wohl deshalb, weil Michael und Freer die Constitution der betreffenden Körper nicht erkannt hatten, und weil überdies die Wege, auf denen Michael und Freer einerseits und Vieth und ich andererseits zu den Körpern gelangten, verschieden von einander waren.

Anstatt den Malonsäureester mit Benzylidenacetessigester in Reaction zu versetzen, liess ich ihn auch auf Benzylidenaceton einwirken und kam hierbei der Hauptsache nach zu denselben Resultaten, die Vorländer[2]) beschrieben hat.

Nach diesen Beobachtungen entsteht stets ein und dasselbe Endproduct, einerlei ob man Acetessigester auf Zimmtsäureester einwirken lässt, oder ob manMalonsäureester mit Benzylidenaceton oder Benzylidenacetessigester zusammenbringt.

Die Vermuthung, dass allgemein aus δ-Ketonsäureestern, welche dem Carboxäthyl an sechster Stelle ein Methyl gegenüber enthalten, durch Alkohol abspaltende Mittel Derivate des 1, 3-Diketocyclohexans entstehen könnten, veranlasste mich, die Möglichkeit solcher Ringschliessungen auch in anderen Fällen zu prüfen.

Das Resultat der bisherigen Versuche hat die ausgesprochene Vermuthung in jeder Hinsicht bestätigt. Zuerst wollte es mir, wie Michaël und Vorländer auch, nur gelingen das Endproduct mit ringförmigem Molekül zu isoliren; auf einem anderen Wege konnte später

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 43, 390. [2]) Diese Berichte 27, 2053.

aber auch der zuerst als Zwischenproduct entstehende δ-Ketonsäureester dargestellt und secundär in den Ringkörper übergeführt werden.

Lässt man nämlich auf ein Gemenge gleicher Moleküle Benzylidenacetessigester und Malonsäureester an Stelle des Kaliumalkoholats, Diäthylamin einwirken, so lagern sich die beiden Componenten zusammen zum Malonsäureesterbenzylidenacetessigester.[1])

$$\begin{array}{c} CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\

Analyse: Ber. Procente: C 63.4, H 6.87.
Gef. » » 63.3, 63.1, » 6.88, 6.53.

Einwirkung von Alkalien auf Malonsäureesterbenzylidenacetessigester.

Behandelt man das eben beschriebene Anlagerungsproduct mit alkoholischer Kalilauge oder mit Kaliumalkoholat in der Kälte, so erhält man das Kalisalz des 5-Phenyl-4, 6-dicarboxäthyl-1, 3-diketocyclohexans.

Weit einfacher erhält man diesen Körper aber direct aus Benzylidenacetessigester und Malonsäureester, wenn man gleiche Moleküle beider in Alkohol gelöst mit alkoholischer Kalilauge (1 Mol.) in der Kälte versetzt. Es scheidet sich dann allmählich ein dicker Krystallbrei des Kaliumsalzes des 5-Phenyl-4, 6-dicarboxäthyl-1, 3-diketocyclohexans aus.

Durch Zerlegen mit Salzsäure erhält man daraus das entsprechende Diketocyclohexan vom Schmp. 156°.

Der Körper ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, Ligroïn und Benzol, löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig und leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

Analyse: Ber. Procente: C 65.06, H 6.02.
Gef. » » 64.84, » 6.16.

5-Phenyl-1, 3-diketocyclohexan. (Phenyldihydroresorcin).

Erwärmt man das 5-Phenyl-4, 6-dicarboxäthyl-1, 3-diketocyclohexan, oder auch direct das durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf ein Gemenge von Malonsäureester und Benzylidenacetessigester in der Kälte erhaltene Kalisalz mit 5—6 Mol. Kalihydrat in wässrig-alkoholischer Lösung, so tritt Verseifung ein, und beim Ansäuern der eingeengten Lösung mit conc. Salzsäure scheidet sich unter starker Kohlensäureentwicklung das 5-Phenyl-1, 3-diketocyclohexan aus. Es schmilzt aus Eisessig umkrystallisirt bei 187—188° (Vorländer 184°; Michaël 184—185°).

Der Körper ist kaum löslich in Wasser, Ligroïn und Benzol, etwas löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in Aether und leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in Alkalien.

Analyse: Ber. Procente: C 76.59, H 6.39.
Gef. » » 76.50, » 6.50.

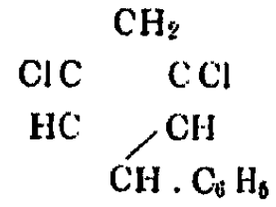
Der Körper ist nach Analyse und Eigenschaften völlig identisch mit dem von Michaël und von Vorländer erhaltenen Producte.

Bei der

Einwirkung von Phosphorpentachlorid (2 Mol.) auf 5-Phenyl-1, 3-diketocyclohexan (1 Mol.)

in Chloroformlösung in der Kälte, erhält man nach dem Waschen der Chloroformlösung mit Wasser, beim Fractioniren im Vacuum ein

bei 22 mm Druck constant von 178—179° unter geringer Zersetzung siedendes, stark lichtbrechendes Oel von der Zusammensetzung eines Dichlordihydrodiphenyls, dem wahrscheinlich folgende Constitutionsformel zukommt:

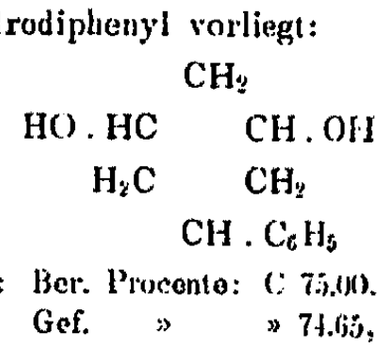


Analyse: Ber. Procente: C 64.00, H 4.44, Cl 31.55.
Gef. » » 65.04, » 4.36, » 30.3.

Dass bei der Analyse zu wenig Chlor und zu viel Kohlenstoff gefunden wird, erklärt sich aus der theilweisen Zersetzung unter Salzsäureabspaltung, die der Körper erleidet, wenn man ihn im Vacuum destillirt.

Behandelt man das Dichlordihydrodiphenyl mit Anilin, so erhält man bei gelindem Erwärmen einen in glänzenden Schuppen krystallisirenden stickstoff- und chlorhaltigen Körper, dessen Natur noch der Aufklärung bedarf. Der Körper zersetzt sich beim Erwärmen ohne vorher zu schmelzen. Er ist leicht löslich in heissem Anilin und Eisessig, weniger in Alkohol und sehr wenig löslich in Ligroïn, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Durch Reduction des 5-Phenyl-1, 3-diketocyclohexans mit Natrium und Alkohol erhält man einen aus Wasser schön krystallisirenden Körper von 157° Schmelzpunkt, in welchem der Darstellung und Analyse nach wahrscheinlich ein Derivat des *m*-Chinits, ein Dihydroxyhexahydrodiphenyl vorliegt:



Analyse: Ber. Procente: C 75.00. H 8.33.
Gef. » » 74.65, » 8.52.

Einwirkung von Salzsäure auf Malonsäureesterbenzylidenacetessigester.

Mit Alkalien erhält man wie oben erwähnt aus Malonsäureesterbenzylidenacetessigester das 5-Phenyl-1.3-diketocyclohexan. Leitet man aber in die alkoholische Suspension des Esters trocknes Salzsäuregas unter Kühlung mit einer Kältemischung ein und vertreibt nach etwa 2 Stunden die Salzsäure und den Alkohol auf dem Wasserbade unter Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes, so bleibt ein Oel zurück, das bald erstarrt.

Das Product krystallisirt aus Alkohol in weissen Krystallen, die einen Schmelzpunkt von 85 — 86° haben. Der Körper löst sich in Alkohol und Eisessig, ist sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in Kalilauge.

Nach der Analyse kommt ihm die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_3$ zu:

Analyse: Ber. Procente: C 69.90, H 6.80.
Gef. » » 69.95, 69.65, » 6.71, 6.60.

Seine Zusammensetzung und sein Schmelzpunkt deuten auf Identität mit der β-Phenyl-γ-acetylbuttersäure von Vorländer; trotz dieser Uebereinstimmung ist er nach seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Alkalien unzweifelhaft verschieden davon. Erst später, wenn die Untersuchung dieses Körpers abgeschlossen sein wird, werde ich Näheres über ihn und seine Beziehung zur β-Phenyl-γ-acetylbuttersäure mittheilen.

Die β-Phenyl-γ-acetylbuttersäure, welche Vorländer (loc. cit.) beschreibt, erhielt auch ich durch mehrstündiges Kochen des 5-Phenyl-1.3-diketocyclohexans mit 40 pCt. Schwefelsäure und fand ihre Eigenschaften in völliger Uebereinstimmung mit Vorländer's Angaben. Da Vorländer nach gefälliger brieflicher Mittheilung diese Säure näher zu untersuchen gedenkt, so werde ich mich nicht weiter mit ihrem Studium beschäftigen. Bemerken möchte ich nur noch, dass sie auch zu entstehen scheint, wenn man das oben beschriebene Dichlordihydrodiphenyl mit Wasser längere Zeit im Rohr auf 160—165° erhitzt.

Anlagerung von Aethylmalonsäureester an Benzylidenacetessigester.

Gleiche Moleküle Aethylmalonsäureester und Benzylidenacetessigester lagern sich bei Gegenwart von Diäthylamin zusammen. Das Reactionsgemisch verwandelt sich nach mehreren Tagen in einen festen Krystallbrei. Die Krystalle schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 154°.

Analyse: Ber. Procente: C 65.0, H 7.38.
Gef. » » 65.3, » 7.21.

Der Körper ist löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol, Eisessig und heissem Wasser; er ist fast unlöslich in Ligroïn und löslich in Alkalien.

Einwirkung von Salzsäure auf Aethylmalonsäureesterbenzylidenacetessigester.

Trocknes Salzsäuregas wirkt auf den Aethylmalonsäureesterbenzylidenacetessigester ebenso ein wie auf die oben behandelte äthylärmere Verbindung. Man erhält Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 90° schmelzen.

Der Körper ist löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkalien. Auch über diesen Körper werde ich später ausführlich berichten.

Einwirkung von Malonsäureester auf Benzylidenaceton.

Auf gleiche Moleküle Malonsäureester und Benzylidenaceton liess ich Natriumalkoholat (1 Mol.) einwirken. Nach zweitägigem Stehenlassen in der Kälte hatte sich ein Krystallbrei des Natriumsalzes abgeschieden. Zersetzt man das Natriumsalz mit Salzsäure, so erhält man ein Oel, das bald erstarrt. Die Masse wird aus Benzol oder aus Wasser umkrystallisirt und schmilzt bei 140° (Vorländer 143°; Michaël 144—145°).

Analyse: Ber. Procente: C 69.2, H 6.2.
Gef. » » 68.9, » 6.2.

Die Eigenschaften des Körpers entsprechen den von Vorländer angegebenen. Durch Verseifung mit Alkalien giebt er die zugehörige Säure und unter Kohlensäureabspaltung das 5-Phenyl-1.3-diketocyclohexan. Verseift man den Körper durch Kochen mit 40 procentiger Schwefelsäure, so erhält man bei kurzer Dauer des Kochens 5-Phenyl-1.3-diketocyclohexan und nach längerem Kochen die β-Phenyl-γ-acetylbuttersäure. Da diese Reactionen in das Arbeitsgebiet von Vorländer hineinreichen, werde ich nicht weiter darauf eingehen.

Nur einen Körper, der durch

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 5-Phenyl-6-carboxäthyl-1.3-diketocyclohexan

entsteht, möchte ich noch erwähnen, um die Angaben von Vorländer zu vervollständigen.

Löst man das 5-Phenyl-6-carboxäthyl-1.3-diketocyclohexan in sehr wenig Eisessig unter gelindem Erwärmen und fügt nach dem Erkalten etwas mehr als 1 Mol. Phenylhydrazin hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit röthlich und erstarrt bald zu einem dicken Krystallbrei. Die Krystalle scheiden sich aus verdünntem Alkohol in hellgelben Schuppen ab und schmelzen bei 130°.

Der Körper ist leicht löslich in kaltem Wasser und Ligroïn. In Alkalien sowie in Säuren ist er löslich.

Nach der Analyse liegt in dem Körper ein Monohydrazon vor.

Analyse: Ber. Procente: C 72.0, H 6.2, N 8.0.
Gef. » » 72.4, » 5.9, » 7.8.

Da es bisher nicht gelingen wollte, unter Alkoholabspaltung ein Pyrazolonderivat aus dem Körper zu gewinnen, bin ich geneigt, ihm die Constitution:

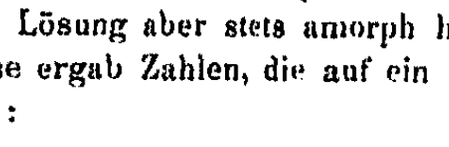
$$\begin{array}{rl} & CH_2 \\ C_6H_5NH.N:C & CO \\ H_2C & CH.COOC_2H_5 \\ & CH.C_6H_5 \end{array}$$

zuzuschreiben.

Einwirkung von Malonsäureester auf Aethylidenacetessigester.

Werden je 1 Mol. Aethylidenacetessigester und Malonsäureester unter Abkühlung mit einem Molekül Kaliumalkoholat in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so scheidet sich im Laufe von 24 Stunden ein dicker Krystallbrei eines Kaliumsalzes ab. Durch Zersetzen mit concentrirter Salzsäure wird aus ihm ein bald erstarrendes Oel erhalten, das aus warmem Benzol in gut ausgebildeten flachen Krystallen erhalten wird, die bei 85° schmelzen.

Die Analyse liess die Substanz als 5-Methyl-4.6-dicarboxäthyl-1.3-diketocyclohexan:



erkennen.

Analyse: Ber. Procente: C 57.77, H 6.66.
Gef. » » 57.6, 57.42. » 6.8, 6.9.

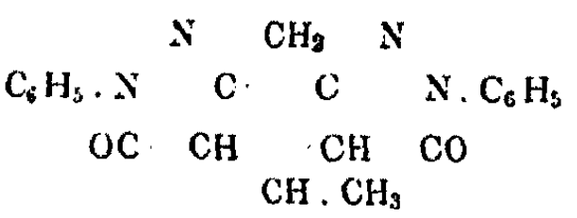
Der Körper ist in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol, Benzol und Eisessig löslich, und in Ligroïn unlöslich. In Wasser löst er sich ebenfalls und krystallisirt daraus mit 1 Mol. Krystallwasser (Schmp. 75°). Im Vacuumexsiccator wird dem wasserhaltigen Körper das Krystallwasser vollständig entzogen, wobei sich der Schmelzpunkt auf 85° erhöht.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 5-Methyl-4.6-dicarboxäthyl-1.3-diketocyclohexan.

Erhitzt man das 5-Methyl-4.6-dicarboxäthyl-1.3-diketocyclohexan mit 2 Mol. Phenylhydrazin eine Stunde lang im Trockenschrank auf 120°, so entsteht unter Wasserabspaltung ein fester Körper.

Er schmilzt bei 315° und ist fast in allen Lösungsmitteln (Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Nitrobenzol, Amylal) unlöslich; in heissem Alkohol und in Eisessig ist er in geringer Menge löslich, kommt aus der Lösung aber stets amorph heraus.

Die Analyse ergab Zahlen, die auf ein Hexamethylendipyrazolon von der Formel:



stimmten.

Analyse: Ber. Procente: C 70.39, H 5.02, N 15.64.
Gef. » » 70.10, » 5.06, » 15.50.

Der Körper ist wie das Pyrazolon sowohl in Alkalien als auch in Säuren löslich. Das schwefelsaure Salz krystallisirt sehr schön in kleinen weissen Krystallen; das Natronsalz und das Kalisalz sind *ausserordentlich leicht löslich und stark hygroskopisch.*

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

441. E. Knoevenagel: Ueber eine Darstellungsweise der Glutarsäure.

(Eingegangen am 14. August.)

In einer vor mehreren Monaten an die Redaction von Liebig's Annalen eingesandten Abhandlung über 1.5-Diketone werden schon früher an diesem Orte kurz erwähnte, Condensationen zahlreicher Körper vom Typus des Acetessigesters mit Aldehyden, unter Verwendung primärer oder secundärer Amine als Condensationsmittel, ausführlich besprochen.

Es hat sich gezeigt, dass auch der Malonsäureester mit Aldehyden unter den gleichen Bedingungen wie der Acetessigester reagirt:

Bringt man 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Malonsäureester und einer geringen Menge Diäthylamin oder Piperidin zusammen, so bildet sich unter Wasseraustritt Methylendimalonsäureester,

$$CH_2O + \begin{matrix} COOC_2H_5 . CH_2 . COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 . CH_2 . COOC_2H_5 \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} COOC_2H_5 . CH . COOC_2H_5 \\ CH_2 \\ COOC_2H_5 . CH . COOC_2H_5 \end{matrix}$$

welcher in bekannter Weise in Glutarsäure übergeführt wurde.

Diese Darstellungsweise der Glutarsäure schliesst sich am meisten an die Methode von Komnenos[1]) an, nach welcher Malonsäureester und ein Aldehyd mittels Essigsäureanhydrid condensirt werden.

Für die Glutarsäure selbst giebt es eine grosse Zahl Darstellungsweisen, die ich hier indessen unerwähnt lasse. Ich möchte nur darauf hinweisen, dass sie alle durch das im Folgenden näher beschriebene Darstellungsverfahren, sowohl an Einfachheit und Leichtigkeit der Ausführung, als auch in Bezug auf Ausbeute übertroffen werden dürften.

[1]) Ann. d. Chem. 218, 145.

Methylendimalonsäureester.

32 g Malonsäureester werden mit 8 g 40proc. wässriger Formaldehydlösung zusammengegeben und unter Kühlung mit Eiswasser 0.5 g Diäthylamin hinzugesetzt. Die Mischung lässt man im gut verschlossenen Gefässe 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt schliesslich zur Vollendung der Reaction noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Das im Laufe der Reaction sich abscheidende Wasser wird abgehoben und das zurückbleibende Oel im Vacuum fractionirt. Ein vorheriges Trocknen des Oeles ist unnöthig, wenn man bei der Vacuumdestillation die Temperatur so lange nicht über 50° steigert, bis alles Wasser abdestillirt ist. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel findet beim späteren Ueberdestilliren des Oeles kein Stossen der Flüssigkeit statt, und es gehen unter 12 mm Druck bei 190—200° 30 g (entsprechend 90 pCt. der Theorie) fast ganz reiner Methylendimalonsäureester über.

Durch nochmaliges Fractioniren erhält man den Ester völlig rein von 197—198° Siedepunkt bei 15 mm Druck.

Glutarsäure.

Zur Ueberführung des Methylendimalonesters in Glutarsäure wurden 10 g desselben mit 10 g conc. wässriger Salzsäure, die mit 10 ccm Wasser verdünnt waren, 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Alsdann wurde zur Trockne verdampft und die zurückbleibende Glutarsäure im Vacuum zwischen 185 und 195° bei 10 mm Druck überdestillirt. Um eine geringe Menge Anhydrid, welches sich bei der Destillation bildet, in Säure zurückzuverwandeln, erwärmt man das Destillat mit wenigen Tropfen Wasser. Krystallisirt man das Product dann aus Benzol um, so schmilzt es scharf bei 97—98°.

Aus 10 g Methylendimalonester erhält man 3 g (entsprechend 75 pCt. der Theorie) reine Glutarsäure.

Hrn. H. Paveck bin ich für die Ausarbeitung dieser Methode zu Danke verpflichtet. Gemeinschaftlich mit demselben habe ich Versuche in Angriff genommen, auch die Homologen der Glutarsäure auf diesem Wege darzustellen. Sobald die Versuche abgeschlossen sind, soll ausführlich darüber berichtet werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

442. E. Knoevenagel: Synthese des symmetrischen Carvacrols.

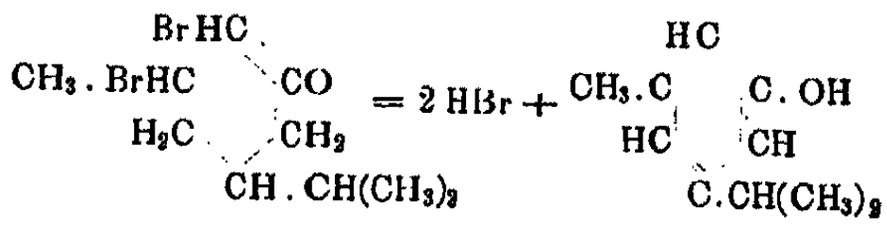
(Eingegangen am 14. August.)

Im vorigen Jahre machte ich an diesem Orte Mittheilung »über eine Synthese von Phenolen mittels Acetessigester«.

Jetzt ist es mir gemeinschaftlich mit Hrn. F. Neurath auch gelungen, den aus Acetessigester und Isobutylaldehyd bereits früher erhaltenen und kurz beschriebenen *m*-Campher (3-Methyl-5-isopropyl-Δ_2-keto-*R*-hexen) in das entsprechende Phenol überzuführen.

Dieses bisher unbekannte *s*-Carvacrol gewinnt man wie das früher beschriebene *m*-Kresol und *s*-Xylenol:

Der *m*-Campher wird zunächst in der Kälte in Eisessiglösung mit zwei Atomen Brom zusammengebracht. Dadurch entsteht ein sehr unbeständiges Dibromid des *m*-Camphers, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur in steter Bromwasserstoffabspaltung begriffen ist. Bei höherer Temperatur verliert es sämmtliches Brom in Gestalt von Bromwasserstoff und geht in *s*-Carvacrol über nach der Gleichung:



Das *s*-Carvacrol schmilzt im reinen Zustande bei 54° und siedet bei 241°. Es riecht phenolartig, ist in Alkali äusserst leicht löslich, giebt aber mit Eisenchlorid keine Färbung.

Analyse: Ber. Procente: C 80.0 H 9.3.
Gef. » » 79.7 » 9.4.

Behandelt man das Phenol mit einem Ueberschuss von Brom, so liefert es ein Tribromid von 118° Schmelzpunkt, welches in der Kälte in Chloroform leicht löslich ist; in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig löst es sich nur in der Wärme leicht.

Analyse: Ber. Procente: Br 62.0.
Gef. » » 62.3.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

443. Ernst Beckmann: Ueber Campherpinacon.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor mehreren Jahren[1]) habe ich erwähnt, dass aus Campher durch wiederholte Behandlung seiner ätherischen Lösung mit Natrium und darauffolgende Zersetzung der entstandenen Natriumverbindung mit Wasser neben Borneol ein mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtiger aus Alkohol in grossen, wasserklaren tetraëderähnlichen Krystallen sich ausscheidender Körper vom Schmp. 156° gewonnen wird. Die damals ausgesprochene Vermuthung, dass hier ein Campherpinacon vorliege, welchem die Formel $C_{20}H_{34}O_2$ zukommen würde, fand alsbald durch die Analyse und die Bestimmung des Moleculargewichts Bestätigung.

Eine nähere Untersuchung der nur in geringer Menge (etwa 6 pCt.) entstehenden Productes wurde aber erst unternommen, als die Firma Schimmel & Co. (Inhaber Gebr. Fritzsche), welche nach dem von mir angegebenen Verfahren[2]) Borneol darstellte, mir durch Vermittlung meines Freundes Dr. J. Bertram in liberaler Weise eine grössere Menge des Nebenproductes zur Verfügung stellte. Gelegentlich eines Ausfluges der Nürnberger Naturforscher-Versammlung nach Erlangen habe ich im vergangenen Herbst über den Fortgang meiner bezüglichen Arbeiten berichtet.

Bald darauf hat nach einer gütigen brieflichen Mittheilung Hr. Prof. Dr. W. Koenigs den Körper vom Schmp. 156° ebenfalls erhalten, als er Campher in etwas anderer Weise mit Natrium reducirte. Für die grosse Bereitwilligkeit, mit welcher Hr. Prof. Koenigs sofort nach Kenntniss der mitgetheilten Umstände auf eine nähere Untersuchung verzichtete, spreche ich ihm auch hier meinen Dank aus. Im Interesse eines ungestörten Weiterarbeitens, welches bei beschränktem und unregelmässig zufliessendem Ausgangsmaterial besonders erwünscht ist, möchte ich im Nachfolgenden kurz über den gegenwärtigen Stand der Versuche referiren. Eine eingehendere Darlegung und Erörterung der Resultate wird im Archiv der Pharmacie erfolgen.

Die Einwirkung verdünnter wässrig-alkoholischer Schwefelsäure lieferte ein Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Die bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen zeigten, dass kein einheitlicher Körper vorlag. Der Versuch, durch fractionirte Destillation im Vacuum eine Trennung herbeizuführen, hatte nur insofern Erfolg, als aus den Destillationsrückständen bei längerem Stehen ein Körper vom Schmp. 58° und der Zusammensetzung $C_{22}H_{36}O$ aus-

[1]) Diese Berichte 22, 912. [2]) D. R.-P. 42458.

krystallisirte, der mit dem unten beschriebenen, auf andere Weise erhaltenen Körper vom Schmp. 58° identisch war. Es ist somit wahrscheinlich, dass in dem Oel ein Gemisch dieser Verbindung mit einem ebenfalls unten beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{30}$ vorliegt; thatsächlich ist ein Gemisch beider Körper bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Salzsäure bildet aus Pinacon unter Wasserabspaltung ein Chlorid von der Formel $C_{20}H_{31}Cl$; es besitzt den Schmp. 75°. Es ist wie das Pinacon optisch-activ; das specifische Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = +45°$. Dasselbe Chlorid wird durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid auf Pinacon erhalten. In ganz ähnlicher Weise liefert Bromwasserstoff ein Bromid $C_{20}H_{31}Br$ vom Schmp. 103°.

Die Reaction mit Jodwasserstoff verläuft anders und wird weiter unten erwähnt werden.

Chlorid und Bromid bilden den Ausgangspunkt für eine Reihe von Derivaten, da das Halogen sehr reactionsfähig ist. Schon beim Erwärmen mit Alkoholen tritt Reaction ein, indem Halogen durch Methoxyl bezw. Aethoxyl etc. ersetzt wird.

Methylalkohol liefert so einen Methyläther $C_{31}H_{34}O$ vom Schmp. 98°. Das specifische Drehungsvermögen dieses Körpers beträgt $[\alpha]_D = -80°$. Aethylalkohol liefert den bereits oben bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure erwähnten Aethyläther $C_{22}H_{36}O$ vom Schmp. 58°, Propylalkohol den Aether $C_{23}H_{38}O$ bei 86° schmelzend.

Durch Erhitzen mit Eisessig entsteht ein Acetat, $C_{22}H_{34}O$, das bei 74° schmilzt.

Man kann die Alkohole und Essigsäure auch schon in der Kälte mit den Halogenverbindungen umsetzen, wenn man bei den Alkoholen eine Lösung von Natrium in dem betreffenden Alkohol anwendet oder zu einer Lösung der Halogenverbindung und dem betreffenden Alkohol bezw. Eisessig in Aether Zinkstaub zusetzt. Die so erhaltenen Körper sind mit den oben erwähnten isomer, aber nicht identisch.

Der Methyläther schmilzt bei 67° und besitzt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -133°$. Der Schmelzpunkt des Aethyläthers ist 58°, der des Acetats 109°; ein zweiter Propyläther wurde bis jetzt noch nicht erhalten. Diese Körper können leicht in ihre obigen Isomeren umgewandelt werden, jene jedoch nicht direct in diese. Indirect ist dies dadurch möglich, dass alle genannten Verbindungen durch Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid in das ursprüngliche Chlorid übergehen.

Feuchtes Silberoxyd ersetzt Chlor bezw. Brom der Halogenverbindungen durch Hydroxyl. Dasselbe Ziel wird durch Kaliumhydroxyd oder Wasser erreicht. Bei letzterem wird die Reaction

wieder durch Gegenwart von Zinkstaub eingeleitet. Die so erhaltene, bei 120° schmelzende Hydroxylverbindung wird durch Halogenwasserstoff oder Acetylchlorid wieder in die ursprüngliche Halogenverbindung verwandelt.

Mit Eisessig entstehen die beiden Acetate, und zwar in der Kälte das bei 109°, in der Hitze das bei 74° schmelzende. Essigsäureanhydrid dagegen lässt den Körper unverändert. Phenylisocyanat liefert eine Verbindung, $C_{27}H_{36}O_2N$, vom Schmp. 161°.

Der Versuch, auf gleiche Weise Halogen gegen Aminreste auszutauschen, missglückte, da nur Abspaltung von Halogenwasserstoff eintrat, so dass ein Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{30}$, vom Schmp. 56° entstand. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chlorid kann auch durch Erhitzen mit Wasser oder besser Sodalösung auf 150°, selbst schon durch anhaltendes Sieden mit Toluol erreicht werden. Der Kohlenwasserstoff verhält sich wie eine ungesättigte Verbindung mit einer Doppelbindung, vermag also 1 Molekül Chlor- bezw. Bromwasserstoff, 1 Molekül Nitrosochlorid oder 2 Atome Brom aufzunehmen.

Die Addition oben genannter Halogenwasserstoffe liefert das Chlorid (Schmp. 75°) bezw. das Bromid (Schmp. 103°). Das Nitrosochlorid schmilzt unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 150°. Das durch Brom entstehende Dibromid besitzt den Schmp. 157° und wird durch Zinkstaub in Acetonlösung glatt in den Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{30}$, zurückverwandelt. Durch feuchtes Silberoxyd wird das Dibromid in ein Glycol vom Schmp. 150° übergeführt. Jodwasserstoff wird nur vorübergehend addirt; das Endproduct der Reaction ist ein Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{32}$, Schmp. 98°. Derselbe Körper entsteht auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pinakon oder den Methyläther. Brom wirkt auf diesen Kohlenwasserstoff substituirend, wie die starke Entwicklung von Bromwasserstoff beweist. Es entsteht dabei ein Dibromid vom Schmp. 157°, dessen Identität mit obigem Bromid durch die glatte Ueberführung in den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{30}$ mittels Zinkstaub bewiesen werden konnte.

Zur Klärung des Gebietes werden nach Einvernehmen mit Hrn. Prof. Koenigs auch die Pinakone verwandter Ketone dargestellt und zur Untersuchung herangezogen werden. Bei den Versuchen betheiligten sich im Laufe der Zeit die HH. Dr. Voit, Dr. Thiel und Dr. Gallas[1]); insbesondere sind dieselben durch meinen Privatassistenten Hrn. Dr. Stock gefördert worden.

[1]) Inaug.-Diss. Erlangen 1894.

444. Otto N. Witt und Hans von Helmolt: Ueber die Reduotionsproduote alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August.)

In der ersten, in Gemeinschaft mit Christoph Schmidt veröffentlichten Mittheilung über diesen Gegenstand[1]) ist hervorgehoben worden, dass bei der Reduction des Aethyläthers des Anilinazo-α-naphtols sich zwei verschiedene Basen bilden, von denen wir zunächst nur die eine, welche wir als Base I bezeichnet haben, beschrieben und bezüglich ihrer Constitution aufgeklärt haben. In den Mutterlaugen von dieser Base befindet sich die von uns zunächst als Base II bezeichnete Verbindung, deren Reindarstellung und Erforschung grosse Schwierigkeiten bereitet hat. Es gelingt nämlich nur äusserst schwierig, die immer noch vorhandenen letzten Reste der Base I zu beseitigen, gerade sie aber bewirken eine Verschmierung des Materials während der Arbeit, so dass man durch oft wiederholte Krystallisation gerade das Gegentheil von dem erreicht, was man bezweckte. Schliesslich gelang es, die nachfolgende Methode zur Reindarstellung der Base II aufzufinden.

Reducirt man den Aether in der in unsrer ersten Mittheilung angegebenen Weise, versetzt dann mit Salzsäure und lässt, anstatt wie s. Z. angegeben, sofort zu filtriren, die Flüssigkeit während einer Nacht stehen, so erhält man einen dicken Krystallbrei, in welchem nunmehr die beiden Basen als Chlorhydrate enthalten sind, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit ausser etwas Anilin keine organischen Verbindungen mehr enthält. Vertheilt man nunmehr den schneeweissen Krystallkuchen in viel Wasser, so bleibt das Chlorhydrat der Base I ungelöst, während dasjenige der Base II in Lösung geht und aus derselben durch erneuten Zusatz von Salzsäure niedergeschlagen wird. Durch Krystallisation aus heisser sehr verdünnter Salzsäure kann dieses Salz in Form weisser, schwach bläulich gefärbter Nadeln ganz rein erhalten werden. In dieser reinen Form wurde nun die Base unschwer als alter Bekannter wieder erkannt. Sie erwies sich als das durch mannichfache charakteristische Reactionen ausgezeichnete Aethylparamido-α-naphtol, ein Befund, welcher auf analytischem Wege bestätigt wurde.

Die Base II war somit nicht ein nothwendiges Product der eigentlichen, von uns beobachteten Umlagerung, sondern sie verdankte ihre Entstehung einer nebenher verlaufenen normalen Spaltung des Azofarbstoffes durch das Reductionsmittel, wie sie ja auch von

[1]) Diese Berichte 25, 1013.

Grandmougin und Michel (Diese Berichte 25, 979) beobachtet worden ist.

Unter diesen Umständen lag es nahe, den Versuch zu machen, das Reductionsverfahren in solcher Weise auszubilden, dass dabei die Aufspaltung des Farbstoffes ganz vermieden würde und die nunmehr als alleiniges Product des Umlagerungsvorganges erkannte Base I mit Ausschluss aller Nebenproducte entstände. Nachdem verschiedene Reductionsmittel, wie Zinkstaub, Schwefelammonium u. a., von denen eine besonders milde Wirkung erwartet werden konnte, sich als ungeeignet erwiesen hatten, wurde das erstrebte Ziel durch eine Modification des ursprünglich benutzten Verfahrens erreicht.

Wenn man nämlich den Aethyläther des Anilinazo-α-naphtols in alkoholischer Lösung mit Zinnsalz ohne Zusatz von Salzsäure erwärmt so findet vollkommene Entfärbung statt. Die erhaltene Lösung enthält aber zunächst keine Spur der in Wasser vollkommen unlöslichen Base I, sondern ein neues Product, welches sich aus der mit viel Wasser verdünnten, nur wenig milchig getrübten Flüssigkeit mit Aether ausschütteln lässt. Beim Verdunsten des Aethers verbleiben ölige Tröpfchen, welche sich indessen in wenigen Augenblicken in Krystalle verwandeln und nunmehr alle Reactionen der Base I zeigen. Offenbar enthält die alkoholische Lösung den aus dem Azofarbstoff intermediär entstehenden Hydrazokörper, welcher sich aber so leicht in die Base I verwandelt, dass seine Isolirung in grösserer Menge und seine nähere Untersuchung bisher unterbleiben mussten. Dagegen bietet er ein Mittel, die Base I mit vortrefflichen Ausbeuten ganz glatt darzustellen.

Zu diesem Zwecke werden 25 g des Aethers mit 50 ccm Alkohol und 45 g Zinnsalz gelinde bis zum Beginn der Reaction erwärmt, die man nun ohne weitere Wärmezufuhr sich beenden lässt und wenn nöthig durch gelinde Kühlung mässigt. Man erhält eine farblose Lösung, welche man, wenn nöthig, filtrirt und alsdann mit 200 ccm 12procentiger Salzsäure vermischt. Die Flüssigkeit trübt sich milchig, wird immer dickflüssiger und bildet schliesslich, nach etwa 12stündigem Stehen einen dicken weissen Krystallbrei, welcher blos abfiltrirt, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet zu werden braucht, um ein reines Chlorhydrat der Base I darzustellen. Soll das Präparat längere Zeit aufbewahrt werden, so thut man gut, durch Verreiben mit Ammoniak die freie Base herzustellen und diese aus Alkohol umzukrystallisiren.

In der ersten Abhandlung ist gezeigt worden, dass auch die Aether des Paratoluidinazo-α-naphtols bei der Reduction durch Zinnsalz mit besonderer Leichtigkeit die Umlagerungserscheinung zeigen. Es erschien von Interesse auch bei diesem homologen Azokörper den Vorgang etwas näher zu studiren. Diesem Vorhaben stand aber der Umstand entgegen, dass das Paratoluidinazo-α-naphtol sich mit Hülfe von Alkylhaloïden nur äusserst schwierig ätherificiren lässt. Von dem

Methyläther wurden kaum 5—10 pCt. der theoretischen Ausbeute, von dem Aethyläther sogar noch viel geringere Ausbeuten erhalten. Es erwuchs uns somit die Aufgabe, eine leichte und ausgiebige Methode zur Aetherificirung des Azofarbstoffes zu finden. Eine solche ergab sich in der Behandlung desselben mit Chlorzink, Salzsäure und demjenigen Alkohol, dessen Radical in den gesuchten Aether eingeführt werden soll. Die Bildung von Aethern phenolartiger Körper auf diesem Wege ist neu. Sie ist besonders überraschend im vorliegenden Falle, da ja, wie bereits in der ersten Mittheilung gezeigt worden ist, die gebildeten Aether selbst wieder durch alkoholische Salzsäure mit grösster Leichtigkeit aufgespalten und in den nicht alkylirten Azofarbstoff zurückverwandelt werden. Nichts desto weniger gelingt die Aetherificirung auf obigem Wege vollkommen glatt und mit grösster Sicherheit, falls man die richtigen Verhältnisse einhält und für den Ausschluss von Wasser möglichst Sorge trägt. Die angewandten Alkohole müssen daher auch so viel als möglich wasserfrei sein.

Paratoluidinazo-α-naphtoläthyläther.

$$CH_3 . C_6H_4 . N = N . C_{10}H_4 . O . C_2H_5.$$

Man erhält diesen prachtvollen Körper, wenn man ein Gemisch aus gleichen Theilen Paratoluidinazo-α-naphtol mit fünf Theilen absoluten Aethylalkohols übergiesst, in welchen vorher 1 Theil Salzsäuregas eingeleitet wurde, und nunmehr die entstandene violetrothe Lösung $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Bei zu langem Erhitzen verschwindet der gebildete Aether wieder. Beim Erkalten der Lösung erfolgt Krystallisation, die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und aus Toluol umkrystallisirt. Man erhält eine Ausbeute von 80 pCt. der Theorie an ganz reinem Product, dessen Schmelzpunkt, wie schon früher angegeben wurde, bei 125° liegt.

Der Aether krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Prismen, aus Toluol in grossen Körnern, welche sich als kurze Säulen erweisen und bei tief scharlachrother Farbe in der Durchsicht einen leuchtenden blauen Metallglanz auf der Oberfläche zeigen.

Die Reinheit des Aethers, welcher für die nachfolgenden Versuche in grösserer Menge als Ausgangsmaterial hergestellt worden war, wurde durch die Analyse controllirt:

Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O$.

Procente: N 9.69.

Gef. » » 9.67.

Reduction des Aethers.

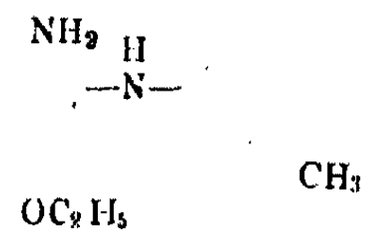
Für die Herstellung des aus diesem Azokörper hervorgehenden Homologen der Base I wurde in ganz ähnlicher Weise verfahren, wie

es oben für diese letztere angegeben wurde, auch wurden genau die gleichen Mengen der Ingredienzien angewendet. Das Chlorhydrat der Base wurde in schneeweissen Krystallen erhalten, welche in Alkohol gelöst und sofort auf freie Base weiter verarbeitet wurden, indem man die alkoholische Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzte. Die ausgeschiedenen Krystalle der freien Base wurden aus Petroleumäther vom Sdp. 100—140° umkrystallisirt und auf diese Weise analysenrein erhalten. Die Ausbeuten sind vortrefflich, aus 50 g des Azokörpers werden regelmässig 75—80 g trocknen Chlorhydrates erhalten.

Die neue Base, welche man als ein Aethoxyl-Paratolyl-Ortho-Naphtylendiamin bezeichnen kann, krystallisirt aus Petroleumäther in weissen sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 118—119° und besitzt die der Formel $C_{19}H_{20}N_2O$ zukommende Zusammensetzung:

Analyse: Ber. Procente: C 78.09, H 6.85, N 9.59.
Gef. » » 78.00, » 7.79, » 9.87.

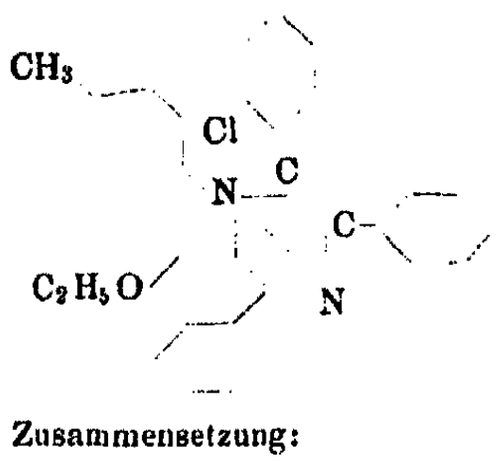
Dass die Base wirklich die von uns ihr zugeschriebene Constitution:



besitzt, ergiebt sich aus ihrem Verhalten gegen Orthodiketone.

Paratolyl-Aethoxylnaphtostilbazoniumchlorid.

Dieses Homologe der früher (diese Berichte 25, 1017) beschriebenen Verbindung wurde nach einer Methode erhalten, welche als eine Verbesserung der früher gegebenen Vorschrift bezeichnet werden kann. Nachdem nämlich durch zweistündiges Kochen der Umlagerungsbase mit der äquivalenten Menge Benzil in eisessigsaurer Lösung die Condensation stattgefunden hat, wird, um geringe, aber in hohem Grade störende, Mengen theeriger Nebenproducte zu entfernen, das Reactionsgemisch in Wasser gegossen und mit Aether durchgeschüttelt. Die die Verunreinigungen enthaltende ätherische Schicht wird abgehoben und entfernt. Aus der zum Sieden erhitzten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Azoniumchlorid aus, welches durch wiederholte Krystallisation aus salzsäurehaltigem Wasser vollkommen rein erhalten wurde. Die Ausbeute ist gut, aus 6 g der Base und 4.3 g Benzil werden 8 g des Azoniumchlorides erhalten. Die Eigenschaften desselben sind dem der entsprechenden Phenylverbindung zum Verwechseln ähnlich. Die Analyse bestätigte die für die Formel



= $C_{19}H_{20}N_2O$

erwartete Zusammensetzung:

Analyse: Ber. Procente: C 78.81, H 5.37, N 5.57, Cl 7.06.
Gef. » » 78.30, 78.27, » 5.76, 5.68, » 5.73, » 6.97.

Safranin.

Durch Erhitzen des Stilbazoniumchlorides mit alkoholischem Ammoniak auf 130° entsteht, genau so wie es früher für das Phenylderivat gezeigt worden ist (diese Berichte **25**, 2003), ein Farbstoff, welcher der Safraningruppe angehört. Die Aufarbeitung des Rohrinhaltes geschah, wie früher, durch Aufnehmen in verdünnter Essigsäure und Ausfällen des Chlorhydrates durch Salzsäure. Der durch mehrmaliges Umlösen gereinigte Farbstoff bildet schimmernde rothe Blättchen, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Die alkoholische Lösung besitzt eine grüngelbe Fluorescenz, welche auch auf der durch den Farbstoff prächtig rosenroth gefärbten Seide bemerkbar ist. Wie bei den meisten Farbstoffen dieser Gruppe, so krystallisirt auch hier das Chlorhydrat mit einem Molekül Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{31}H_{24}N_5Cl + H_2O$.
Procente: H_2O 3.66, N 8.54, Cl 7.23.
Gef. » » 3.61, » 8.75, » 7.42.

Tartrazoniumbasen.

Es schien von Interesse, die Prüfung des Verhaltens der so sehr reactionsfähigen Umlagerungsbasen auch auf ihr Benehmen gegen ein Orthodiketon auszudehnen, welches in Folge seines eigenartigen Baues in seinem Verhalten mancherlei Besonderheit zeigt, nämlich auf die Dioxyweinsäure. Versuche, welche in dieser Richtung zunächst mit der früher beschriebenen Base I angestellt wurden, zeigten, dass die Reaction verhältnissmässig schwierig sich vollzieht. Etwas günstiger ist der Verlauf bei der heute beschriebenen Tolylbase, doch lassen auch hier die Ausbeuten zu wünschen übrig. Immerhin ist es uns in beiden Fällen gelungen, die gesuchten Carbonsäuren der Azoniumbasen herzustellen, wir lassen daher die Beschreibung unserer Versuche folgen.

Phenyl-Aethoxylnaphto-Tartrazoniumchlorid.

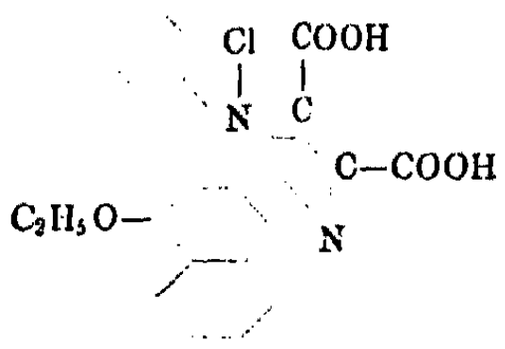
Je 5 g Base I und dioxyweinsauren Natriums werden fein gepulvert mit 200 ccm 50 procentiger Essigsäure übergossen und auf dem Wasserbade etwa 20 Minuten erwärmt. Dann werden 50 ccm Eisessig hinzugefügt. Bei weiterem Erwärmen entsteht nun eine tiefrothe Lösung, welche mit Wasser verdünnt, aufgekocht, filtrirt, abgekühlt und zur Entfernung theeriger Beimengungen mit Aether ausgeschüttelt wird. Die wässrige Lösung wird mit etwas Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingeengt. Auf Zusatz einer gesättigten Kochsalzlösung fällt nun die gesuchte Verbindung in gelben Krystallflocken aus. Diese wurden in Alkohol gelöst und mit Aether wieder ausgefällt. Es gelang indessen nicht, auf diese Weise ein analysenreines Präparat zu erhalten. Wir haben uns daher auf die Analyse des Platindoppelsalzes beschränken müssen, welches in Form goldglänzender Blättchen erhalten wird, wenn man die Lösung des Chlorides mit Platinchlorid versetzt.

Analyse: Ber. für $2\,(C_{22}H_{17}O_5N_2Cl) + PtCl_4 + 2\,H_2O$.

Procente: Pt 15.88, N 4.58.

Gef. » » 15.76, » 4.52.

Die neue Verbindung ist in Wasser und Alkohol sehr leicht mit schön gelber Farbe und prachtvoller grüner Fluorescenz löslich. Aether und Benzol lösen sie nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst mit dunkelrother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. Auf Grund der Bildungsweise des Körpers und der Ergebnisse bei seiner Analyse schreiben wir ihm die Constitution:



zu und finden eine Bestätigung dieser Annahme in den nachfolgenden, an dem höheren Homologen angestellten Beobachtungen.

Paratolyl-Aethoxylnaphto-Tartrazoniumchlorid.

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt aus der Tolylbase und dioxyweinsaurem Natrium in genau derselben Weise, wie sie oben für das Phenylderivat angegeben wurde. Während aber dieses letztere aus seiner wässrigen Lösung nicht durch Salzsäure, sondern nur durch Kochsalz fällbar ist, theilt die hier beschriebene Verbindung mit den Stilbazoniumbasen die Eigenschaft der Fällbarkeit durch Salzsäure. In Folge dessen gelingt es leicht, sie in analysenreinem Zustande her-

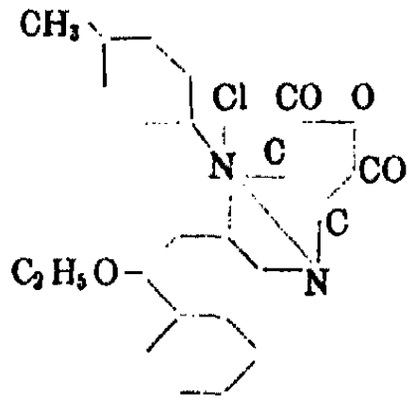
zustellen. Die aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure niedergeschlagenen gelben Blättchen geben bei der Analyse Zahlen, welche beweisen, dass in dem Molekül der Verbindung eine Anhydrisirung der beiden benachbarten Carboxylgruppen stattgefunden hat. Doch gelingt es sehr leicht, auch diejenige Modification der Substanz herzustellen, in welcher die beiden Carboxylgruppen intact erhalten sind. Es genügt zu diesem Zwecke, die gelben, durch Salzsäure gefällten Blättchen in sehr wenig Wasser heiss zu lösen. Beim Erkalten krystallisiren dann rothe Nadeln, welche jedenfalls ein Molekül Wasser mehr enthalten als die gelbe Verbindung und sich ihrerseits in diese zurückverwandeln lassen, wenn man ihre Lösung durch Salzsäure fällt. Leider sind diese rothen Nadeln so hygroskopisch und zersetzlich, dass es nicht gelingt, sie zur Analyse vorzubereiten. Dagegen konnte die Zusammensetzung der gelben Blättchen mit aller Sicherheit ermittelt werden.

Analyse der gelben Blättchen. Berechnet für $C_{22}H_{17}N_2O_4Cl$

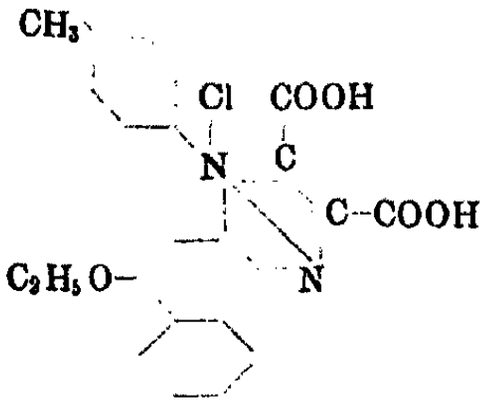
Procente: C 65.64, H 4.04, N 6.66, Cl 8.44.

Gef. » » 65.80, » 4.98, » 6.88, 6.95, » 8.55, 8.70.

Die eigenthümliche, durch den Farbenwechsel leicht zu constatirende Anhydrisirung im Molekül konnte auch bei der Phenylverbindung andeutungsweise beobachtet werden. Durch sie wird auch die auffallende Thatsache erklärt, dass bei der Darstellung der Tartrazoniumbasen zunächst tiefrothe Lösungen entstehen, aus denen dann nach Zusatz von Salzsäure gelbe Krystalle abgeschieden werden. Dagegen stimmt allerdings, wie oben gezeigt wurde, die Analyse der ebenfalls gelb gefärbten Platinverbindung des Phenylderivates nur auf die Annahme der Gegenwart intacter Carboxylgruppen. Immerhin scheint es zulässig für die oben beschriebene gelbe und rothe Tolylverbindung die nachstehenden Constitutionsformeln anzunehmen:



gelbe Verbindung
($C_{22}H_{17}N_2O_4Cl$)



rothe Verbindung
($C_{23}H_{19}N_2O_5Cl$).

Das weitere Studium der durch Einwirkung von Dioxyweinsäure auf monosubstituirte Orthodiamine entstehenden Tartrazoniumbasen bleibt vorbehalten.

Charlottenburg, Technische Hochschule, im August 1894.

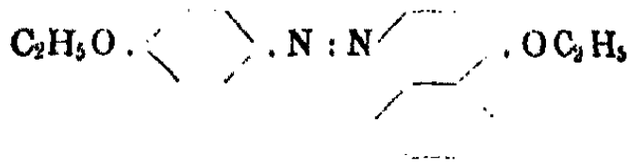
445. Otto N. Witt und Arthur Buntrock: Ueber die Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe.

[Vierte Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. August.)

Die vorliegende Untersuchung ist eine Fortsetzung der von dem Einen von uns und Christoph Schmidt in diesen Berichten[1]) veröffentlichten Mittheilungen, die über die Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe handeln.

In diesem Falle wurde das zweifach-äthylirte Amidophenol-azo-*α*-naphtol, der Phenetidin-azo-*α*-naphtoläthyläther[2]),



dessen verschiedene Darstellungsweisen aus: 1) Amidophenol-azo-*α*-naphtol, 2) Amidophenol-azo-*α*-naphtoläthyläther und 3) Phenetidin-azo-*α*-naphtol unten beschrieben sind, der Reduction unterworfen.

Amidophenol-azo-*α*-naphtol.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 14,5 g salzsaures *p*-Amidophenol in 100 g Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt und mit Natriumnitrit in 35 ccm Wasser diazotirt. Das Gemisch giesst man nach kurzem Stehen unter Kühlung in eine Lösung von 14.5 g *α*-Naphtol in 100 ccm Alkohol. Auf Zusatz von Alkali und Uebersättigung mit Essigsäure scheidet sich Amidophenol-azo-*α*-naphtol,

$$OH . C_6 H_4 . N : N . C_{10} H_6 . OH$$

in kleinen glänzenden Blättchen ab, die leicht in Alkali und Ammoniak mit dunkelrother Farbe löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Farbstoff mit blauer Farbe.

Phenetidin-azo-*α*-naphtoläthyläther.

20 g des auf diese Weise erhaltenen Azofarbstoffes werden nun in 100 ccm Alkohol und 35 ccm 33 proc. Kalilauge gelöst und mit 25 g Bromäthyl am Rückflusskühler 2 Stunden erhitzt. Zum Schluss werden nochmals 10 g Bromäthyl hinzugegeben und es wird wiederum einige Zeit erhitzt. Die Reaction lässt sich nicht ganz zu Ende führen.

---

[1]) Diese Berichte 25, 1013 und 2003.

[2]) Wir benutzen auch hier wieder die von G. Schultz vorgeschlagene Nomenclatur der Azofarbstoffe.

Giesst man den Kolbeninhalt in verdünnte Kalilauge, so bleibt unverändertes, zum Theil verschmiertes Amidophenol-azo-α-naphtol gelöst, während der Aether sich sofort ausscheidet. Er wird mit Wasser und verdünnter Kalilauge ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat farblos ist, zuletzt mit wenig Alkohol; durch Krystallisation aus Benzol erhält man ihn rein. Phenetidin-azo-α-naphtolätbyläther,

$$C_2H_5O.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OC_2H_5,$$

ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol, aus letzterem, sowie aus Alkohol krystallisirt er in gelbrothen Nadeln und Prismen mit blauem Flächenschimmer, löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Ligroïn, unlöslich in Alkalien. Schmp. 122—123°. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 8.75.

Gef. » » 8.99.

Bei der Behandlung des Amidophenol-azo-α-naphtols mit Bromäthyl und Kalilauge entsteht also eine zweifach äthylirte Verbindung.

Es erschien uns von Interesse, auch die beiden Aether kennen zu lernen, in denen je nur eine der beiden Hydroxylgruppen äthylirt, die andere aber noch intact ist.

Amidophenol-azo-α-naphtoläthyläther.

Zur Herstellung dieses Körpers wurde der Aethyläther des *p*-Amido-α-naphtols (Naphtophenetidin) diazotirt und die erhaltene Diazoverbindung mit Phenol in wässriger, mit Natriumacetat versetzter Lösung gekuppelt. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich der Amidophenol-azo-α-naphtoläthyläther als gelber Niederschlag aus und wird durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Entsprechend seiner Darstellungsweise hat dieser Aether die Constitution:

$$OH.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OC_2H_5.$$

Durch wiederholte Krystallisation gereinigt, schmilzt er bei 171°.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man Amidophenol-azo-«-naphtol nach dem in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Verfahren mit Chlorzink und alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_2$.

Procente: N 9.59.

Gef. » » 9.73.

Der Aether löst sich in verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe, in kaltem verdünntem Ammoniak ist er schwer löslich, etwas lös-

licher in heissem Ammoniak. Mit Bromäthyl und Kalilauge kann man die Hydroxylgruppe in dieser Verbindung äthyliren und so zu dem oben beschriebenen Phenetidin-azo-α-naphtoläthyläther gelangen.

Phenetidin-azo-α-naphtol.

Den zweiten im Benzolring äthoxylirten Aether erhält man auf folgende Weise:

8.6 g salzsaures *p*-Phenetidin werden in 110 ccm Wasser gelöst und mit Natriumnitrit und Salzsäure diazotirt. Zur Vervollständigung der Reaction lässt man einige Zeit stehen und giesst dann das Gemisch in eine Lösung von 7.2 g α-Naphtol in 100 ccm Alkohol. Der Aether scheidet sich in bronceglänzenden Krystallen aus, die abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Aus den Mutterlaugen krystallisirt nach mehrtägigem Stehen eine weitere Menge des Aethers. Man reinigt ihn durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure.

Die Analyse ergab auf die Formel

$$C_2H_5O.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6.OH$$

passende Resultate.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_2$.
Procente: N 9.59.
Gef. » » 9.72.

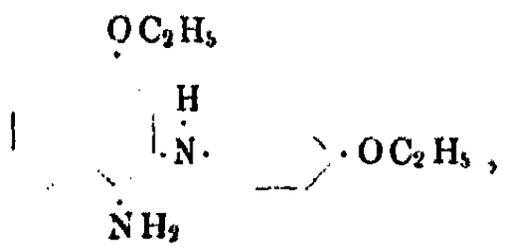
Phenetidin-azo-α-naphtol schmilzt bei 168°. Verdünnte Kalilauge löst mit orangerother Farbe, in Ammoniak ist der Aether wenig löslich, dagegen leicht löslich in Benzol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt blauviolett.

Durch Behandlung mit Bromäthyl und Kalilauge kann man eine weitergehende Aethylirung dieser Verbindung vornehmen. Es entsteht der oben bereits beschriebene Phenetidin-azo-α-naphtoläthyläther.

Reduction des Phenetidin-azo-α-naphtoläthyläthers.

Dieser Aether vom Schmp. 122—123 wird bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbade in *p*-Amidophenetol und *p*-Amidonaphtoläthyläther gespalten.

Reducirt man dagegen mit Zinnchlorür in Alkohol ohne Salzsäure, so erhält man durch nachträgliche Umlagerung des intermediär gebildeten Hydrazokörpers (s. d. vorsteh. Abhandl.) eine neue Base:



das Diäthoxylphenylorthonaphtylendiamin.

4 g Phenetidin-azo-α-naphtoläthyläther werden gemischt mit 12 g Zinnsalz, in Alkohol gelöst und solange am Rückflusskühler erhitzt, bis Entfärbung eintritt. Auf Zusatz von 300 g siedender 12 proc. Salzsäure scheidet sich sofort das Chlorhydrat des Umlagerungsproductes in weissen Flocken aus. Noch lauwarm filtrirt man ab und wäscht mit warmer 12 proc. Salzsäure, zuletzt mit Wasser aus. Das Chlorhydrat kann durch Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt werden; jedoch ist es nicht rathsam, diese Operation oft zu wiederholen, da das Chlorhydrat sich an der Luft violet färbt und schliesslich eine tiefgreifende Zersetzung erfährt.

Versetzt man die alkoholische Lösung mit Natriumacetat, so scheidet sich die freie Base in weissen perlmutterglänzenden Schuppen ab. Zur Reinigung krystallisirt man dieselben aus Ligroïn um. Die neue Base wird so in langen, schneeweissen, verfilzten Nadeln erhalten, die bei 103° schmelzen und sich bei längerem Liegen an der Luft roth färben.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_2$.

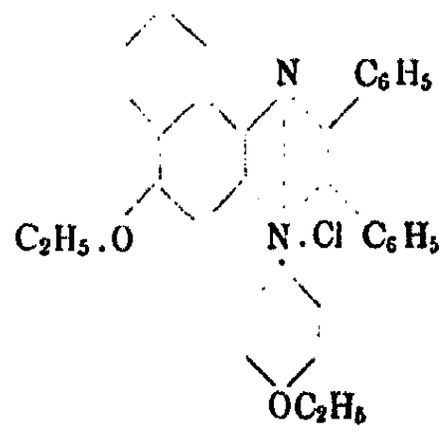
Procente: N 8.70.

Gef. » » 9.02.

Die Constitution dieser Base ist die eines alkylirten Orthodiamins. Es ergiebt sich dies ohne allen Zweifel aus den Reactionen der Verbindung. Sie condensirt sich mit Orthodiketonen zu neuen Basen, welche die charakteristischen Eigenschaften der Azoniumbasen zeigen.

Diäthoxylphenylnaphtostilbazoniumchlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden äquimoleculare Mengen des Chlorhydrates der Base und Benzil in der 15fachen Menge Alkohol gelöst und 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Man vertreibt alsdann mit Wasserdampf den Alkohol und überschüssiges Benzil, nimmt den Rückstand in viel heissem Wasser auf und entfernt durch Ausschütteln mit Aether die letzten Antheile des Benzils und theeriger Verunreinigungen. Aus der wässrigen Lösung fällt Salzsäure das Diäthoxylphenylnaphtostilbazoniumchlorid,



in gelben glänzenden Kryställchen aus, die durch Lösen in Wasser

und Ausfällen mit Salzsäure und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt werden.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{29}N_4ClO_4$.

Procente: N 5.26.

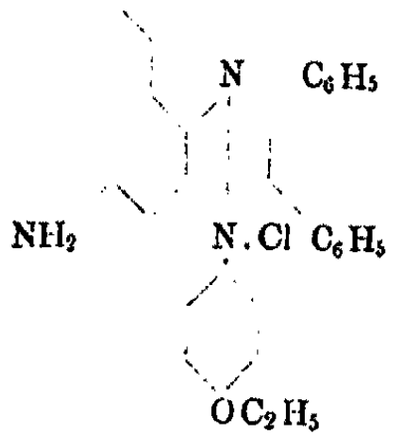
Gef. » » 5.52.

Das neue Stilbazoniumchlorid ist leicht in Alkohol und heissem Wasser mit gelber Farbe und grüngelber Fluorescenz löslich. Ueberschüssige Salzsäure hebt die Fluorescenz auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe aufgenommen, die beim Verdünnen in Gelb übergeht.

Das Nitrat ist schwer löslich; überhaupt zeigt der Körper die grösste Aehnlichkeit mit der früher (diese Berichte 25, 1018) beschriebenen analogen Base. Wie diese liefert sie ein

Safranin.

Durch Einführung der Amido- für eine Aethoxylgruppe im Stilbazoniumchlorid entsteht das Safranin:



Man erhält diesen schönen Farbstoff, wenn man das Diäthoxylphenylnaphtostilbazoniumchlorid mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 120—130° erhitzt. Aus dem erhaltenen Product bläst man Alkohol und Ammoniak mit Dampf ab und löst den Rest in heissem Wasser. Salzsäure fällt aus dem Filtrat das Chlorid des Safranins in rothen Nadeln aus, die solange mit Wasser ausgewaschen werden, bis das ablaufende Wasser nur noch gelbroth gefärbt ist. Zur Reinigung wird wiederholt in Wasser gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Das Chlorid wird so in schönen rothen Nädelchen erhalten, die in Wasser und Alkohol mit gelbrother Farbe und grün-gelber Fluorescenz löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch Grün in Rosa übergeht. Seide wird schön rosenroth mit starker orangegelber Fluorescenz gefärbt.

Die Verbindung krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser, das sie bei 150° verliert, wobei die Nadeln dunkelroth werden.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{26}N_3ClO$, H_2O.

Procente: H_2O 3.45.

Gef. » » 3.22.

Für die wasserfreie Substanz wurden folgende Analysenergebnisse gefunden:

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{26}N_3ClO$.

Procente: C 76.27, H 5.16, N 8.34, Cl 7.05.

Gef. » » 76.55, » 5.67, » 8.47, 8.51, » 7.16.

Das Platindoppelsalz wird aus einer alkoholischen Lösung des Farbstoffes durch Platinchlorid niedergeschlagen; die erhaltenen rothen Kryställchen sind in Wasser unlöslich und zeigen den berechneten Platingehalt:

Analyse: Ber. für $(C_{32}H_{26}N_3ClO)_2$. $PtCl_4$.

Procente: Pt 14.46.

Gef. » » 14.55.

Die vorstehend mitgetheilten analytischen Ergebnisse sowie die Aehnlichkeit des Safraninfarbstoffes mit den früher (diese Berichte 25, 2004) beschriebenen zeigen, dass bei der Behandlung der neuen Stilbazoniumbase mit Ammoniak nur die eine und zwar wahrscheinlich die am Naphtalinrest gebundene Aethoxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt wird. Unsere Hoffnung, auf diesem Wege glatt zu der zweifach amidirten Safraninbase zu gelangen, hat sich somit zunächst nicht realisirt. Indessen weist das constante Auftreten von geringen Mengen eines schön blaurothen Farbstoffes in den Mutterlaugen des Safranins darauf hin, dass sich vielleicht Versuchsbedingungen werden finden lassen, bei welchen beide Aethoxylgruppen der Stilbazoniumbase sich durch Amid ersetzen lassen. Wir sind mit der experimentellen Prüfung dieser Frage beschäftigt und behalten uns weitere Mittheilungen über die erzielten Ergebnisse vor.

Charlottenburg, im Juli 1894.

Technologisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

446. Rudolf Lesser: Zur Kenntniss der Monosulfosäuren des Phenyl-β-Naphtylamins und der aus ihnen entstehenden Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 9. August.)

Während die Sulfosäuren der Naphtylamine bei ihrer hervorragenden technischen Wichtigkeit ziemlich genau untersucht sind, kann man dies von jenen der Phenylnaphtylamine nicht behaupten, obwohl sie auch theilweise in die Technik schon Eingang gefunden haben. Ich habe es daher auf Veranlassung von Hrn. Prof. Witt

unternommen, zunächst die Sulfosäuren des Phenyl-β-Naphtylamins einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Abgesehen von einer von Strecff[1]) erwähnten Trisulfosäure ist zuerst in dem D. R.-P. 45940 von Zimmer eine Monosulfosäure beschrieben worden, die aber nach dem D. R.-P. 53649 der Clayton Aniline Co. ein Gemenge zweier isomerer Monosulfosäuren ist. Während die vorliegende Untersuchung schon im Gange war, wurde ferner eine grosse Anzahl von substituirten Sulfosäuren in einem später zu erwähnenden Patent von Bayer & Co. beschrieben, doch habe ich mich auf die beiden Sulfosäuren des Patentes 53649 beschränkt. Bei der Darstellung derselben wurde ganz nach den Angaben des Patentes verfahren, die durchgehends bestätigt werden konnten.

Darstellung der Sulfosäuren des Phenyl-β-Naphtylamins.

10 Theile Phenyl-β-Naphtylamin wurden langsam in 40 Theile Schwefelsäuremonohydrat eingetragen, wobei sich die Schwefelsäure bis auf 40—50° erwärmen kann, so dass man unter Umständen noch etwas kühlen muss.

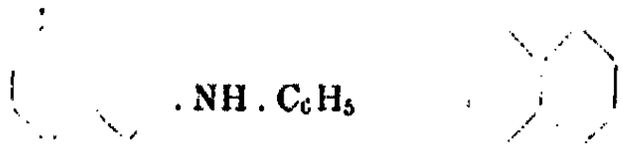
Die Lösung des Phenyl-β-Naphtylamins lässt man noch etwa zwei Tage bei mittlerer Temperatur stehen und giesst sie dann in 160 Theile kaltes Wasser. Beim Aufkochen zerfällt das zuerst als halbfeste Masse ausgeschiedene Gemenge der Sulfosäuren in ein lockeres, leicht zerreibliches Pulver, das nach dem Erkalten und Abfiltriren mit 300 Theilen Wasser und Ammoniak in geringem Ueberschusse gekocht wird. Die Flüssigkeit wird heiss filtrirt und scheidet nach dem Erkalten das Ammoniumsalz einer Monosulfosäure (A-Säure des Patentes 53649) fast vollständig ab. Dasselbe wird durch Lösen in Wasser und Fällen mit Natronlauge in das Natriumsalz umgewandelt und nöthigenfalls durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Filtrat des obengenannten Ammoniumsalzes wird auf etwa 40 Theile eingedampft, wobei sich noch Spuren desselben Salzes abscheiden. Aus der nun verbleibenden Lösung wird gleichfalls durch Natronlauge das Natriumsalz der isomeren Sulfosäure, der B-Säure des Patentes gefällt und in Form von grünen Blättchen gewonnen, während das Natriumsalz der A-Säure schneeweisse Nadeln bildet. Letzteres ist wasserfrei, während das erstere 2 Moleküle Krystallwasser enthält, die bei etwa 100° entweichen. Die Ausbeute ist fast quantitativ, man erhält je nach der Temperatur beim Sulfoniren verschiedene Mengen von A- und B-Säure, doch immer etwas mehr von der letzteren.

Zur Bestimmung der Constitution sollten zunächst die beiden Säuren mit Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt werden, indessen erschien bei Beginn dieser Versuche das Deutsche Reichs-Patent 70349 von Bayer & Co., indem auf andere Weise die Constitution dieser

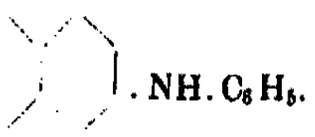
[1]) Ann. d. Chem. 209, 100.

Säuren aufgeklärt wurde. Nach diesem Patent erhält man nämlich substituirte Naphtylaminsulfosäuren beim Erhitzen von α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren mit primären aromatischen Aminen bei Gegenwart von Säure, und es zeigte sich hierbei die Identität der β-Phenylnaphtylamin-α_3-sulfosäure mit der Säure A und der β-Phenylnaphtylamin-α_4-sulfosäure mit der Säure B des Patentes 53649.

A-Säure



B-Säure



Da nach der Art ihrer Darstellung kein Zweifel an der Richtigkeit ihrer Constitution entstehen konnte, so wurde nunmehr die Untersuchung auf die Constitution der aus diesen beiden Säuren entstehenden Azofarbstoffe ausgedehnt.

Während die Einwirkung von Diazobenzolchloridlösung bei beiden Säuren zu Farbstoffen von wenig erquicklichen Eigenschaften führt, erhält man mit Diazobenzolsulfosäure glatt schön krystallisirte, wohl charakterisirte Farbstoffe, deren näheres Studium zu einigen unerwarteten Resultaten führte.

Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf die A-Säure.

Das Natriumsalz der A-Säure wurde, da es in der Kälte nicht leicht löslich ist, in Wasser suspendirt und dann langsam unter guter Kühlung und fortwährendem Umschütteln mit der berechneten Menge Diazobenzolsulfosäure (auf 32.1 g Natriumsalz 18.4 g Säure) versetzt. Die Reaction geht äusserst leicht vor sich und es erscheint augenblicklich ein rother Niederschlag, der sich aber wieder löst. Nachdem alle Diazobenzolsulfosäure eingetragen ist, lässt man die Flüssigkeit noch einige Zeit in der Kälte stehen, versetzt dann vorsichtig mit essigsaurem Natrium oder Natronlauge in geringem Ueberschuss und kocht auf. Um den Farbstoff zu gewinnen, fügt man soviel einer gesättigten Kochsalzlösung hinzu, bis in der heissen Flüssigkeit eben ein Niederschlag entsteht und lässt dieselbe dann langsam erkalten. Man erhält so den Farbstoff meistens in Gestalt eines flockigen rothen Niederschlages, doch gelang es einige Male auch ihn in wohl ausgebildeten carminrothen Nadeln zu erhalten. Zur weiteren Reinigung kann man ihn aus wenig Wasser unter Zusatz von Kochsalzlösung umkrystallisiren. Um die freie Säure zu gewinnen, muss man das heiss in Wasser gelöste Natriumsalz nach dem Erkalten vorsichtig mit Salzsäure ansäuern, worauf sie sich nach einiger Zeit in schwarzen Krystallen abscheidet. Kocht man dagegen den Farbstoff mit Salzsäure, so erhält man hellbraun gefärbte, glänzende Nadeln, die durch-

aus verschieden von ersteren sind. Sie sind ziemlich leicht löslich in Wasser, wie in Alkohol, und geben mit Schwefelsäure eine rothe Färbung. Um sie zu reinigen, wurden die Krystalle in verdünnter Kalilauge heiss gelöst und die Lösung dann mit Chlorcalcium und Alkohol bis zum Entstehen eines Niederschlages versetzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Kalisalz in glänzenden, braunen Blättchen ab, die filtrirt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen wurden, da sie in Wasser sehr leicht löslich sind. Durch Fällen der wässrigen Lösung mit Salzsäure erhält man die Säure wieder zurück.

Die Analyse ergab folgende, auf eine Phenonaphtazinsulfosäure stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2SO_3$.

Procente: N 9.03.

Gef. » » 9.17.

Ber. für $C_{16}H_9N_2SO_3K$.

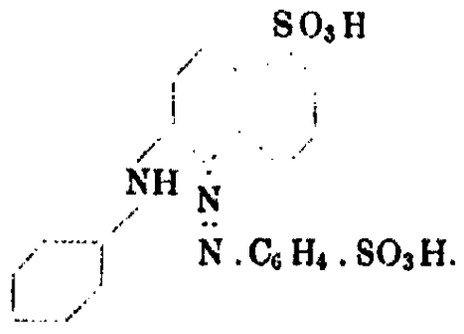
Procente: K 11.2.

Gef. » » 10.91.

Dass eine Phenonaphtazinsulfosäure vorliegt, wurde auch durch Bildung eines Eurhodols beim Schmelzen derselben mit Kali bestätigt.

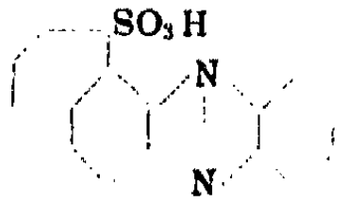
Schmilzt man nämlich das Kalisalz mit festem Kali, dem man ein wenig Kalilauge zugefügt hat, zusammen, so löst sich allmählich das Salz in der Schmelze auf, gleichzeitig färbt sich dasselbe aber roth, und es beginnt die Abscheidung von grünlich schillernden Krystallen, die das Kalisalz des zugehörigen Eurhodols darstellen. Dieselben sind in Wasser äusserst leicht mit prachtvoll rother Farbe löslich. Durch Zusatz von Essigsäure zu der Lösung erhält man das freie Eurhodol in Gestalt eines flockigen braunen Niederschlages.

Die Entstehung einer Phenonaphtazinsulfosäure beim Kochen des Farbstoffs mit Salzsäure zeigt, dass die Diazobenzolsulfosäure in die Orthostellung zu der vorhandenen Imidgruppe getreten ist. Da erfahrungsmässig die noch freie β-Stellung in derartigen Verbindungen niemals aufgesucht wird, so kann mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die eintretende Azogruppe, genau wie es bei den Sulfosäuren des β-Naphtylamins und β-Naphtols auch geschieht, die α-Stellung neben der Imidgruppe angenommen hat, sodass dem Farbstoff die nachfolgende Constitution zukäme.



Der Uebergang eines derartig gebauten Farbstoffs in eine Azinsulfosäure hat unter diesen Umständen nichts Auffallendes und steht

in vollkommener Analogie mit dem, was früher am Wollschwarz und anderen Derivaten secundärer Naphtylaminbasen beobachtet worden ist [1]). Immerhin liegt hier zum ersten Male die synthetische Bildung einer Azinsulfosäure vor, welche dann die folgende Structur besässe:



Reduction des Farbstoffes.

Der Farbstoff lässt sich sehr leicht schon in der Kälte reduciren. Man löst ihn in möglichst wenig Wasser und setzt dann die berechnete Menge einer Auflösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm rauchender Salzsäure auf einmal hinzu [2]). Die Reduction tritt in der Wärme augenblicklich, in der Kälte nach einigem Stehen ein, und es scheidet sich ein dicker gallertartiger, violetter Niederschlag aus. Derselbe stellt nach dem Absaugen und Auswaschen eine grau gefärbte, zähe Masse dar, die in Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich dagegen in essigsaurem Natrium und noch mehr in neutralem Natriumsulfit ist. Zur Reinigung wurde sie in Letzterem gelöst und das entstandene Natriumsalz durch einen Ueberschuss von Natriumsulfit oder essigsaurem Natrium wieder ausgefällt. Man erhält so meistens das Salz in schwach gefärbten Flocken, die nach dem Absaugen und Trocknen ein leicht zerreibliches Pulver darstellen, doch schied es sich einige Male auch in glänzenden Krystallflittern ab, die, wie die Analyse zeigte, mit jenen identisch waren. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_2 . SO_3Na + H_2O$.

Procente: Na 6.84. H_2O 5.08.

Gef. » » 6.68, 6.7, 7.32, » 4.83, 5.17.

Das Natriumsalz der Phenylnaphtylendiaminsulfosäure ist leicht löslich in Wasser, und die Lösung zeigt die für Sulfosäuren des Orthonaphtylendiamins charakteristische Eigenschaft, mit einem Tropfen Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung zu geben.

Die freie Diaminsulfosäure erhält man, indem man die Natriumsulfitlösung des Salzes mit Salzsäure in der Wärme fällt, als schwach gefärbten, flockigen Niederschlag, der getrocknet ein graues Pulver darstellt.

Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2 . SO_3$.

Procente: N 8.92.

Gef. » » 9.25.

[1]) O. N. Witt, Zur Kenntniss der isomeren Tolunaphtazine und des Wollschwarz, diese Berichte 20, 577.

[2]) O. N. Witt, diese Berichte 21, 3468.

Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf die B-Säure.

Das Natriumsalz der B-Säure wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und dann die berechnete Menge Diazobenzolsulfosäure (auf 35.7 g Natriumsalz 18.4 g Säure) unter guter Kühlung und stetem Umrühren eingetragen, wobei sich ein dicker, violet gefärbter Krystallbrei ausscheidet, der das saure Salz der β-Phenylnaphtylamindiazobenzoldisulfosäure darstellt. Um dies in das neutrale Salz überzuführen, wurde die Masse mit essigsaurem Natrium in geringem Ueberschusse versetzt, wodurch sehr bald Lösung eintrat, während gleichzeitig die Flüssigkeit sich dunkelroth färbte. Dieselbe wurde dann aufgekocht, der Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt, abgesaugt und noch einige Male aus heissem Wasser unter Zusatz von Kochsalz auskrystallisirt. Man erhält ihn schliesslich in orangefarbenen in einander verfilzten, feinen Nädelchen. Er ist sehr leicht in Wasser löslich. Salzsäure fällt einen dicken, blauvioletten Niederschlag aus, der die freie Säure des Farbstoffes darstellt. Dieselbe ist schwer in Wasser löslich und krystallisirt nur schwierig.

Die Reduction des Farbstoffes wurde wie im vorhergehenden Falle in der Weise ausgeführt, dass der Farbstoff in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und dann sofort mit der berechneten Menge Zinnchlorür in Salzsäure versetzt wurde. Auch hier tritt die Reaction augenblicklich ein und es scheidet sich ein hellviolet gefärbter Niederschlag aus, der abfiltrirt und gut ausgewaschen wurde. Um die Säure zu reinigen, wurde sie in Natriumsulfit gelöst, doch scheidet sie sich, zum Unterschied von der entsprechenden Säure aus dem A-Farbstoff, beim Erkalten fast vollständig in feinen, schwach gefärbten Nadeln unverändert wieder aus. Durch Zusatz von Salzsäure zum Filtrat kann man den letzten Rest gewinnen. Die Säure ist fast unlöslich in Wasser wie in Alkohol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2SO_3$.

Procente:	N 8.92,		S 10.19.
Gef.	8.53.	9.24,	10.11.

Es liegt also eine Diaminsulfosäure vor.

Da zunächst die Annahme gemacht werden musste, dass die Diazobenzolsulfosäure in den Naphtalinkern und zwar, da die Para- schon besetzt war, in die Orthostellung zur vorhandenen Imidgruppe getreten war, so wurde versucht, die Säure mit Orthodiketonen zu condensiren, doch zeigte sich, dass weder Benzil, noch Dioxyweinsäure einwirkten. Auch Eisenchlorid gab die für Orthodiamine charakteristische grüne Färbung nicht.

Dieses Verhalten des Reductionsproductes musste um so mehr auffallen, als gemäss der bekannten Constitution der B-Säure es nicht zu erwarten war, dass die Azogruppe an einer anderen als der noch

freien α-Stellung in den Naphtalinrest eintreten könnte. Das weitere Studium der bei der Reduction erhaltenen Säure liess keinen Zweifel darüber, dass hier die Sulfosäure eines substituirten Paradiamins vorläge. Es wurde dies besonders scharf erwiesen durch die Fähigkeit der Säure, sich mit α-Naphtol unter Mitwirkung von Ferricyankalium als Oxydationsmittel zu einem Indophenol zu condensiren. Die Indophenolbildung tritt selbst bei der grössten Verdünnung mit aller Sicherheit ein, sofern man nur dafür sorgt, dass das Gemisch genau neutral ist.

Die Bildung der Sulfosäure eines Paranaphtylendiamins ist ausgeschlossen durch die β-Stellung der Phenylimidogruppe am Naphtalinkern. Auch ist bekanntlich die Indophenolbildung auf die Paradiamine der Benzolreihe beschränkt. Die Erkenntniss des von mir erhaltenen Reductionsproductes als Sulfosäure eines Paradiamins lässt somit nur den einen Schluss zu, dass bei der Bildung die Azogruppe ausnahmsweise nicht in den Naphtalinrest eingetreten ist, wie sie es sonst mit Vorliebe thut, sondern, veranlasst durch die Stellung der vorhandenen Sulfogruppe, in den Benzolkern.

Die vorstehende Schlussfolgerung erfährt ihre volle Bestätigung durch das nähere Studium der Eigenschaften des zur Reduction benutzten Farbstoffs. Derselbe erweist sich in seinem ganzen Verhalten als ein vollkommenes Analogon der Phenylamidoazobenzolsulfosäure, deren Ammoniumsalz bekanntlich unter dem Namen Tropäolin 00 einen der ältesten technischen Azofarbstoffe bildet.

Schon die für einen vom β-Naphtylamin abgeleiteten Azofarbstoff sehr auffallende Säureempfindlichkeit des aus der B-Säure dargestellten Azofarbstoffes weist auf einen derartigen abnormen Bau hin, aber auch die sonstigen Eigenschaften des Products sind, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, denen des Tropäolins und seiner Verwandten weit ähnlicher als denen, die man von einem Naphtalinazofarbstoff erwarten dürfte.

	B-Farbstoff	Tropäolin 00
Lösung in Wasser	dunkelroth	roth
Bei Zusatz von Essigsäure	braunroth	braunroth
» » Oxalsäure	violet	rothviolet
» » Salzsäure	blauvioletter Niederschlag	violetter Niederschlag
Auf Wolle ausgefärbt	orange	orange

Der unerwartete Verlauf der Reaction bei der Bildung des beschriebenen Azofarbstoffes wird einigermaassen verständlich, wenn man sich erinnert, dass die Phenyl-β-naphtylamin-B-Sulfosäure in die Reihe gehört, deren Anfangsglied die sogenannte β-Naphtol-α-Sulfosäure (Croceïnsäure) ist, deren ausserordentliche Trägheit bei der Re-

action mit Diazoverbindungen zu dem bekannten Trennungsverfahren von der Schäffer'schen Säure geführt hat.

Die der Croceïnsäure entsprechende β-Naphtylamin-α-sulfosäure liefert überhaupt keine Azofarbstoffe mehr, sondern nur noch Diazoamidoverbindungen, wenn sie mit Diazokörpern in Berührung kommt. Wenn nun, wie oben gezeigt worden ist, das Phenylderivat dieser Säure die Azogruppe nur noch in den Phenylrest aufnimmt, so stellt sich dieser Vorgang als die naturgemässe Consequenz der oben genannten bekannten Erscheinungen dar.

Charlottenburg, im August 1894.

Technologisches Laboratorium der techn. Hochschule.

447. Otto N. Witt und Georg Schmitt: Ueber naphtylirte Benzolsulfamide und Toluolsulfamide.

(Eingegangen am 14. August.)

Ueber die durch Einwirkung aromatischer Sulfochloride auf α- und β-Naphtylamin entstehenden naphtylirten Sulfamide ist bis jetzt nur sehr wenig veröffentlicht. Nur Hinsberg erwähnt in seiner bekannten Abhandlung[1]), dass die durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf primäre Amine entstehenden Substanzen in Alkali löslich seien und dass der Verlauf der Reaction bei den Naphtylaminen derselbe sei wie bei anderen Aminen.

Es schien uns von Interesse, das Verhalten und die Eigenschaften der naphtylirten Sulfamide etwas näher zu studiren und namentlich festzustellen, ob und in wie weit sich bei diesen Substanzen eine Aehnlichkeit mit den beiden Naphtolen constatiren liesse.

Was zunächst die Darstellung der naphtylirten Sulfamide anbelangt, so haben wir, entgegen den Angaben von Hinsberg, bei der gemeinsamen Einwirkung berechneter Mengen von Benzol- oder Toluolsulfochlorid und Kalilauge auf die Naphtylamine einen glatten Verlauf der Reaction nicht beobachten können. Ein Theil des Chlorids wurde stets verseift, ohne eine Einwirkung auf das Naphtylamin ausgeübt zu haben und die erzielten Ausbeuten blieben daher ganz erheblich hinter der theoretisch zu erwartenden zurück. Wir haben deshalb eine Darstellungsweise für diese Substanzen gesucht, welche gestattet, die Gegenwart von Wasser auszuschliessen. Es gelingt dies, wenn man Chlorid und Amin bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat auf einander wirken lässt, wobei die frei werdende Essigsäure als willkommenes Lösungsmittel dienlich ist. Nach Beendigung der Reaction wird das

[1]) Diese Berichte 23, 2962.

entstandene Product mit heissem Wasser ausgezogen, um die Essigsäure und das gebildete Kochsalz zu entfernen. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird hierauf getrocknet und sodann aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden die nachfolgenden Producte erhalten:

α-Naphtylbenzolsulfamid, $\alpha C_{10}H_7 . NH . SO_2 . C_6H_5$.

Dieses Product bildet weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 166—167°. Es ist, wie alle anderen hierher gehörigen Körper, in ätzenden Alkalien leicht, in Ammoniak und kohlensauren Alkalien wenig löslich, verhält sich also in dieser Beziehung wie α-Naphtol, mit dem es auch sonst vielfache Aehnlichkeit besitzt.

Die Analysen bestätigen die erwartete Zusammensetzung:

Ber. für $C_{16}H_{13}NSO_2$.

Procente: S 11.32, N 4.94.
Gef. » » 11.73, » 5.20.

β-Naphtylbenzolsulfamid, $\beta C_{10}H_7 . NH . SO_2 . C_6H_5$.

Kurze, dicke, meist rosa gefärbte Nadeln, welche bei 102—103° schmelzen und in ihrem sonstigen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem beschriebenen Isomeren, sowie mit dem Naphtol zeigen.

Analyse: Ber. Procente: N 4.94.
Gef. » » 5.09.

α-Naphtyltoluolparasulfamid, $\alpha C_{10}H_7 . NH . SO_2 . C_7H_7$.

Dieses Product wurde durch Einwirkung von Toluolparasulfochlorid auf α-Naphtylamin in der beschriebenen Weise erhalten. Wir benutzen diese Gelegenheit, Hrn. Dr. Fahlberg in Salbke-Westerhüsen, welcher uns grosse Mengen des in seiner Saccharinfabrik gewonnenen Toluolsulfochlorids für unsere Versuche zur Verfügung gestellt hat, auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank auszusprechen. Das α-Naphtyltoluolparasulfamid bildet durchsichtige Prismen vom Schmp. 157°, deren sonstiges Verhalten dem des niederen Homologen in jeder Beziehung ähnlich ist. Die Reinheit des Körpers wurde durch die Analyse controlirt:

Ber. für $C_{17}H_{13}NSO_2$.

Procente: S 10.79, N 4.72.
Gef. » » 10.90, » 5.02.

β-Naphtyltoluolparasulfamid, $\beta C_{10}H_7 . NH . SO_2 . C_7H_7$.

Schöne Nadeln und Blättchen, welche bei 133° schmelzen und im Uebrigen den bereits beschriebenen Verbindungen sehr ähnlich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 4.72, C 68.65, H 5.06.
Gef. » » 5.03, » 68.67, » 5.21.

Bei der auffallenden äusseren Aehnlichkeit der beschriebenen Verbindungen mit den beiden Naphtolen lag es nahe, das Verhalten derselben gegen solche Reagentien zu studiren, welche bei ihrer Ein-

wirkung auf die Naphtole zu charakteristischen Erscheinungen führen. In erster Linie kamen hier die Diazoverbindungen in Betracht. Es hat sich gezeigt, dass dieselben mit Leichtigkeit, wenn auch nicht ganz so willig wie bei den Naphtolen, reagiren und zur Entstehung von typischen Azofarbstoffen führen. Bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen wurden gewisse Eigenthümlichkeiten beobachtet, welche von besonderem Interesse sind.

Sämmtliche oben beschriebene Substanzen reagiren mit Diazoverbindungen, doch wurden zu den in grösserem Maassstabe angestellten Versuchen hauptsächlich die Abkömmlinge des Toluolsulfochlorids verwendet.

Einwirkung von Diazoverbindungen auf α-Naphtyltoluolparasulfamid.

Abgewogene Mengen des Sulfamides wurden in der genau berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und mit der berechneten Menge der in gewohnter Weise hergestellten Lösung der Diazoverbindung versetzt, worauf alsbald die Bildung des Azofarbstoffes eintrat.

Bei Verwendung von Diazobenzolchlorid fällt der gebildete Azofarbstoff als orangerothes Pulver aus, welches aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Auf diese Weise wurden prachtvolle orangerothe Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 201° liegt. Die Substanz löst sich auch in Eisessig und krystallisirt daraus in orangerothen Prismen. In verdünnter Kalilauge ist der Farbstoff mit gelber Farbe löslich, ein Ueberschuss von Kalihydrat fällt das gebildete Salz in Form eines gelbrothen Theeres aus. Concentrirte Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe, welche beim Verdünnen zunächst violet wird, weitere Verdünnung führt zu einer braunrothen Fällung.

Die Zusammensetzung der Substanz wurde durch die Analyse controlirt:

Ber. für $C_{23}H_{19}N_3SO_2$.

Procente: S 7.98, N 10.42.

Gef. » » 8.02, » 10.50.

Die Constitution der Verbindung ergiebt sich mit Sicherheit auf nachfolgendem Wege. Wenn nämlich wirklich der Diazobenzolrest in normaler Weise in das α-Naphtyltoluolparasulfamid eingetreten war, so musste sich der gleiche Körper auch in der Weise darstellen lassen, dass man Toluolparasulfochlorid auf Anilinazo-α-naphtylamin einwirken liess. Wir haben diesen Versuch angestellt und die vollkommene Identität der beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen mit aller Sicherheit constatirt.

Durch salzsaure Zinnchlorürlösung wird der Farbstoff reducirt; dabei findet aber leicht eine tiefer gehende Spaltung statt, indem sich neben Paranaphtylendiaminchlorhydrat Toluolparasulfochlorid zurück-

bildet. Durch sehr vorsichtige Arbeit lässt sich diese Spaltung theilweise vermeiden, es entsteht dann ein Product, welches diejenigen Eigenschaften zeigt, welche man bei einem, in der einen Amidogruppe durch den Toluolsulfosäurerest substituirten Paranaphtylendiamin voraussetzen darf; dieses Product ist vorläufig nicht weiter untersucht worden.

Lässt man Diazobenzolsulfosäure auf die alkalische Lösung des α-Naphtyltoluolparasulfamids einwirken, so entsteht ein wasserlöslicher Azofarbstoff, dessen Kaliumsalz in schönen, granatrothen Krystallblättchen anschiesst. Wolle wird von demselben aus saurem Bade gelb gefärbt.

Diazotirte Naphthionsäure liefert in gleicher Weise einen Farbstoff, welcher in orangegelben Nadeln krystallisirt und Wolle aus saurem Bade ebenfalls gelb färbt.

Einwirkung von Diazoverbindungen auf β-Naphtyltoluolparasulfamid.

Lässt man Diazobenzolchlorid in der beschriebenen Weise auf die β-Verbindung einwirken, so scheidet sich eine theerige Masse aus, welche mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten der Lösung schieden sich granatrothe, diamantglänzende Prismen ab, welche auf einzelnen Flächen grünlichen Metallglanz zeigen. Dieser Körper ist in verdünnter wässeriger Kalilauge unlöslich; es zeigt sich also auch hier derselbe Unterschied zwischen der α- und β-Verbindung, wie bei den entsprechenden Derivaten der beiden Naphtole. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 187°. Concentrirte Schwefelsäure löst mit prächtig violetter Farbe, welche beim Verdünnen zunächst carminroth wird; weitere Verdünnung bewirkt die Bildung eines orangegelben Niederschlages. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

Ber. für $C_{23}H_{19}N_3SO_2$.

Procente:	C 68.83,	H 4.74,	N 10.42,	S 7.98.
Gef. »	» 68.86,	» 4.86,	» 10.65,	» 7.81.

Wenn es sich darum handelt, durch Einwirkung von Diazoderivaten aromatischer Amidosulfosäuren auf das β-Sulfamid wasserlösliche Azofarbstoffe herzustellen, so stösst man auf unerwartete Schwierigkeiten. Trägt man z. B. die aus Sulfanilsäure dargestellte Diazobenzolsulfosäure in die alkalische Lösung des β-Naphtyltoluolparasulfamides ein, so besteht der sich bildende Niederschlag nur zum allergeringsten Theil aus dem gesuchten Farbstoff, neben welchem sich in überwiegender Menge ein farbloser Körper gebildet hat. Bedeutend besser wird die Ausbeute an Farbstoff, wenn man die Diazoverbindung mit der alkoholischen Lösung des Amides mischt und nun unter sehr guter Kühlung tropfenweise verdünnte Kalilauge hinzufügt;

aber auch auf diese Weise lässt sich die Bildung des weissen Körpers, auf welchen wir weiter unten zurückkommen werden, nur schwierig vermeiden.

Was zunächst die Farbstoffe selbst anbelangt, so bildet der von der Sulfanilsäure sich ableitende, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser scharlachrothe, verfilzte Nädelchen, deren Lösung Wolle aus saurem Bade glänzend scharlachroth färbt. Die beiden von der β-Naphtylamin-β- und α-Sulfosäure (der sogenannten Brönnerschen und Badischen Säure) sich ableitenden Farbstoffe, bei deren Bildung ebenfalls farblose Substanzen als Nebenproducte entstehen, krystallisiren in Blättchen von braunrother Farbe und färben Wolle aus saurem Bade in bräunlich-rothen Tönen.

Die Möglichkeit, aus den beschriebenen substituirten Sulfamiden durch directe Vereinigung mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe zu erhalten, ist theoretisch in mehrfacher Hinsicht interessant. Zunächst ergiebt sich, dass nicht nur die bisher für derartige Synthesen benutzten Phenole und Amine sich mit Diazoverbindungen vereinigen können, sondern auch Säurederivate aromatischer primärer Amine, falls die Natur des in ihnen enthaltenen Säurerestes ihren neutralen Charakter in genügender Weise beeinflusst; dann aber wird auch durch die beschriebenen Beobachtungen der geringen Zahl der bis jetzt bekannten auxochromen Gruppen eine weitere, nämlich die Sulfamidgruppe hinzugefügt. Von der Acetylgruppe und anderen Säureradicalen wissen wir, dass ihr Eintritt in die Amidgruppen basischer Farbstoffe die Farbstoffnatur dieser letzteren aufhebt; es ist gewiss bemerkenswerth, dass der Rest einer aromatischen Sulfosäure dies nicht thut, sondern die Farbstoffnatur der Verbindung intact lässt, weil er den mit ihm verbundenen Amidogruppen einen phenolischen Charakter verleiht.

Es erübrigt uns jetzt noch, die Natur der bei den oben geschilderten Farbstoffsynthesen entstehenden

farblosen Verbindungen

aufzuklären. Wie schon erwähnt, haben wir dieselben nur aus den von Betanaphtylamin abgeleiteten Sulfamiden erhalten und auch aus diesen nur bei Anwendung von Diazosulfosäuren. Die Trennung der farblosen Körper von den gleichzeitig stets gebildeten Farbstoffen gelingt sehr leicht, wenn man sich ihre fast völlige Unlöslichkeit in verdünnten Alkalien zu Nutze macht. In der That genügt es, ein derartiges Gemisch in siedendem Wasser zu lösen und dieser Lösung Kalilauge hinzuzufügen, um alsbald einen krystallinischen Niederschlag zu erhalten, welcher, abfiltrirt und auf dem Filter mit verdünnter Kalilauge gewaschen, vollkommen weiss wird. Durch Wiederholung dieses Verfahrens und schliessliche Krystallisation der vom Farbstoff

völlig befreiten Substanz aus reinem Wasser haben wir in allen Fällen analysenreines Material erhalten.

Derivat der Sulfanilsäure.

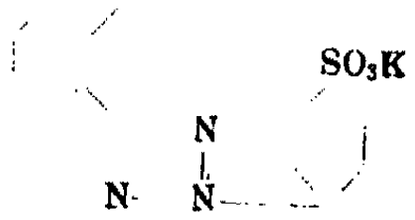
Dieser Körper krystallisirt aus Wasser in perlglänzenden, weissen Blättchen, welche mitunter einen rosenrothen Ton zeigen und sich als das Kaliumsalz einer starken Säure erwiesen. Die freie Säure wird erhalten, wenn man die heisse Lösung der Substanz mit Salzsäure versetzt; es scheidet sich zunächst ein milchiges Gerinnsel aus, welches sich nach wenigen Augenblicken in einen Brei schöner weisser Nadeln verwandelt.

Das Kaliumsalz wurde analysirt und ergab Zahlen, welche am besten zu der Bruttoformel $C_{16}H_{10}N_3SO_3K$ stimmen. Die Substanz wurde bei 120° für die Analyse getrocknet, liess sich aber auch auf 160° erhitzen, ohne eine Gewichtsabnahme oder sonstige Veränderung zu zeigen. Dagegen erwies sie sich als sehr hygroskopisch.

Analyse: Ber. Procente: C 52.8, H 2.75, N 11.5,
Gef. » » 52.56, 53.06, » 3.76, 4.72. » 11.26, 11.34,
S 8.81, K 10.17.
» 8.98, 9.01, » 10.11, 10.02.

Der Umstand, dass dieser Körper sich viel reichlicher bildet, wenn dem Gemisch von vornherein Alkali zugesetzt wird, als wenn dies erst nachträglich geschieht, in Verbindung mit der Thatsache, dass die Ausbeute an Farbstoff und weissem Körper erheblich hinter dem Gesammtgewicht der angewandten Ingredenzien zurückbleibt, brachte uns auf die Vermuthung, dass der weisse Körper vielleicht so entstehe, dass schon gebildeter Farbstoff in der alkalischen Lösung in die weisse Substanz verwandelt wird und dass dies vielleicht in der Weise geschehe, wie es bei der Zersetzung von Azofarbstoffen in saurer Lösung nun schon oft beobachtet worden ist, so nämlich, dass ein Theil des Azofarbstoffes durch Aufnahme von Wasserstoff zerfällt und dabei einen anderen Antheil durch Wasserstoffentziehung zu inneren Condensationen zwingt. Wir haben, von solchen Anschauungen ausgehend, versucht, den reinen, von weisser Substanz freien Azofarbstoff durch Oxydation in alkalischer Lösung in das farblose Product zu verwandeln. Es gelingt dies auch in der That sehr glatt und leicht, wenn man die alkalisch gemachte Lösung des Farbstoffes mit Ferridcyankalium versetzt. Die Lösung entfärbt sich fast augenblicklich und es krystallisirt der oben beschriebene weisse Körper. Derselbe ist indessen, wie obige Bruttoformel zeigt, kein blosses Oxydationsproduct des Farbstoffes, sondern es verläuft bei seiner Bildung neben der Oxydation noch ein zweiter Process, nämlich die Abspaltung des ursprünglich in das Betanaphtylamin eingeführten Sulfosäurerestes.

Der farblose Körper ist in der That nichts anderes als das Kaliumsalz der Sulfosäure des symmetrischen Phenylazimidonaphtalins:



Es lag nahe, zu versuchen, ob sich nicht auch das Sulfanilsäure-azo-Betanaphtylamin in alkalischer Lösung durch Ferridcyankalium direct zu der beschriebenen Verbindung oxydiren liesse. Der Versuch hat gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, es konnte keine Spur des gesuchten Körpers erhalten werden; vermuthlich ist es erforderlich, dass im Anfang des Oxydationsprocesses die vorhandene Amidogruppe vor einem in anderer Richtung verlaufenden Angriff geschützt sei. Dagegen erinnert die geschilderte Reaction daran, dass es seiner Zeit Zincke bei Gelegenheit seiner schönen Untersuchungen über die Constitution von Orthoamidoazoverbindungen gelungen ist, durch Oxydation des Anilin-azo-Betanaphtylamins mit Chromsäure in eisessigsäurer Lösung das Phenylazimidobenzol darzustellen [1]), dessen Parasulfosäure unsere Substanz ja darstellen würde, wenn die oben gezogenen Schlussfolgerungen richtig sind. Wir haben daher versucht, durch Abspaltung der Sulfogruppe aus unserer Säure zu der ihr zu Grunde liegenden Muttersubstanz zu gelangen.

Wir haben zu diesem Zweck das beschriebene Salz mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre zwei Stunden auf 210° erhitzt. Der Rohrinhalt war stark verändert; in einer farblosen Mutterlauge zeigten sich weisse Nadeln neben einem schwärzlichen Niederschlage. Der gesammte Niederschlag wurde von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gewaschen, in welchem er völlig unlöslich ist. Durch Auflösen in Aether und Filtration wurden geringe Mengen eines kohligen Zersetzungsproductes beseitigt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde ein Product erhalten, welches sich als unzweifelhaft identisch mit dem von Zincke beschriebenen Phenylazimidonaphtalin erwies; es schmolz, wie dieses, bei 105—107° und zeigte alle von dem genannten Forscher für sein Präparat angegebenen Merkmale. Unsere oben entwickelten Voraussetzungen wurden somit durch diesen Befund vollauf bestätigt.

Zum Ueberfluss wurde eine Verbrennung des durch Zerspaltung unserer Säure erhaltenen Phenylazimidonaphtalins ausgeführt.

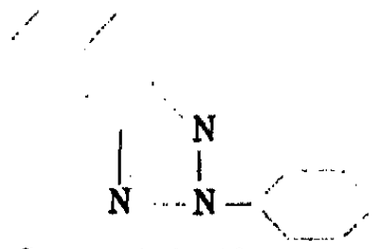
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}N_3$.

Procente: C 68.37, H 4.49.

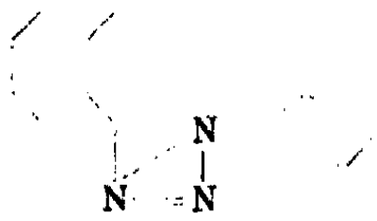
Gef. » » 77.73, » 5.32.

[1]) Diese Berichte 18, 3136.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass das Phenylazimidonaphtalin in zwei isomeren Modificationen existirt, welche wohl am besten als »symmetrische« und »asymmetrische« unterschieden werden:



Symmetrische Modification.



Asymmetrische Modification.

Beide Modificationen sind bekannt; die symmetrische ist die von Zincke entdeckte und von uns auf dem oben geschilderten Wege aufs Neue erhaltene; die asymmetrische Modification oder vielmehr ein Derivat derselben ist von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Christoph Schmidt vor einiger Zeit erhalten und beschrieben worden[1]).

Die aus der Brönner'schen und Badischen Säure erhaltenen farblosen Verbindungen charakterisiren sich auf Grund obiger Darlegungen als die Kaliumsalze zweier isomeren Sulfosäuren des symmetrischen Betanaphtylazimidonaphtalins. In ihrem ganzen Verhalten sind sie der oben beschriebenen Phenylverbindung höchst ähnlich; wie diese stellen sie sich dar als sehr schön krystallisirende, in Wasser leicht lösliche, durch Zusatz von Alkali fällbare, höchst beständige und reactionsträge Verbindungen. Ihre verdünnten wässrigen Lösungen zeigen, ebenso wie die des Phenylderivates, eine prächtige veilchenblaue Fluorescenz. Zum Ueberfluss ist in dem von der sogenannten Badischen Säure abgeleiteten Product eine Kaliumbestimmung vorgenommen worden, welche annähernd das von der oben entwickelten Theorie geforderte Resultat lieferte.

Analyse: Ber. Procente: K 9.44.
Gef. » » 8.66.

Es mag hier noch, als weitere Bestätigung der entwickelten Anschauungen über die Constitution der beschriebenen Substanzen angeführt werden, dass ganz, wie es obige Anschauungen erfordern, bei der Oxydation entsprechender einerseits aus Betanaphtylbenzolsulfamid, andererseits aus Betanaphtyltoluolsulfamid erhaltener Farbstoffe stets die gleiche Sulfosäure eines substituirten Azimidonaphtalins erhalten wird.

Charlottenburg, August 1894. Technische Hochschule.

[1]) Diese Berichte 25, 1017.

448. J. W. Brühl: Studien über Tautomerie

[I. Abhandlung.]

(Eingegangen am 8. August.)

Inhalt: I. Einleitung; II. Stellungsisomerie; III. Sättigungsisomerie; IV. Echte Ketone und Diketone; V. Ketonsäuren; VI. Ketoformen des Acetessigesters und seiner Derivate; VII. Pseudoformen (Enolformen) bei Acetessigester-Derivaten; VIII. Andere Pseudoketo-Derivate (Enolverbindungen) des Essigesters (Oxalessigester); IX. Ester der Bernsteinsäure, Methylbernsäure und Malonsäure; X. Acetylirte Ester der Malonsäure und Aethylmalonsäure; XI. Pseudoketone; XII. Ketoderivate des Acetons; XIII. Pseudoformen (Enolverbindungen) des Acetons; XIV. Oxymethylenverbindungen, aliphatische; XV. Oxymethylenverbindungen des Camphers; XVI. Campher-Carbonsäurederivate; XVII. Pyrotritarsäure; XVIII. Schlusswort.

I. Einleitung. Wenn die Existenz der Tautomerie-Erscheinungen nach allen zuverlässigen Erfahrungen und ungeachtet der von Nef[1]) dagegen erhobenen Einwände immer noch als unbestreitbar gelten darf, so ist das Wesen jener Erscheinungen doch bisher noch wenig erforscht. Dass gerade auf diesem Gebiete, dem Tummelplatz der Atomwanderungen, die synthetischen und analytischen Methoden mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen haben, bedarf keiner besonderen Ausführungen, ebensowenig, dass auch gerade hier die physikalischen Methoden willkommen sein werden, welche es gestatten die Constitution der Körper zu untersuchen, ohne deren Beschaffenheit zu ändern und schwer controllirbare Umlagerungen hervorzurufen. Ich habe es zuerst am Acetessigester versucht, die physikalische Forschung auf diesem Felde nutzbar zu machen[2]) und neuerdings am Benzol gezeigt, in welcher Weise dieselbe zur Behandlung von Tautomerieproblemen zu verwerthen ist[3]). Inzwischen wurde auch durch die schönen Arbeiten von Perkin[4]) und von Claisen[5]) darauf hingewiesen, welche Vortheile das Zusammenwirken chemischer und physikalischer Untersuchungen in diesem Neulande bietet.

Die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung gekommene Methode ist die spectrometrische. Dass diese im Allgemeinen zu analogen Resultaten führt wie die Bestimmung der elektromagnetischen Rotation, ist von Perkin nachgewiesen worden.

---

[1]) J. U. Nef, Ann. d. Chem. 266, 137 (1891); 276, 239 (1893).

[2]) J. W. Brühl, diese Berichte 25, 366 (1892).

[3]) J. W. Brühl, Journ. prakt. Chem. [2] 49, 201; diese Berichte 27, 1065 (1894).

[4]) W. H. Perkin, Journ. Chem. Soc. 1892, 800.

[5]) L. Claisen, Ann. d. Chem. 277, 162 (1893).

Fast sämmtliche Verbindungen, deren Constitution hier zu ermitteln sein wird, sind ketonartigen oder pseudoketonartigen Charakters. Festzustellen ist in jedem Falle, ob die Sauerstoffatome und wie viele derselben, sich in Carbonylbindung, O'', oder in Hydroxylbindung, O', bezw. in ätherartiger Bindung, O<, befinden. Bei der Umwandlung des Carbonylsauerstoffs in eine der beiden anderen Formen muss sich bei dem hier in Betracht kommenden Material stets gleichzeitig eine Aethylenbindung, =, erzeugen. Diesen Aenderungen des Sättigungszustandes entsprechen bekanntlich bestimmte Aenderungen des spectrometrischen Vermögens, welche somit einen Einblick in die Molecularstructur eröffnen.

Die Körper, deren Diagnose uns hier beschäftigen wird, enthalten also die Gruppe HC.CO oder C=C(OH). Verbindungen der ersten Art bezeichne ich in der Folge Kürze halber als »ketisirte« oder »Ketoformen«, auch wenn das CO einer Aldehydgruppe angehört. Körper der zweiten Art, welche den Rest des Vinylalkohols (»Aethenol« nach der internationalen Nomenclatur) enthalten, nenne ich »enolisirte« oder »Enolformen«, da die bisherige Bezeichnung »hydroxylirte« oder »Hydroxylformen« vieldeutig ist. Eine gemischte, Ketomethin- und Vinylalkoholreste enthaltende Verbindung wäre also als »Ketenol«, »Ketodienol«, »Diketoenol« u. s. w. zu bezeichnen.

Die Constitution eines labilen Körpers spectrometrisch zu bestimmen, bietet zwar im Allgemeinen keine erheblichen Schwierigkeiten, ebenso wenig festzustellen, ob bei der Bildung von Abkömmlingen Tautomerisation, Ketisirung oder Enolisirung stattgefunden hat. Schwieriger ist es dagegen nachzuweisen, ob ein Körper bei Temperaturänderungen seine Constitution wechselt. Denn die gebräuchlichen Refractionsausdrücke $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ und $(n-1)\frac{P}{d}$ sind bekanntlich beide nicht strenge constant. Der erstere liefert in der Regel mit wachsender Temperatur zunehmende, der andere dagegen abfallende Werthe. Wenn daher beispielsweise eine bei gewöhnlicher Lufttemperatur in Enolform bestehende Substanz beim Erwärmen abnehmende Werthe für $(n-1)\frac{P}{d}$ liefert, so ist damit noch keineswegs bewiesen, dass sie sich ketisirt — falls nämlich zugleich die Zahlenwerthe für $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ wachsen. Ebensowenig würde natürlich aus dem letzteren Wachsthum auf Enolisirung zu schliessen sein. Eher liesse sich ein Schluss auf Tautomerisation ziehen, wenn beide Refractionsausdrücke gleich gerichtete Aenderungen aufwiesen. Die Anwendung beider Refractionsconstanten, in der Regel überflüssig, wird also in derartigen Fragen der Tautomerie nicht nur nützlich,

sondern sogar unumgänglich. Von entscheidender Bedeutung ist aber in solchen Fällen die Dispersion und zwar der Maassausdruck

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\right)\frac{P}{d}.$$

Durch frühere Untersuchungen[1]) habe ich nachgewiesen, dass derselbe von der Temperatur nur sehr wenig abhängig ist, viel weniger als irgend ein Refractionsausdruck und auch unabhängiger als das Dispersionsmaass $(n - n_1)\frac{P}{d}$. Dagegen ist jener Dispersionsausdruck in ausgesprochenster Weise constitutiver Natur. Diese ausserordentliche Structurempfindlichkeit macht ihn angeeignet zu quantitativen Feststellungen der Saturation, erhöht aber gerade seinen Werth als qualitatives, Zustandsänderungen, Bindungswechsel anzeigendes Hülfsmittel. Wenn dieser Dispersionsausdruck bei wechselnder Temperatur unverändert bleibt, so ist es sicher, dass die Structur der fraglichen Verbindung keine Aenderung erleidet. Eine solche wird sich dagegen durch ein starkes Anwachsen oder Abfallen der Dispersionswerthe in Fällen der Enolisirung resp. Ketisirung documentiren, da die Aethylenbindung ein viel grösseres Dispersionsvermögen besitzt, als die Carbonylbindung. Durch eine solche Verwerthung der Dispersion, unter gleichzeitiger Heranziehung beider Refractionsausdrücke, lässt sich also ein durch Temperaturänderung erfolgender Bindungswechsel nachweisen.

Man erkennt schon aus dem Vorstehenden, dass die physikalische Forschung auch näheren Aufschluss über das eigentliche Wesen, den Begriff der Tautomerie zu geben geeignet ist, also zu entscheiden, ob die bekannte Schwingungshypothese Laar's[2]) der Wirklichkeit entspricht, oder ob in der Tautomerie nur eine besondere Art von isomerischer Umwandlung vorliegt. In der That sind die bisherigen Untersuchungen auch nach dieser Richtung nicht fruchtlos geblieben.

Die hier zu berichtenden Studien hätten nicht entfernt in dem erreichten Maasse durchgeführt werden können, ohne die freundliche Mitwirkung synthetisch auf diesem Gebiete thätiger Fachgenossen. Den Herren L. Claisen, A. Michaël und H. v. Pechmann bin ich daher für das meinen Bestrebungen entgegengebrachte Interesse und die Ueberlassung kostbaren Untersuchungsmaterials zu grossem Danke verpflichtet.

Das umfangreiche Beobachtungsmaterial wird mit allen Einzelheiten an anderer Stelle zur Veröffentlichung kommen, während ich im Folgenden nur die Endergebnisse in thunlichster Kürze mittheile[3]).

[1] J. W. Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chem. 7, 140 (1891).

[2] Conrad Laar, diese Berichte 18, 648 (1885); 19, 730 (1886).

[3]) Die ausführliche Abhandlung ist inzwischen im Journ. prakt. Chem. [2] 50, 119 (1894) erschienen.

II. **Stellungsisomerie.** Bekanntlich besitzen stellungsisomere Verbindungen in der Regel annähernd gleiche Molecularrefraction. Dieser schon vor langer Zeit aufgestellte [1]), principiell wichtige Satz ist zunächst einer erweiterten Prüfung unterzogen worden. Er hat sich bei den aliphatischen Körpern jetzt wieder durchgehends bestätigt gefunden, ebenso bei den aromatischen Substanzen mit aliphatischen Seitenketten, wie den drei Xylolen und Aethylbenzol (C_8H_{10}), Propylbenzol, Isopropylbenzol und Mesitylen (C_9H_{12}), Pseudocumol, Isobutylbenzol und Cymol ($C_{10}H_{14}$). Auch die Moleculardispersion zeigt bei stellungsisomeren Fettkörpern nur geringe Abweichungen, etwas grössere bei den aromatischen Substanzen.

Dagegen wird durch directe Vereinigung stark brechender und namentlich auch zerstreuender Gruppen, wie z. B. durch unmittelbare Verkettung des Phenylrestes mit den Gruppen C:C, CO, CN, NH_2 u. s. w., aber auch in der aliphatischen Reihe durch Kuppelung von C:C mit CO, NH_2 u. s. w., die Molecularrefraction und namentlich die Moleculardispersion so stark erhöht, dass alsdann auch stellungsisomere Verbindungen spectrometrisch merklich verschiedenes Verhalten zeigen können. Einen entgegengesetzten, in der Regel jedoch viel geringeren Einfluss übt die Anhäufung der spectrometrisch schwächenden Halogene. Diese, durch Untersuchungen Gladstone's [2]), Eykman's [3]) und Anderer und auch durch meine Beobachtungen [4]) festgestellten und jetzt weiter bestätigten Erscheinungen bedürfen zur Auffindung quantitativen Zusammenhanges noch weiterer Verfolgung.

III. **Sättigungsisomerie.** Ausnahmslos bestätigt hat sich durch die jetzige erweiterte Untersuchung der auch schon früher von mir ausgesprochene Satz: Saturationsisomere besitzen niemals, auch nicht in roher Annäherung, ähnliches Refractions- oder Dispersionsvermögen. Immer bewirkt die äthylenische Bindung das grösste spectrometrische Increment, grösser als dasjenige der Carbonylbindung. Ebenso bewirkt aber diese Carbonylbindung des Sauerstoffs stets einen stärkeren optischen Zuwachs als die ätherartige oder alkylenoxydische C.O.C, oder als die hydroxylische Bindung.

IV. **Echte Ketone und Diketone.** Die gewöhnlichen Monoketone, der Fettreihe wie der aromatischen, verhalten sich in Bezug auf Molecularrefraction normal, wie echte Carbonylverbindungen, ebenso auch die untersuchten 1.2- und 1.4-Diketone: Diacetyl, Acetyl-

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte 12, 2135 (1879); Ann. d. Chem. 200, 139; 203, 1 (1880).
[2]) J. H. Gladstone, Proceed. Lond. Roy. Soc. 1881, 327.
[3]) J. F. Eykman, diese Berichte 22, 2736 (1889); 23, 855 (1890).
[4]) J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 140 (1891).

propionyl, Acetonylaceton. Ganz anders, wie wir sehen werden, die 1.3-Diketone. Aehnliches gilt hinsichtlich der Dispersion, welche indessen bei dem aromatischen Keton $C_6H_5 . CO . CH_3$, Acetophenon, stark ansteigt (Nachbarschaft von C_6H_5 und CO).

V. Ketonsäuren. Die der Acetessigsäure nächst niederen und höheren Homologen, die 1.2-Ketosäure $CH_3 . CO . CO . OH$ (Acetameisensäure = Pyrotraubensäure) und die 1.4-Ketosäure $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . OH$ (Acetpropionsäure = Lävulinsäure) haben sich durch Refraction und Dispersion als echte Ketoverbindungen und nicht als Enolformen erwiesen.

VI. Ketoformen des Acetessigesters und seiner Derivate. Dass die 1.2- und die 1.4-Ketosäuren ebenso wenig wie die entsprechenden 1.2- und 1.4-Diketone Merkmale von Enolisirung zeigen, würde noch keineswegs beweisen, dass dies bei dem Acetessigester nicht doch der Fall sein könnte. Denn jenen Körpern fehlt eben die charakteristische 1.3-Stellung der Carbonyle.

Die spectrometrische Untersuchung hat nun ergeben, dass der Methyl- wie der Aethylester der Acetessigsäure ebenfalls Ketoverbindungen sind, nicht Oxycrotonsäureester. Dasselbe ist der Fall bei den Methyl- und Aethylestern der Methylacetessigsäure und der Aethylacetessigsäure und auch bei den entsprechenden Estern der Dimethylacetessigsäure und der Diäthylacetessigsäure. Diese Körper verhalten sich alle ganz gleichartig, sie sind optisch sicher homolog und es kommen ihnen die Formeln

$$CH_3 . CO . CH_2 . CO . OR \qquad CH_3 . CO . CHR' . CO . OR$$
$$CH_3 . CO . CR'_2 . CO . OR$$

zu, und nicht, wie Nef annimmt, die heterogenen Formeln

$$CH_2 . C(OH) = CH . CO . OR \qquad CH_3 . C(OH) = CR' . CO . OR$$
$$CH_3 . CO . CR'_2 . CO . OR.$$

Der an sich ganz unwahrscheinliche und durch nichts zu begründende Einwand, dass vielleicht in diesen Körpern die Aethylenbindung und die Carbonylbindung optisch nicht zu unterscheiden wären, wurde experimentell beseitigt, durch Untersuchung des Aethylidenacetessigesters, des Allyl- und des Diallylacetessigesters. Der erstere Körper ergab sich hierbei als Acetylcrotonester, $CH_3 . CO . \underset{\ddot{}}{C} . CO . OR$, und ebenso konnte im Allylacetessigester eine und im Diallylacetessigester konnten zwei Aethylenbindungen mit der gewohnten Bestimmtheit nachgewiesen werden.
$\quad\quad\quad

VII. Pseudoformen (Enolformen) bei Acetessigesterderivaten. Ganz anders verhalten sich der Acetessigester und die Monalkylacetessigester bei der Einführung der Carbäthoxylgruppe CO . OR. Claisen[1]) und Michaël[2]) haben bereits auf chemischem Wege unanfechtbar nachgewiesen, dass hierbei der Substituent nicht an Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff gebunden wird, unter Tautomerisation des Acetessigesters in die Enolform, in Oxycrotonsäureester. Man erhält also

$$CH_3 . \underset{\dot{O} . CO . OR}{C} = CH . CO . OR \quad \text{oder} \quad CH_3 . \underset{\dot{O} . CO . OR}{C} = CR' . CO . OR .$$

Dies ist auf spectrometrischem Wege ebenso zuverlässig feststellbar gewesen und zugleich hat sich gezeigt, dass beim Erwärmen eine Wanderung der Carbäthoxylgruppe nach dem Kohlenstoff, unter Retrotautomerisation in die Ketoform, nicht stattfindet. Die vollkommen constant bleibende Dispersion lässt keinen Zweifel darüber, dass irgend welche Structurwandlung beim Erwärmen überhaupt nicht erfolgt. Es ist klar, dass diese spectrometrischen Befunde auch die optische Argumentation des vorigen Abschnitts bestätigen, indem sie das Vorkommen von Aethylenbindungen und demnach die Tautomerisation zuverlässig anzeigen.

Nicht gleichartig, aber von gewisser Aehnlichkeit ist die Umwandlung, welche der Acetessigkern bei Einwirkung basischer Reagentien erfährt. Ob der mittels Ammoniak erhältliche sogen. Paramidoacetessigester den Imidobuttersäureester, $CH_3 . C(:NH) . CH_2 . CO . OR$, oder den Aminocrotonsäureester, $CH_3 . C(NH_2) : CH . CO . OR$, darstellt, ist bisher chemisch nicht entscheidend beantwortet. Spectrometrisch ist die letztere Structur agnoscirt worden, und zu demselben Resultate gelangte Perkin, welcher auch noch die magnetische Rotation bestimmte.

Bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester entsteht in analoger Weise, wie Nef gezeigt hat, nicht das entsprechende Hydrazon, $\underset{\dot{N} . NHC_6H_5}{CH_3 . C . CH_2 . CO . OR}$, sondern die Hydrazoverbindung des Crotonsäureesters, $\underset{\dot{N}H . NHC_6H_5}{CH_3 . C = CH . CO . OR}$. Dieser Vorgang bildet aber keineswegs, wie jetzt auf der Hand liegt, ein Argument für die Oxycrotonsäureform des freien Acetessigesters.

Die Einwirkung von basischen Agentien hat also ebenso wenig die Bildung von kohlenstoffsubstituirten Acetessigesterderivaten, wie

[1]) L. Claisen, diese Berichte 25, 1760 und 1776 (1892); Ann. d. Chem. 277, 162 (1893).

[2]) A. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] 45, 580 (1892), 46, 189 (1892); Amer. Chem. Journ. 14, 481 (1892).

von sauerstoffsubstituirten Oxycrotonsäureverbindungen zur Folge, sondern es entstehen, im Gegensatz zum Verhalten negativer Radicale, nicht Abkömmlinge der Oxycrotonsäure, sondern der Crotonsäure.

VIII. **Andere Pseudoketoderivate (Enolverbindungen) des Essigesters (Oxalessigester).** Es fragt sich nun, was aus dem Acetessigester wird, wenn die Methylgruppe desselben durch Carbäthoxyl ersetzt wird, oder, was dasselbe ist, das Acetyl durch das augenscheinlich stärker negative Aethoxalyl, $C_2H_5O.CO.CO$. Die spectrometrische Untersuchung hat ergeben, dass dem Oxalessigester — denn um diesen Körper handelt es sich — nicht die Constitution eines Ketobernsteinsäureesters

$$C_2H_5O.CO.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$$

zukommt, sondern dass er enolisirt ist zu

$$C_2H_5O.CO.C(OH)=CH.CO.OC_2H_5,$$

also den Ester der Oxyfumarsäure oder der Oxymaleïnsäure darstellt.

IX. **Ester der Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure und Malonsäure.** Dass die Ester der Bernsteinsäure die Structur $RO.CO.CH_2.CH_2.CO.OR$ und die der Methylbernsteinsäure die Formel $RO.CO.CH(CH_3).CH_2.CO.OR$ besitzen, ist wohl kaum jemals bezweifelt worden. Dagegen ist für die Ester der nächst niederen homologen Säure, der Malonsäure, mehrfach anstatt der gewöhnlich angenommenen Constitution $RO.CO.CH_2.CO.OR$ die tautomere Form $RO.CO.CH=C<^{OH}_{OR}$ in Betracht gezogen worden. Die spectrometrische Bestimmung einer Reihe von neutralen Bernsteinsäureestern und von neutralen und sauren Methylbernsteinsäureestern hat für alle die üblichen Structurformeln durchaus bestätigt, ebenso aber auch für mehrere neutrale Ester der Malonsäure. Keine dieser letzteren zeigt das geringste Anzeichen von Enolisation.

X. **Acetylirte Ester der Malonsäure und Aethylmalonsäure.** Ganz anders und sehr merkwürdig verhalten sich aber die acetylirten Derivate der Malonsäureester und Alkylmalonsäureester. Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Natriummalonsäureester entstehen Acetylmalonester und Diacetylmalonester, durch dieselbe Reaction wird aus Aethylmalonester der Acetyläthylmalonester gewonnen. Man hat diesen Körpern bisher eine gleichartige Structur zugeschrieben, und zwar:

$$CH_3.CO.\underset{CO.OC_2H_5}{\overset{|}{C}}H.CO.OC_2H_5 \qquad CH_3.CO.\underset{CO.OC_2H_5}{\overset{|}{C}}(C_2H_5).CO.OC_2H_5$$

$$(CH_3.CO)_2\underset{CO.OC_2H_5}{\overset{|}{C}}.CO.OC_2H_5.$$

Die spectrometrische Untersuchung hat diese Gleichartigkeit nicht bestätigt, vielmehr ergeben, dass alle drei Körper verschieden constituirt sind. Es hat sich gerade durch diese Verbindungen ein sehr interessanter Einblick in die Tautomerieerscheinungen gewinnen lassen.

Man hat früher angenommen, dass die Verbindungen, welche bei Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester und von Chloracetyl auf Natriummalonester entstehen, identisch seien:

$$\begin{matrix} CH_3 . CO . CH . CO . OC_2H_5 \\ \dot{C}O . OC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5O . CO . CH . CO . OC_2H_5 \\ \dot{C}O . CH_3 \end{matrix}$$

Beide Annahmen haben sich als irrig erwiesen, insofern nämlich weder Identität der beiden Körper besteht, noch einem derselben die vermeintliche Structorformel zukommt.

Das durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester erhältliche Hauptproduct leitet sich vielmehr, wie wir sahen, von der Enolformel des Acetessigesters, dem Oxycrotonsäureester ab und besitzt die Formel $\begin{matrix} CH_3 . C = CH . CO . OC_2H_5 \\ \dot{O} . CO . OC_2H_5 \end{matrix}$.

Die aus Chloracetyl und Natriummalonester gebildete Verbindung ist aber, wie die spectrometrische Bestimmung zeigte, nicht sättigungsisomer mit der obigen Substanz, sondern nur stellungsisomer. Sie besitzt ebenfalls eine Aethylenbindung. Im chemischen Verhalten sind dagegen die beiden Körper ganz verschieden. Der erstere ist neutral und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, der andere ist eine starke Säure und liefert mit Eisenchlorid eine intensive Farbreaction. Da der vermeintliche Acetmalonester, $CH_3 . CO . CH(CO . OC_2H_5)_2$, nach dem spectrometrischen Befunde ebenso wie der carbäthoxylirte Acetessigester (recte, Oxycrotonester) enolisirt ist, so kann seine Constitution wohl nur durch eine der folgenden Schemata ausgedrückt werden:

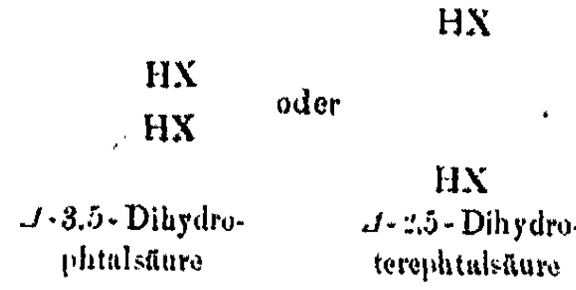
$CH_3 . C(OH) = C(CO . OC_2H_5)_2$ oder $CH_2 = C(OH) . CH(CO . OC_2H_5)_2$.

(I) (II)

Bei dem Diacetmalonester hat nun die optische Diagnose ebenfalls Tautomerisation ergeben, und zwar ist diese Verbindung sogar dienolisirt, während der Acetmalonester nur enolisirt ist. Für diacetylirten Malonester mit zwei Enolgruppen ist nur eine Constitution möglich, und zwar:

$$\begin{matrix} CH_2 = C(OH) \\ CH_2 = C(OH) \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix}$$

Dieser vielleicht als »Dienolmalonester« oder »Diisacetylmalonester« zu bezeichnende Körper enthält also die Aethylenbindungen in der sonst wenig stabilen β-γ-Stellung, wie z. B.:



Δ-3.5-Dihydrophtalsäure — Δ-2.5-Dihydroterephtalsäure

Es ist daher auch möglich, dass dem sogenannten Acetylmalonester die analoge, oben unter II angeführte, auf den ersten Blick minder wahrscheinliche Structurformel zukommt.

Bei der spectrometrischen Untersuchung des Aethylacetmalonesters hat sich nun das Anfangs höchst überraschende Resultat eröffnet, dass in dieser Substanz eine Aethylenbindung überhaupt nicht vorhanden ist, vielmehr die Constitution der bisherigen Annahme:

$$CH_3 . CO . C(C_2H_5) < \begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix}$$

entspricht[1]). Allein dieser die Ketoform stabilisirende Einfluss der Alkyle ist, wie wir sehen werden, keineswegs analogielos.[2])

Es wäre nun von Werth, zu prüfen, ob ein äthylirter Acetmalonester mit dem acetylirten Aethylmalonester ident oder isomer ist. Ebenso könnte möglicher Weise äthylirter Oxalessigester von äthoxalirtem Buttersäureester verschieden sein, da jetzt sowohl eine Verbindung $RO . CO . CO . \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{C}}H . CO . OR$, als die Enolform $RO . CO . C(OH) = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{C}} . CO . OR$ möglich erscheint. Auch O-Bindung des Aethyls wäre möglich.

XI. **Pseudoketone.** Im Vorstehenden ist mitgetheilt worden, dass weder die einfachen Ketone der Fettreihe, noch die der aromatischen Andeutung von Tautomerie erkennen lassen. Ebenso wenig sind die 1.2 und die 1.4-Diketone, wie Diacetyl und Acetonylaceton

[1]) Der Aethylacetmalonester ist also sättigungs-isomer mit Carbäthoxyl-Aethyl-oxycrotonester $CH_3 . \underset{\displaystyle O . CO . OC_2H_5}{\overset{|}{C}} = C(C_2H_5) . CO . OC_2H_5$, während der Acetmalonester mit Carbäthoxyloxycrotonester nur stellungsisomer ist.

[2]) Besässe übrigens der sog. Acetmalonester die obige Structur I, so wäre es selbstverständlich, dass dem acetylirten Aethylmalonester nicht die derivirende Enolform $CH_3 . C(OC_2H_5) = C < \begin{matrix} CO . OC_2H_5 \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix}$ zukommen könnte, da bei der Acetylirung des Natriumäthylmalonesters das Aethyl unmöglich vom Kohlenstoff zum Sauerstoff wandern würde. Indessen wird dadurch die Structur II des Acetmalonesters nicht ausgeschlossen, da es ganz gut denkbar ist, dass der Enolisolirung von $CH_3 . CO$ in $CH_2 = C(OH)$ im Aethylacetmalonester durch das positive Aethyl Widerstand geleistet wird.

zur Tautomerisation geneigt und die 1.2 und 1.4-Ketonsäuren und ihre Ester gleichfalls nicht. Die 1.3-Ketonsäureester (z. B. Acetessigester) sind zwar in freien Zustande ebenfalls Ketoverbindungen, durch Eintritt negativer Gruppen werden sie aber zur Enolisation befähigt, und zwar im Ganzen um so leichter, je mehr derartige Gruppen eintreten und je ausgeprägter ihr negativer Charakter ist (Claisen'scher Satz[1]).

Es fragt sich nun, wie sind die 1.3-Diketone constituirt? Das Studium derselben hat ergeben, dass diese Frage nicht allgemein zu beantworten ist, sondern ebenso wie bei den 1.3-Ketonsäureestern von Fall zu Fall untersucht werden muss, wo sich dann zeigt, dass die Structur nicht überall gleich ist.

Das Acetylaceton, welchem bisher die Formel $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$ beigelegt wurde, wäre Acetessigester, $CH_3 . CO . CH_2 . CO . OC_2H_5$, in welchem die Carbäthoxylgruppe durch die Acetylgruppe ersetzt ist. Da nun das Acetyl erfahrungsgemäss stärker negativ ist als Carbäthoxyl, so würde, eine allgemeinere Tragweite der Claisen'schen Regel vorausgesetzt, zu erwarten sein, dass Acetylaceton schon im freien Zustande tautomerisirt ist. Die optische Untersuchung hat dies durchaus bestätigt, und es hat sich dabei gezeigt, dass im Acetylaceton überhaupt kein Keton vorliegt, weder ein Diketon, noch ein Ketenol, sondern dass die Verbindung ein Dienol darstellt. Seine Structur muss demnach durch eine der folgenden Schemata ausgedrückt werden:

$CH_3 . C(OH) : C : C(OH) . CH_3$ $\qquad$ $CH_2 : C(OH) . CH_2 . C(OH) : CH_2$

$CH_3 . C(OH) : CH . C(OH) : CH_2$

unter denen durch weitere Nachforschung die Auswahl zu treffen sein wird.

Eine Ketisation beim Erhitzen dieser Verbindung giebt sich nach meinen Beobachtungen nicht zu erkennen[2]).

Nach Perkins's Untersuchungen besitzt dagegen das Methylacetylaceton nur noch eine Aethylenbindung (Ketenolform) und das Aethylacetylaceton wäre sogar eine Mischung der Ketenol- und der Diketoform. Wir haben hier also die nämliche Erscheinung wie beim

[1]) L. Claisen, diese Berichte 25, 1763 (1892); Ann. d. Chem. 277, 206 (1893). Hiernach erscheint es auch nicht unmöglich, dass die freie Acetessigsäure anders constituirt ist als der Acetessigester, und dass sie, weil die stark saure Carboxylgruppe anstatt Carbäthoxyl enthaltend, mit Oxycrotonsäure identisch wäre. Auch die α- und γ-halogenisirten Acetessigester könnten vielleicht die Enolformen darstellen. Der Chlormalonester ist indessen nach meinen Beobachtungen, wie hervorgehoben zu werden verdient, nicht enolisirt.

[2]) Perkin's Messungen scheinen aber dafür zu sprechen. Die Ursache dieser Abweichung ist noch aufzuklären.

Aethylacetylmalonester: die Gegenwart von an Kohlenstoff geketteten Alkylen begünstigt die Ketoform.

Das Verhalten der alkylirten Acetylacetone beim Erwärmen lässt auf eine continuirlich fortschreitende Ketisirung schliessen.

Den bisherigen Erfahrungen zufolge sollte bei der Acetylirung des Acetylacetons die Tendenz zur Enolisation noch weiter zunehmen. In der That ergiebt sich aus Perkin's Messungen, dass Diacetylaceton bei niederen Temperaturen ein Trienol darstellt, etwa

$$CH_2 : C(OH) . CH : C(OH) . CH : C(OH) . CH_3$$

oder von stellungsisomerer Form. Beim Erhitzen scheint eine mit der Temperatur wachsende Ketisation Platz zu greifen.

Auch das carbäthoxylirte Acetylaceton, $CH_3 . CO . \underset{\displaystyle CO . OC_2H_5}{CH} . CO . CH_3$

muss nach allem Vorhergehenden enolisirt sein, und zum mindesten, wie die Muttersubsanz, ein Dienol darstellen. Dies wird auch wirklich durch Perkin's Beobachtungen bestätigt. Der Diacetessigester, denn von diesem ist die Rede, hat sich als Dienol ergeben. Das Carbäthoxyl erweist sich also auch hier dem Acetyl gegenüber als schwächer negativ und enolisirend (siehe Diacetylaceton). Denn dem Carbäthoxylacetylaceton (Diacetessigester) käme nach dem spectrometrischen Verhalten die Structur

$$CH_3 . C(OH) : \underset{\displaystyle C(OH) : CH_2}{C} . CO . OC_2H_5$$

oder $CH_2 : C(OH) . \underset{\displaystyle C(OH) : CH_2}{CH} . CO . OC_2H_5$

zu, und nicht die eines Trienols, wie es a priori möglich erscheinen konnte.

Einen ähnlichen Einfluss wie die mit der Methingruppe CH vereinigten Carbonylgruppen dürfte nun möglicher Weise auch die Aethylenbindung auszuüben im Stande sein. Denn auch bei Monoketonen scheint eine Tautomerisation im Bereiche der Möglichkeit zu liegen, falls solche Körper die Gruppirung $C : CH . CO$ enthalten, die einer Enolisation zu $C : C : C(OH)$ fähig sein könnte.

Zu dieser Art von Verbindungen möchte vielleicht das Mesityloxyd und das Phoron zählen, welchen nach Claisen[1]) die Atomfolge

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C : CH . CO . CH_3 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C : CH . CO . CH : C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

zukommt. Die spectrometrische Untersuchung lässt es in der That

[1]) L. Claisen, Ann. d. Chem. 180, 4. (1876).

als zulässig erscheinen, dass diese Körper zwei, respective drei Aethylenbindungen enthalten und zu den tautomeren Formen

$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:C:C(OH).CH_3$ und $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:C:C(OH).CH:C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$

enolisirt sind.

Diese Interpretation der beobachteten spectrometrischen Incremente darf jedoch keineswegs als sicher hingestellt werden, denn nicht zu übersehen ist, dass nach den Claisen'schen Formeln die Gruppe CO im Mesityloxyd mit einer Aethylengruppe direct vereinigt ist und im Phoron sogar mit zwei Aethylengruppen. Nun zeigt aber das Acrolein, $CH_2:CH.CO.H$, die Crotonsäure, $CH_3.CH:CH.CO.OH$ und noch andere ähnlich gebaute Körper, dass die unmittelbare Kuppelung der Aethylengruppe und der Carbonylgruppe (namentlich in Aldehyden und in Ketonen) die Refraction und insbesondere die Dispersion zu verstärken im Stand ist. Es lässt sich zur Zeit nicht entscheiden, ob die sehr erheblichen optischen Incremente bei Mesityloxyd und Phoron durch diese Art von Bindung hinreichend zu erklären sind und es muss daher weiterer Nachforschung überlassen bleiben, die wirkliche Constitution der genannten Substanzen sicher festzustellen. Dass vom Mesityloxyd bisher nur ein Bibromid (sehr unbeständig) und vom Phoron ein Tetrabromid bekannt ist, kann erfahrungsgemäss als untrügliches Kriterium des Sättigungszustandes nicht gelten.

XII. **Ketoderivate des Acetons.** Im Vorhergehenden haben wir bereits zwei Acetonabkömmlinge kennen gelernt, welche, obwohl mehrere negative Gruppen enthaltend, doch zweifellos Ketoverbindungen darstellen, nämlich das Acetonylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ und den Aethylacetmalonester $CH_3.CO.C(C_2H_5)(CO.OC_2H_5)_2$. Die Ursachen der Conservirung der Ketoform in diesen Fällen haben wir ebenfalls dargelegt.

Es bot nun ein besonderes Interesse, spectrometrisch zu untersuchen, wie sich der Acetondicarbonester, welchem v. Pechmann die Structur

$$C_2H_5O.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$$

zuschreibt, verhält. Diese Verbindung ist ebenfalls ein 1.3-Ketonester, enthält die charakteristische Gruppirung sogar zwei Mal und stellt carbäthoxylirten Acetessigester dar, ebenso wie der Acetmalonester, welchem aber, wie wir sahen, nicht die Form

$$CH_3.CO.\underset{\displaystyle CO.OC_2H_5}{\overset{\displaystyle CH}{\overset{|}{}}}.CO.OC_2H_5,$$

sondern eine enolisirte zukommt.

Die spectrometrische Vergleichung der drei isomeren Körper:

Carbäthoxyloxycrotonester $CH_3 . C(O . CO . OC_2H_5) : CH . CO . OC_2H_5$
$= C_9H_{14}O^{<}_{3}O''_2 =$

Acetmalonester $CH_3 . C(OH) : C(CO . OC_2H_5)_2$
$= C_9H_{14}O^{<}_{2}O'O''_2 =$

Acetondicarbonester $C_2H_5O . CO . CH_2 . CO . CH_2 . CO . OC_2H_5$
$= C_9H_{14}O^{<}_{2}O''_3$

ergab nun, wie es die nebengestellten Structur- und Saturationsformeln ausdrücken, dass die beiden ersten Körper unter einander stellungsisomer sind und eine Aethylenbindung mehr enthalten, als die dritte Substanz, in welcher also keine Aethylenbindung vorkommt. Damit ist die von v. Pechmann für den Acetondicarbonester angenommene Structur auch spectrometrisch sichergestellt, entgegen den Anschauungen Nef's, welcher auch diesen Körper für eine äthylenische Oxyverbindung hält.

In dem System $C_2H_5O . CO . CH_2 . CO . CH_2 . CO . OC_2H_5$ sind demnach, was nicht bestimmt vorausgesehen werden konnte, die an verschiedene Kohlenstoffatome gekuppelten Carbäthoxylgruppen nicht einflussreich genug, um im Verein mit dem mittleren Carbonyl eine Enolisation zu bewirken. Sind dagegen beide Carbäthoxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet, so summiren sich ihre Einflüsse hinreichend, um Enolisation hervorzurufen, wie es das spectrometrische Verhalten des Acetmalonesters lehrt.

XIII. **Pseudoformen (Enolverbindungen) des Acetons.** Ausser dem oben besprochenen Acetmalonester sind noch das Acetylaceton, das Diacetylaceton und der Diacetmalonester als Acetonderivate aufzufassen, welche in der höchstmöglich enolisirten Form bestehen, wie dies im Vorstehenden erörtert worden ist. Als viertes hierher gehöriges Acetonderivat hat sich der Acetonoxalester herausgestellt.

Dass auch dieser Verbindung nicht die ihr bisher zugeschriebene Ketoform $C_2H_5O . CO . CO . CH_2 . CO . CH_3$ zukommen kann, sondern dass sie, wie die übrigen 1,3-Diketone, tautomerisirt sein muss, unterliegt nach dem bisher Vorgetragenen nicht dem geringsten Zweifel. Haben wir doch bei dem Oxalessigester die Desmotropie

$C_2H_5O . CO . CO . CH_2 . CO . OC_2H_5$
$= C_2H_5O . CO . C(OH) = CH . CO . OC_2H_5$

festgestellt. Um so mehr muss der Oxalacetonester ein enolisirtes Gebilde sein, da er sich ja vom Oxalessigester durch den Austausch einer schwach negativen Carbäthoxylgruppe gegen das stark negative Acetyl ableitet. Ferner haben wir das Acetylaceton als Dienol kennen gelernt; von diesem unterscheidet sich aber das Aethoxalylaceton (Acetonoxalester) durch Ersetzung des Acetyls gegen das noch negativere und daher noch stärker enolisirende Aethoxalyl $(C_2H_5O . CO . CO —$

stärker, denn Acetylessigester ist eine Ketoverbindung, dagegen Aethoxalylessigester (Oxalessigester) eine Enolverbindung. Es ist hiernach vorauszusehen, dass Aethoxalylaceton (Acetonoxalester) dem Acetylaceton analog constituirt, also ebenfalls ein Dienol, und nicht etwa ein Ketenol sein wird:

Aethoxalylaceton $C_2H_5O.CO.C(OH)=CH.C(OH)=CH_2$.
Acetylaceton $CH_3.C(OH)=CH.C(OH)=CH_2$. [1])

Die spectrometrischen Messungen haben dies durchaus bestätigt. Der Aethylester und auch der Methylester der Acetonoxalsäure sind auch von Perkin untersucht worden. Die magnetische Rotation und das spectrometrische Verhalten ergaben übereinstimmende Resultate.

XIV. **Oxymethylenverbindungen, aliphatische.** Durch die schönen und umfassenden Untersuchungen Claisen's ist nachgewiesen worden, dass die Körper, welche durch Condensation von Ameisensäureester mit Ketonen, Säuren etc. gewonnen werden, keine eigentlichen Formylverbindungen darstellen, sondern dass in allen diesen Substanzen der Formylrest HCO eine Umwandlung erfährt, und zwar derart, dass die Gruppirung $HCO.CH$ in $HC(OH)=C$ übergeht. Das Radical $HC(OH)=$ nennt Claisen »Oxymethylen«. Da die Ameisensäure eine sehr viel stärkere Säure ist als die Essigsäure, demnach das Radical Formyl, HCO, viel negativer als das Acetyl, $CH_3.CO$, so ist die spontane Enolisirung derartiger Formylverbindungen in Uebereinstimmung mit der Gesammtheit der Erfahrungen auf dem Gebiete der Tautomerie und mit dem vorerwähnten Claisen'schen Satze.

Es ist denn auch schon von Claisen und ferner durch v. Pechmann festgestellt worden, dass der Acetessigester und der Formylessigester durchaus keine homologen, sondern ganz verschiedenartige Substanzen sind, der erstere eine Ketoverbindung, der andere eine Enolverbindung:

$CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$. $HC(OH)=CH.CO.OC_2H_5$.

Zur spectrometrischen Bestimmung wurde ein stabiles Derivat dieser letzteren, sehr unbeständigen Substanz benutzt, nämlich der benzoylirte Abkömmling: der Benzoyloxymethylenessigester oder Benzoyloxyacrylsäureester, $HC(O.CO.C_6H_5)=CH.CO.OC_2H_5$.

Die Frage, ob in der That dieser Körper, oder der eventuell mögliche tautomere $\begin{matrix} HCO.CH.CO.OC_2H_5 \\ CO.C_6H_5 \end{matrix}$, also der eigentliche Benzoylformylessigester (dem Benzoylacetessigester entsprechend) vorliegt, wird durch die Gegenwart der höchst dispergenten Benzoylgruppe

[1]) Oder stellungsisomere Formen.

complicirt und ist daher spectrometrisch nicht unmittelbar mit Sicherheit zu entscheiden. Es wurden zur Beseitigung dieser Schwierigkeit die Experimentaldaten verglichen mit denjenigen einer anderen Benzoylverbindung von näherungsweise gleichem Dispersionsvermögen, nämlich mit denen des Benzoylameisensäureesters, $C_6H_5.CO.CO.OC_2H_5$. Hierdurch konnte denn auch mit aller Bestimmtheit festgestellt werden, dass die fragliche Substanz kein benzoylirter Formylessigester ist, sondern thatsächlich die enolisirte Verbindung: Benzoyloxyacrylsäureester.

XV. Oxymethylenverbindungen des Camphers. Andere Oxymethylenverbindungen leiten sich von dem Campher ab und es sind dies die ersten bekannten Körper dieser Art, von Claisen bei Einwirkung von Ameisenester und Natrium auf Campher gewonnen. Dieser Forscher hat gezeigt, dass der sogenannte Formylcampher nicht die Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CO.H\\ \dot{C}O\end{matrix}$, sondern $C_8H_{14}<\begin{matrix}C=CH.OH\\ \dot{C}O\end{matrix}$ besitzt. Durch Jodalkyl und Natriumalkoholat werden hieraus Aether gebildet, welchen Claisen die Constitution $C_8H_{14}<\begin{matrix}C=CH.OR\\ \dot{C}O\end{matrix}$ zuschreibt.

Spectrometrisch untersucht wurde der methylirte und der äthylirte Oxymethylencampher, ersterer auch bei verschiedenen Temperaturen, wobei irgend welche Tautomerisation durch Erwärmung nicht constatirt werden konnte.

Es zeigte sich nun weiter, dass sicher keiner der beiden Körper als gesättigte Verbindung von der eventuell möglichen Ketoform $C_8H_{14}<\begin{matrix}CR.CO.H\\ \dot{C}O\end{matrix}$ aufzufassen ist. Die spectrometrischen Werthe ergaben sich, wie zu erwarten war, bedeutend grösser, indessen überschreiten sie auch die Beträge, welche die Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}C=CH.OR\\ \dot{C}O\end{matrix}$ verlangen würde, und sogar um ein sehr Beträchtliches, wenn der Complex $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\\ \dot{C}O\end{matrix}$ als ein gesättigter angenommen wird. Dieser im Campher selbst bekanntlich sicher gesättigte Complex könnte also eventuell bei der Einführung der Oxymethylengruppe, oder bei der Alkylirung, in einen ungesättigten übergegangen sein. Derartige Umwandlungen kommen in der That im Campherkerne vor, wie ich früher an den Carbäthoxylabkömmlingen chemisch und optisch nachgewiesen habe[1]).

Die beobachteten spectrometrischen Incremente genügen jedoch im vorliegenden Falle nicht, um auf Grund derselben mit Bestimmt-

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3391, 3709 (1891).

heit einen Bindungswechsel innerhalb des Campherkernes behaupten zu dürfen. Denn diese Incremente könnten vielleicht auch anders zu erklären sein, nämlich, wie die Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}C=CH\,.\,OR\\ \vdots\\ CO\end{matrix}$ ergiebt, durch die Kuppelung der Gruppen CO und C = C, wie dies oben bei Mesityloxyd und Phoron ausgeführt worden ist. Es sind daher bereits weitere Nachforschungen eingeleitet worden, die darüber Entscheidung bringen werden, ob im Oxymethylencampher ausser der sicher nachgewiesenen extraradicalen Aethylengruppe noch intraradicale Aethylenbindungen vorhanden sind.

XVI. **Campher-Carbonsäurederivate** Dass der Camphocarbonsäureester $C_{10}H_{15}O(CO_2C_2H_5)$ ein dem Acetessigester analoger 1,3-Ketonsäureester ist, wurde bereits früher von Roser vermuthet und von Claisen durch Nachweis der Alkalilöslichkeit und der Farbreaction mit Eisenchlorid bestätigt. Minguin zeigte dann, dass durch Natriumalkoholat und Jodmethyl ein methylirtes Derivat erhalten wird, und gleichzeitig wurde von mir durch Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester ein carbäthoxylirter Camphocarbonsäureester erhalten. Damit war die Analogie von Camphocarbonsäureester und Acetessigester oder vielmehr Alkylacetessigester vollkommen sichergestellt, wie es die Formeln

$$CH_3\,.\,CO\,.\,CHR\,.\,CO\,.\,OC_2H_5 \text{ und } C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\,.\,CO\,.\,OC_2H_5\\ \vdots\\ CO\end{matrix}$$

ausdrücken. Die letztere Formel wurde überdies von mir auf spectrometrischem Wege geprüft und bestätigt gefunden. Es konnte bestimmt nachgewiesen werden, dass dieser Körper ebenso wenig wie der Campher selbst eine Aethylenbindung enthält und damit war auch die a priori mögliche tautomere Form $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\,.\,CO\,.\,OC_2H_5\\ \vdots\\ C\,.\,OH\end{matrix}$ ausgeschlossen, welche diese Verbindung der tautomeren Form $CH_3\,.\,C(OH) = CH\,.\,CO\,.\,OC_2H_5$ des Acetessigesters an die Seite gestellt hätte. Die Analogie zwischen dem Camphocarbonsäureester und dem Acetessigester, welche im freien Zustande beide als Ketoverbindungen bestehen, geht aber noch weiter.

Für den carbäthoxylirten Camphocarbonsäureester wies ich sowohl auf chemischem wie auf spectrometrischem Wege nach, dass die Atomfolge $C_8H_{14}<\begin{matrix}C<\begin{matrix}CO\,.\,OC_2H_5\\ CO\,.\,OC_2H_5\end{matrix}\\ \vdots\\ CO\end{matrix}$ ausgeschlossen sei, vielmehr Tautomerisation zu der Verbindung $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\,.\,CO\,.\,OC_2H_5\\ \vdots\\ C\,.\,O\,.\,CO\,.\,OC_2H_5\end{matrix}$ stattgefunden habe. Ganz das nämliche ist jetzt für den carbäthoxylirten Acetessigester sicher festgestellt, indem durch die chemischen Untersuchungen Claisen's und Michael's, wie durch meine spectro-

metrischen Beobachtungen die Ketoform $CH_3 . CO . CH(CO . OC_2H_5) . CO . OC_2H_5$ ausgeschlossen und die Enolform $CH_3 . C(O . CO . OC_2H_5) = CH . CO . OC_2H_5$ nachgewiesen worden ist.

Betreffs des methylirten Camphocarbonsäureesters hat aber bereits Claisen, entgegen einer von mir geäusserten Vermuthung[1]), die Ketoform und C-Bindung des Methyls befürwortet, und Haller und Minguin haben diese selbe Annahme und die Structur $C_8H_{14}<^{C(CH_3).CO.OC_2H_5}_{CO}$ durch den Nachweis, dass durch Salzsäure das Methyl nicht abspaltbar ist, gestützt. Es blieb hiernach nur übrig, auch im vorliegenden Falle die Beweisführung auf spectrometrischem Wege zu prüfen und zu vervollständigen[2]).

Es wurde, wegen des flüssigen Aggregatzustandes, die entsprechende Aethylverbindung optisch untersucht, und in der That liess sich bestimmt nachweisen, dass die Enolform $C_8H_{14}<^{C.CO.OC_2H_5}_{C.O.C_2H_5}$ unzulässig sei und dem Körper die Ketoform $C_8H_{14}<^{C(C_2H_5).CO.OC_2H_5}_{CO}$ zukomme. Dem entsprechend kann der Aethylcampher, Methylcampher u. s. w. nur die Formel $C_8H_{14}<^{CHR}_{CO}$ besitzen.

Zwischen dem Camphocarbonsäureester und dem Acetessigester besteht sonach die weitgehendste Analogie. Im freien Zustande, wie in den auf gewöhnlichem Wege alkylirten Derivaten existiren diese Körper nur als Ketoverbindungen. In den carbäthoxylirten Abkömmlingen liegen dagegen die O-substituirten Enolformen vor.

XVII. **Pyrotritarsäure.** Für diese Verbindung ist bekanntlich von Paal und gleichzeitig von Knorr die Formel

$$\begin{array}{l} HC - C . CO . OH \\ CH_3 . C \quad C . CH_3 \\ \qquad O \end{array}$$

aufgestellt worden, während Fittig den Körper als Derivat des Pentamethylens auffasste und ihm die Structur

$$\begin{array}{l} CH_3 . C - CH . CO . OH \\ HC \quad CH_2 \\ \qquad CO \end{array}$$

zuschrieb.

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3303 (1891). Zu jener Zeit waren die Tautomerieerscheinungen noch wenig klargestellt.

[2]) a. a. O. war dies bereits in Aussicht genommen worden.

Um diese Frage (die allerdings mit Tautomerie nichts zu thun hat) auf spectrometrischem Wege zu prüfen, habe ich den Aethylester der Pyrotritarsäure untersucht. Hierbei hat sich ergeben, dass der Verbindung die Saturationsformel, $C_9 H_{12} O^<_2 O'' |^=_2$ und nicht $C_9 H_{12} O^< O''_2 |^=$ zukommt. Sie enthält zwei Aethylenbindungen und nur einen Carbonylsauerstoff und erweist sich damit in der That, entsprechend der Structurformel von Paal und Knorr, als Furfuranderivat.

XVIII. **Schlusswort.** In den vorstehenden Studien und in den Untersuchungen von Perkin ist das Problem der Tautomerie zum ersten Male in allgemeinerer Weise, und auf physikalisch-chemische Methoden gegründet, behandelt worden. Hierdurch ist auch, wie ich glaube, eine entscheidende Beantwortung der Frage nach dem eigentlichen Wesen dieser Erscheinung erreicht worden.

Die Hypothese Laar's in ihrer ursprünglichen Gestalt, wonach die Tautomerie in einem principiellen Gegensatze zur Isomerie stände, insofern bei den labilen Gebilden eine feste Structurform durch zwei Oscillationsphasen zu ersetzen wäre, hat durch die Thatsachen keine Bestätigung gefunden. Wenn man auch in vereinzelten Fällen auf Grund der Messungen zweifelhaft sein könnte, welche der Formen vorliegt, so ist im Grossen und Ganzen doch feststellbar, dass eine bestimmte Constitutionsformel und welche der möglichen dem betreffenden Körper zukommt.

Dass ferner bei Aenderung der Temperatur Zustandsänderungen nach einer bestimmten Richtung erfolgen, die sich bisher als beim Erwärmen sich vollziehende Ketisirungen physikalisch nachweisen liessen[1]), zeigt meines Erachtens ebenfalls, dass die Tautomerichypothese in ihrer ursprünglichen Gestalt nicht der Wirklichkeit entspricht. Denn falls ein Körper überhaupt keine bestimmte Constitution besitzt, kann er sich selbstverständlich weder ketisiren noch enolisiren und durch Temperaturänderung würde nur Beschleunigung oder Verzögerung der Schwingungen erfolgen, aber nicht eine mit dem Temperaturwechsel vorübergehende Constitutionsänderung, wie sie sich in gewissen Fällen feststellen lässt.

[1]) Enolisirungen durch Temperatursteigerungen sind bisher noch nicht beobachtet worden. Hiernach scheinen die Ketoformen bei höheren Wärmegraden beständiger zu sein als die Enolformen. Sollte sich dies allgemeiner bestätigen, so würde der Acetessigester auch beim Erhitzen nicht in Oxycrotonester überführbar sein, was bis jetzt noch nicht geprüft worden ist. Künftige Untersuchungen werden überhaupt mehr als seither auf das Verhalten der verschiedenen Körper bei Temperaturänderung Rücksicht zu nehmen haben, wobei in spectrometrischer Beziehung der Gang der Dispersion von entscheidender Bedeutung sein wird.

Die Erscheinung der Tautomerie besteht vielmehr in einer gegenseitigen Umwandlungsfähigkeit isomerer, labiler Formen, für sich oder in den Derivaten und unterscheidet sich von der gewöhnlichen Isomerie eben dadurch. So geht der Acetessigester in Aminocrotonester und in Carbäthoxyloxycrotonester über, aus beiden lässt sich aber wieder Acetessigester zurückbilden. In manchen Fällen scheinen im freien Zustande beide tautomere Formen existenzfähig zu sein, wie aus Claisens's Untersuchungen[1]) und auch aus dem Verhalten einiger Körper beim Erwärmen hervorgeht, in der Regel ist jedoch nur die eine im freien Zustande und in Derivaten, die andere nur in Derivaten beständig, so eben bei Acetessigester.

Wenn die Auffassung Laar's bei den labilen Verbindungen nicht der Wirklichkeit entspricht, so scheint sie dagegen gerade auf die stabilsten Gebilde übertragbar zu sein. Sie deckt sich mit den Anschauungen, welche Kekulé in seiner Oscillationsformel des Benzols ausgedrückt hat. Die beiden Phtalsäurebilder stellen nicht verschiedene isomere Verbindungen dar, sondern *beständig in einander übergehende* Schwingungszustände. Dieser beständige Erscheinungswechsel ist aber grundsätzlich verschieden von der Tautomerie und würde besser mit einem eigenen Namen, etwa als Phasenwechsel, »*Phasotropie*« zu bezeichnen sein. Phasotrop wäre nur der intacte Benzolkern und analoge Ringgebilde. Durch Hydrirung oder entsprechende Aenderung des Systems hört dieser continuirliche Gestaltungswandel auf und nur noch gewöhnliche Isomerie oder auch Tautomerie könnte Platz greifen[2]).

Nef hat auf Grund der Thatsache, dass gewisse Abkömmlinge des Acetessigesters und anderer Ketoverbindungen die Hydroxylform besitzen — enolisirt sind — die Behauptung aufgestellt, dass alle Diketone, Ketonsäuren u. s. w. Hydroxylverbindungen (Enole) darstellen und dass daher die Tautomerie und labile Formen überhaupt nicht existiren. Nicht allein hat dies mit aller Bestimmtheit als unrichtig nachgewiesen werden können, sondern man hat auch einen Standpunkt gewonnen, von welchem aus eine allgemeinere Uebersicht über das Gebiet zu erreichen ist und die Erscheinungen der Tautomerie sich bis zu einem gewissen Grade voraussagen lassen.

---

[1]) L. Claisen, Ann. d. Chem. **277**, 186 (1893); diese Berichte **27**, 114 (1894).

[2]) L. Knorr (Ann. d. Chem. **279**, 195 ff. [1894]) hat kürzlich für das Benzol eine Erklärung dieses specifischen Schwingungszustandes und der Ursachen seines Aufhörens bei der Hydrirung zu geben versucht.

Dass, wie Knorr (S. 256) hervorhebt, Sachse's Modell mit Kekulé's Oscillationsformel nicht identisch ist, trifft allerdings zu. Das Sachse'sche Modell bildet eine Erweiterung dieser Formel und des starren Valenzstandpunktes.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass die paraffinischen und die aromatischen Monoketone, soweit solche bisher zur Untersuchung kamen, niemals enolisirt sind. Dagegen scheinen ungesättigte Ketone, welche die Gruppirung $C=CH.CO$ enthalten, möglicher Weise enolisirbar zu sein, unter Bildung der Gruppe $C=C=C(OH)$. Die 1, 2- und 1, 4-Diketone und Ketonsäuren haben sich überall als nicht enolisirbar erwiesen. Tautomerisationsfähig sind aber die 1, 3-Di- und Triketone und Ketonsäuren, welche alle die Gruppe $CO.CH_2.CO$ oder $CO.CHR.CO$ enthalten. Jedoch sind solche Körper nicht in allen Fällen thatsächlich enolisirt, vielmehr sind hier noch weitere Bedingungen nothwendig. Der Malonester, $RO.CO.CH_2.CO.OR$ und der Acetessigester, $CH_3.CO.CH_2.CO.OR$, sind z. B. im freien Zustande sicher echte Ketoverbindungen, ebenso in den auf gewöhnliche Weise alkylirten Derivaten. Aber sie liefern enolisirte Abkömmlinge. Die Bedingungen, unter welchen dies geschehen kann, werden im Allgemeinen durch den Claisen'schen Satz[1]) festgestellt, nach welchem die Enolisation um so leichter stattfindet, je negativeren Charakter der eingeführte Substituent besitzt, wobei die Radicale Carbäthoxyl, Acetyl, Formyl eine ansteigend wirksame Reihe bilden[2]) und auch die wachsende Anzahl der Acyle die Enolisation begünstigt[3]). Dieser Satz hat sich in den vorstehenden Untersuchungen ausnahmlos bestätigt und er wird bei allen künftigen tautomerischen Forschungen als Leitfaden dienen. Im Besonderen hat sich dann noch gezeigt, dass nicht nur die Art und Zahl, sondern dass auch die Stellung der Substituenten auf die Enolisation von Einfluss ist. Accumuliren sich mehrere schwach negative Gruppen an einem Kohlenstoffatom so unterstützen sie sich gegenseitig und befördern die Enolisation, wie bei dem 1, 1-Dicarbonester des Acetons:

$$\underset{(3)}{CH_3}.\underset{(2)}{CO}.\underset{(1)}{CH}<\begin{matrix}CO.OR\\CO.OR\end{matrix} \rightleftharpoons CH_3.C(OH):C<\begin{matrix}CO.OR\\CO.OR\end{matrix}$$

$$\text{oder } CH_2=C(OH).CH<\begin{matrix}CO.OR\\CO.OR\end{matrix}.$$

Sind sie dagegen von einander entfernt, wie im 1, 3-Dicarbonester des Acetons:

$$RO.CO.\underset{(3)}{CH_2}.\underset{(2)}{CO}.\underset{(1)}{CH_2}.CO.OR,$$

[1]) L. Claisen, diese Berichte 25, 1763 (1892); Ann. d. Chem. 277, 206 (1893).

[2]) Benzoyl scheint schwächer negativ zu sein, als Acetyl (Claisen), dagegen ist Aethoxalyl, $RO.CO.CO$, stärker negativ (Brühl).

[3]) Auch die Einwirkung basischer Agentien kann unter gewissen Umständen zu entfernteren Abkömmlingen der tautomeren Form führen, wie die Bildung von Aminocrotonester und von Phenylhydrazocrotonester aus Acetessigester lehrt.

so kann die Ketoform bestehen bleiben. Ferner hat sich ergeben, dass die Anlagerung von Alkyl an Kohlenstoff die Ketoform begünstigt und stabilisirt. Der obige 1, 1-Dicarbonester besitzt, wenn äthylirt, die Ketoform:

$$CH_3 . CO . C(C_2H_5) < \begin{matrix} CO . OR \\ CO . OR \end{matrix}.$$

Ebenso ist das Acetylaceton ein Dienol, das Methylacetylaceton dagegen ein Ketenol:

$$CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3 = CH_3 . C(OH) : C : C(OH) . CH_3$$
$$CH_3 . CO . CH(CH_3) . CO . CH_3 = CH_3 . C(OH) : C(CH_3) . CO . CH_3.$$

In dem Gebiete der Tautomerie bleibt chemisch wie physikalisch noch sehr viel Arbeit zu leisten übrig, doch werden schon die bisherigen Anfänge nach manchen Richtungen bei weiteren Forschungen nützlich sein und anregend wirken.

Heidelberg, im Juli 1894.

449. Ossian Aschan und J. W. Brühl: Tautomerisation von Oxymethylenverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 8. August.)

Anlässlich von Studien über Tautomerie (man vergleiche die vorhergehende Abhandlung) wurde die Beobachtung gemacht, dass der methylirte und der äthylirte Oxymethylencampher sprectrometrische Constanten besitzen, welche bedeutend grösser sind als die von der Theorie für die Structurformel

$$C_8H_{14} < \begin{matrix} C = CH . OR \\ CO \end{matrix}$$

verlangten, wenn man annimmt, dass der Campherkern $C_8H_{14} < \begin{matrix} C \\ CO \end{matrix}$, wie im Campher selbst, ein von Aethylenbindungen freies, ein alicyclisches Gebilde darstellt. Die optischen Incremente würden zu erklären sein unter der Voraussetzung, dass in den erwähnten Körpern der Campherkern eine Aethylenbindung acquirirt habe. Umwandlungen dieser Art sind in der That von dem Einen von uns[1]) bei der Carbäthoxylirung der Camphocarbonsäure nachgewiesen worden:

$$C_8H_{14} < \begin{matrix} CH . CO . O . C_2H_5 \\ CO \end{matrix} + Na + ClCO_2C_2H_5$$
$$= C_8H_{14} < \begin{matrix} C . CO . OC_2H_5 \\ C . O . CO . OC_2H_5 \end{matrix} + NaCl + H.$$

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3391, 3709 (1891).

Sie entsprechen durchaus der Tautomerisirung der Ketoform des Acetessigesters zu Oxycrotonsäurederivaten:

$$\begin{matrix} RCH \,.\, CO \,.\, OC_2H_5 \\ CH_3 \,.\, CO \end{matrix} + Na + Cl\,CO_2\,C_2H_5 = \begin{matrix} RC \,.\, CO \,.\, OC_2H_5 \\ CH_3 \,.\, C \,.\, O \,.\, CO \,.\, OC_2H_5 \end{matrix} + NaCl + H.$$

Aehnliche, wenn auch vielleicht nicht gleiche Umlagerungen könnten sich möglicher Weise bei Oxymethylenirung des Camphers oder bei der Alkylirung des gebildeten Oxymethylencamphers vollziehen.

Die spectrometrischen Incremente, welche die Campheroxymethylenderivate ergeben haben, sind aber vielleicht auch in einem ganz anderen Umstande begründet, nämlich in der unmittelbaren Kuppelung der Aethylen- und der Carbonylgruppe. Denn die Erfahrung lehrt, dass, namentlich in Aldehyden und Ketonen, die Gruppirung CO . C : C, welche nach der obigen Formel Claisen's auch in dem Oxymethylencampher vorkäme, die Refraction und insbesondere auch die Dispersion beträchtlich zu erhöhen befähigt ist.

Die Aufklärung der spectrometrischen Befunde durch chemische Feststellung des Sättigungszustandes der Campheroxymethylenverbindungen ist nicht allein für die spectrochemische Untersuchungsmethode von Bedeutung, sondern auch, wie auf der Hand liegt, für die Kenntniss der Tautomerieerscheinungen, und könnte schliesslich auch einen Beitrag liefern zur Erforschung des immer noch räthselhaften Camphers. Mit Einwilligung des Herrn Claisen haben wir in dieser Richtung Versuche mit dem Oxymethylencampher unternommen, welche zwar bisher über den Sättigungszustand seines Campherkerns noch kein Urtheil gestatten, dagegen in anderer Beziehung sofort zu bemerkenswerthen Resultaten geführt haben.

Der Oxymethylencampher selbst, wie auch sein Methyl- und Aethylderivat scheinen sowohl mit zwei als mit vier Atomen Halogen Additionsproducte zu liefern. Alle die bisher erhaltenen Verbindungen sind sehr zersetzlich und ganz besonders die Tetrabromide. Aber auch von den Bibromiden ist nur eines fassbar und analysirbar gewesen.

Die Bibromide des Oxymethylencamphers und seiner Alkylderivate erfahren eine spontane Zersetzung folgender Art:

$$C_{11}H_{16}O_2Br_2 = C_{11}H_{15}O_2Br + HBr$$
$$C_{11}H_{15}(CH_3)O_2Br_2 = C_{11}H_{15}O_2Br + CH_3Br$$
$$C_{11}H_{15}(C_2H_5)O_2Br_2 = C_{11}H_{15}O_2Br + C_2H_5Br.$$

Das eine Product ist in allen drei Fällen das nämliche: ein Bromsubstitutionsproduct des Oxymethylencamphers. Dasselbe giebt die Reactionen eines Aldehyds, welche aber auch der freie Oxy-

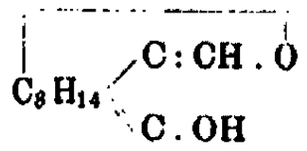
methylencampher liefert, von diesem unterscheidet es sich indessen ganz wesentlich dadurch, dass es keine Farbenreaction mit Eisenchlorid zeigt. Da sämmtliche bisher bekannten Körper, welche die Gruppe C:CH.OH enthalten (die freien Oxymethylenverbindungen) die Farbreaction liefern, so ist in dem Bromsubstitutionsproduct diese charakteristische Gruppe nicht mehr anzunehmen. Das Substitutionsproduct unterscheidet sich ausserdem von dem freien Oxymethylencampher ganz wesentlich durch seine Unfähigkeit sich wieder mit Brom zu vereinigen und ferner durch sein Verhalten gegen Alkalien. Während nämlich Oxymethylencampher in alkalischer Lösung ganz beständig ist und stundenlang damit ohne Veränderung gekocht werden kann, zersetzt sich das für sich durchaus stabile Bromsubstitutionsproduct in alkalischer Lösung momentan und in der Kälte. Unter Abspaltung von ameisensaurem Natron wird der gewöhnliche Bromcampher, $C_8H_{14}<^{CHBr}_{CO}$, gebildet.

Auf Grund dieses Verhaltens sind wir der Ansicht, dass in dem bromirten Oxymethylencampher in Wirklichkeit die tautomere Form vorliegt, nämlich der bromirte Formylcampher und nehmen vorläufig an, dass die Bildung dieses Körpers und der Vorgang der Tautomerisation sich in folgender Weise vollzieht:

$$\left.\begin{aligned} C_8H_{14}<^{C:CH.OH}_{CO} + Br_2 &= C_8H_{14}<^{CBr.CBrH.OH}_{CO} \\ C_8H_{14}<^{C:CH.OR}_{CO} + Br_2 &= C_8H_{14}<^{CBr.CBrH.OR}_{CO} \end{aligned}\right\} \text{I}$$

$$\left.\begin{aligned} C_8H_{14}<^{CBr.CBrH.OH}_{CO} &= C_8H_{14}<^{CBr.CH:O}_{CO} + HBr \\ C_8H_{14}<^{CBr.CBrH.OR}_{CO} &= C_8H_{14}<^{CBr.CH:O}_{CO} + RBr \end{aligned}\right\} \text{II}$$

Es ist leicht einzusehen, dass dem bromirten Producte die nämliche Formel eines Bromcampheraldehyds oder Formylbromcamphers auch zukommen würde, falls der Sättigungszustand des Oxymethylencamphers ein anderer und etwa durch das Schema



auszudrückender wäre. Dass ein derartiger labiler und in

$$C_8H_{14}<^{C:CH.OH}_{CO}$$

umlagerungsfähiger Körper auch nur höchst unbeständige Tetrabromadditionsproducte liefern würde ist ebenfalls recht plausibel.

Wie dem nun auch sei — die bisherigen Versuche erlauben, wie gesagt, betreffs des Sättigungszustandes noch kein Urtheil — die Natur des Bromproductes als eines Bromcampheraldehyds scheint uns ziemlich sicher und damit wäre es zum ersten Male gelungen, eine Oxymethylenverbindung zu tautomerisiren, in die Ketoform (Aldoform) umzulagern. Da nach dem Claisen'schen Satze (vergl. die vorhergehende Abhandlung) es sehr unwahrscheinlich ist, dass irgend eine Formylverbindung existirt, welche die Gruppirung CH . CH : O enthält, insofern der stark negative Formylrest stets zur Enolisation in C : CH(OH) führt, so ist auch der Weg gegeben die Retrotautomerisation (Ketisation) zu bewirken: nämlich durch Ersetzung des Methinwasserstoffs gegen ein nicht wanderungsfähiges Halogen oder ein analog wirkendes Radical.

Es ist hiernach auch zu erwarten, dass es gelingen wird, die übrigen bisher bekannten Oxymethylenverbindungen, wie z. B. Oxymethylenessigsäure, Oxymethylenpropionsäure, Oxymethylenphenylessigsäure etc. durch Anlagerung von Halogen und Abspaltung von Halogenwasserstoff oder auf ähnlichen Wegen in die noch unbekannten tautomeren Ketoderivate zu verwandeln. Wir möchten die Bitte an die Fachgenossen richten, uns diesen Gegenstand für einige Zeit zur Bearbeitung zu überlassen.

Experimentelles.

Einwirkung von Brom auf Oxymethylencampher.

Claisen[1]) giebt an, dass Zusatz von Bromwasser zu einer alkalischen Lösung von Oxymethylencampher sogleich eine krystallinische Fällung von Bromcampher erzeugt, welche Reaction er folgendermaassen formulirt:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C=CH.ONa\\ \dot{C}O\end{matrix} + Br_2 + H_2O$$
$$= C_8H_{14}<\begin{matrix}CHBr\\ \dot{C}O\end{matrix} + CHO.OH + NaBr.$$

Nach unseren Erfahrungen geht wahrscheinlich zuerst eine Addition voraus:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C=CH.ONa\\ \dot{C}O\end{matrix} + Br_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CBr.CBrHONa\\ \dot{C}O\end{matrix}$$

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CBr.CBrH.ONa\\ \dot{C}O\end{matrix} + H_2O = NaBr + CHO.OH$$
$$+ C_8H_{14}<\begin{matrix}CHBr\\ \dot{C}O\end{matrix}$$

---

[1]) L. Claisen, Untersuchungen über die Oxymethylenderivate der Ketone. Festschrift, Leipzig 1894, S. 25.

Anders verläuft aber der Process bei der Einwirkung von Brom auf freien Oxymethylencampher.

Zu einer abgekühlten Lösung von 5 g Oxymethylencampher in Tetrachlorkohlenstoff wurde Brom, mit demselben Lösungsmittel verdünnt, tropfenweise zugegeben, bis keine Entfärbung mehr erfolgte, wozu eine Brommenge von genau 1 Mol. (4.44 g) erforderlich war. Indess war das Additionsproduct nicht zu fassen, denn beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure trat eine lebhafte Brom-wasserstoffentwicklung auf. Das rückständige Oel erstarrte beim Abkühlen mit Eiswasser fast vollständig. Zur Reinigung wurde es in Eisessig aufgelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Im Eisschrank erstarrte die ölige Fällung zu grossen, glasglänzenden Blättern, welche von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und zur Entfernung eines anhaftenden, rothbraun gefärbten Oeles auf Fliesspapier ausgebreitet wurde. In wenig warmem Alkohol aufgenommen, mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt, schied sich alsdann im Eisschranke die reine Substanz in ganz weissen Blättern von quadratischem Umriss aus. Die noch gelöst gebliebene Menge kann, obwohl weniger rein, durch erneuten Wasserzusatz gewonnen werden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}BrO_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CBr.CHO\\ \dot{C}O\end{matrix}$

Procente: Br 30.89,

Gef. » » 30.81.

Dieser bromirte Formylcampher schmilzt bei 44°, nachdem er schon bei 42° zu erweichen beginnt. In den gewöhnlichen organischen Solventien ist er leicht, in Wasser kaum löslich. In Tetrachlorkohlenstoff aufgelöst, entfärbt er Brom nicht — wichtiger Unterschied von dem bromfreien, tautomeren Producte, dem Oxymethylencampher. Ebenso liefert das Bromproduct, im Gegensatz zu dem Oxymethylencampher, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung. Mit Acetylchlorid gekocht, tritt keine Veränderung ein. In wässrigen Alkalien ist der Körper unlöslich, wird aber nach einiger Zeit zersetzt (siehe weiter unten).

In einer farblosen Auflösung von Fuchsin in Natriumbisulfit ruft die essigsaure Lösung des Körpers eine schwache Rothfärbung hervor. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Bromcampheraldehyds alkoholisches Silbernitrat und einen Tropfen Ammoniak, so erfolgt in der Kälte nach 5 Minuten dunkle Trübung, nach 10 Minuten schwarzer Niederschlag, beim Kochen momentane Schwärzung. Ganz ähnlich verhält sich der Oxymethylencampher, der ebenfalls manche Aldehydreactionen giebt. In concentrirtem Bisulfit löst sich der Formylbromcampher beim Erwärmen leicht, doch bewirken Säuren keine Abscheidung. Vermuthlich entsteht eine wasserlösliche, beständige Sulfonsäure.

Mit Hydroxylamin vereinigt sich der Aldehyd in alkoholischer Lösung zu einem gelb gefärbten Oele, das noch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Phenylhydrazin reagirt mit dem Aldehyd sowohl beim trockenen Zusammenmischen, wie auch in alkoholischer oder Eisessiglösung unter beträchtlicher Erwärmung und charakteristischer, zur Diagnose geeigneter Orangefärbung. Die schön krystallisirende Phenylhydrazinverbindung wird am zweckmässigsten dargestellt durch Auflösen von Formylbromcampher in der 8 bis 10fachen Menge Eisessig und allmählichem Zusatz von 4 Molekeln Phenylhydrazin. Die tief orangerothe Flüssigkeit scheidet eine blätterige Krystallmasse aus, die aus Bromwasserstoffphenylhydrazin besteht. Schliesslich wird noch $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, wobei Aufhellung erfolgt und Alles gelöst wird. Man giesst in kaltes Wasser. Es scheidet sich ein bald erstarrendes Oel ab. Auf Thon getrocknet und aus warmer alkoholischer Lösung mit Wasser ausgespritzt, erhält man durch Wiederauflösen in absolutem Alkohol wohl ausgebildete Krystalle, die bromfrei sind und dem monoklinen System angehören (Hemiëdrie nachweisbar). Der Körper ist farblos und schmilzt bei 124—125°. Seine Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt; vermuthlich enthält er drei Phenylhydrazinreste.

Der Formylbromcampher ist in reinem Zustande vollkommen beständig. Säuren scheinen ihn bei mässiger Temperatur nicht zu verändern, dagegen wird er von Alkalien, selbst von Ammoniak, sehr leicht unter Absprengung der Formylgruppe gespalten. Auch wässriges Alkali, in welchem der Körper, wie erwähnt, unlöslich ist, bewirkt diese Spaltung in kurzer Zeit. In concentrirter weingeistiger Lösung scheidet Kalilauge fast momentan reinen, krystallinischen, bei 76° schmelzenden Bromcampher aus, während das Filtrat Natriumformiat enthält.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}BrO$ Procente: Br 34.63.
Gef. » » 34.63.

Lässt man *zwei* Molekel Brom auf Oxymethylencampher einwirken, so tritt nach dem Zufügen der ersten Molekel Rothfärbung auf; es scheidet sich ein Oel aus, welches in einer Kältemischung theilweise zu einer orangerothen Krystallmasse erstarrt, dem Additionsproduct von Brom und Campher ähnelnd. Wie bei dieser Camphermverbindung, erfolgt an der Luft unter Aushauchen von Brom und Bromwasserstoff Zersetzung und es zerfliesst der Krystallbrei zu einem auch im Eisschranke nicht mehr erstarrenden Oele.

Einwirkung von Brom auf den Methyläther des Oxymethylencamphers.

Dieser Körper nimmt, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, ebenso leicht 1 Molekel Brom auf wie der freie Oxymethylencampher. Das

Additionsproduct lässt sich aber in diesem Falle, wenigstens für einen Moment, fassen. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum scheidet sich nämlich ein krystallinischer Körper ab, welcher rasch auf Thon im Vacuum getrocknet, annähernd die erforderliche Brommenge enthält.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}Br_2O_2$.

Procente: Br 45.20.

Gef. » » 45.69.

Die Verbindung erweicht bei 73° unter Gelbfärbung und schmilzt gegen 78°. Sie ist in organischen Solventien schwer löslich und konnte wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht umkrystallisirt werden. Beim Liegen im Vacuum bläht sie sich unter Gasentwicklung auf, ohne sich zu verflüssigen, und ist nach einiger Zeit in den aus freiem Oxymethylencampher erhältlichen Bromaldehyd umgewandelt, welcher nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol durch Schmelzpunkt und chemische Umsetzungen als Bromcampheraldehyd identificirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}BrO_2$.

Procente: Br 30.89.

Gef. » » 31.02.

Das bei der Bildung dieses Körpers entwickelte Gas (CH_3Br) enthielt auch Bromwasserstoff, wonach zu schliessen, dass die Reaction nicht ganz einheitlich verläuft, obwohl die Ausbeute an Bromcampheraldehyd eine gute ist.

Die Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf Methoxymethylencampher erfolgt unter ähnlichen Erscheinungen wie bei freiem Oxymethylencampher und eine Isolirung des Additionsproductes war auch hier nicht zu erreichen.

Der **Aethoxymethylencampher** verbindet sich gleichfalls mit 1 Molekül Brom zu einem unbeständigen Additionsproduct, welches sich spontan, unter Abgabe von C_2H_5Br, in den Bromcampheraldehyd vom Schmelzpunkt 44° umwandelt, mit allen übrigen Eigenschaften dieser Verbindung.

Wir beabsichtigen, die Tautomerisation des Oxymethylencamphers zu dem bromirten Formylcampher auch auf spectrometrischem Wege zu constatiren und ferner die Chlorirung und die Reduction der Oxymethylenverbindungen zu versuchen.

Heidelberg, im Juli 1894.

450. Hans Stobbe und Edmund Kloeppel: Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzaldehyd und Bernsteinsäurediäthylester.

(Eingegangen am 9. August.)

Am Schlusse einer Abhandlung unter dem Titel »Eine neue Synthese der Teraconsäure«[1]) sprach der Eine von uns die Hoffnung aus, dass auch andere Ketone in derselben Weise mit dem Bernsteinsäure ester reagiren würden wie das Aceton, dass also, ebenso wie aus diesen beiden Ingredienzien unter dem Einfluss des Natriumäthylates und unter Abkühlung die Teraconsäure oder Dimethylitaconsäure, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=\begin{matrix}C.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix}$, entsteht, aus anderen Ketonen andere zweifach am γ-Kohlenstoffatom substituirte Itaconsäuren von der allgemeinen Form, $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}>C=\begin{matrix}C.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix}$, resultiren würden.

Diese Hoffnung hat sich erfüllt. Es sind diese Versuche vorläufig unter dem Titel »Eine neue Synthese ungesättigter Dicarbonsäuren aus Ketonen und Bernsteinsäureester«[2]) veröffentlicht, werden aber später noch im Auszuge an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Bei den guten Erfolgen, die mit den Ketonen erzielt worden waren, lag es nahe, auch die Aldehyde unter denselben Bedingungen mit dem Bernsteinsäureester zu condensiren. Wir hofften dabei, die monosubstituirten Itaconsäuren von der Form $\begin{matrix}R\\H\end{matrix}>C=\begin{matrix}C.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix}$ zu erlangen, dieselben Itaconsäuren, welche von Fittig[3]) und seinen Schülern in grosser Zahl auf anderem Wege dargestellt sind. Unsere Hoffnung hat sich für den bis jetzt allein untersuchten Benzaldehyd bestätigt, indem der Eine von uns die Phenylitaconsäure aus einem Gemisch von drei Säuren isolirt hat. Es ist uns also gelungen, den von Fittig eingeschlagenen Weg (Gewinnung der Lactonsäuren aus Aldehyd und bernsteinsaurem Natrium nach Perkin — Veresterung der Lactonsäuren — Erhitzen derselben mit Natriumäthylat) wesentlich zu verkürzen.

Erster Versuch: Gewinnung einer bei 201° unter Zersetzung schmelzenden Säure $C_{18}H_{14}O_4$.

Es wurden 60 g Bernsteinsäurediäthylester (1 Mol.) und 73.1 g Benzaldehyd (2 Mol.) in ätherischer Lösung mit 46.9 g alkoholfreiem

---

[1]) Diese Berichte 26, 2312 ff.

[2]) Dr. Hans Stobbe, Habilitationsschrift, Leipzig 1894.

[3]) Ann. d. Chem. 256, 50 ff.

Natriumäthylat (2 Mol.) unter starker Kühlung und unter den (Berichte 26, 2314) angegebenen Bedingungen zusammengebracht. Der Verlauf der Reaction war ganz der dort beschriebene. Die entstandene gelbe Natriumverbindung wurde in derselben Weise in fünf Fractionen mit Schwefelsäure zersetzt. Nach ca. 14tägigem Stehen waren die letzten beiden Fractionen zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt, während die dritte eine von braunem Oele noch stark gefärbte, die erste und zweite überhaupt keine Krystallisation zeigten.

Die möglichst von den anhängenden Oelen durch Absaugen befreiten Krystalle (ca. 30 g) erwiesen sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser als ein schwach gefärbtes Säuregemisch, welches bei ca. 140° zu erweichen begann, bei 180° dunkler wurde und bei 190° vollständig und unter Zersetzung schmolz. Aus diesem Gemisch konnte eine einheitliche Säure isolirt werden, wenn man dasselbe nacheinander aus viel heissem Benzol und dann zur Trennung von etwa vorhandener Bernsteinsäure noch einmal aus viel heissem Wasser umkrystallisirte. Die so gewonnene Säure (ca. 6 g) schmolz bei 201° unter Zersetzung und Braunfärbung.

Etwas mehr erhielten wir von dieser Säure, als wir die von den Krystallen abfiltrirten Oele sieben Stunden lang mit fünfprocentiger Natronlauge unter Zusatz von Thierkohle und unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf kochten und dann die aus dieser alkalischen Lösung durch Schwefelsäure gefällte hellgelbe Paste wiederum aus viel Benzol umkrystallisirten.

Die Säure (Schmp. 201°) ist leicht löslich in Aether und Alkohol, sehr schwer löslich in heissem Wasser und Benzol; sie scheidet sich aus heisser wässeriger Lösung in kleinen weissen Schüppchen, aus heisser Benzollösung in kleinen farblosen Prismen aus. Die Löslichkeit der unreinen Säure in Benzol ist viel grösser als die der reinen Säure. In warmer concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelvioletrother Farbe; aus dieser Lösung wird durch Wasser ein gelbrother Niederschlag gefällt.

Analyse: Ber. für Phenylitaconsäure $C_{11}H_{10}O_4$.
Procente: C 64.08, H 4.86.

Ber. für eine Säure $C_{18}H_{14}O_4$.
Procente: C 73.47, H 4.76.
Gef. » » 72.85, 72.53, » 4.67, 4.65.

Die Säure ist also, wie schon aus der Höhe des Schmelzpunktes gefolgert werden musste, nicht die erwartete Phenylitaconsäure $C_6H_5\diagup H\!>\!C=C(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH$, sondern es kommt ihr trotz der Abweichungen in den Zahlen für den Kohlenstoff höchst wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{14}O_4$ zu. Es ist das eine Säure, welche entstanden ge-

dacht werden kann durch Condensation von 2 Molekülen Benzaldehyd mit den beiden Methylengruppen des Bernsteinsäureesters und welcher dann die Formel $\begin{matrix} C_6H_5.CH:C.COOH \\ C_6H_5.CH:C.COOH \end{matrix}$ zukommen muss.

Auch die Titrirung einer wässerig-alkoholischen Lösung der Säure mit Zehntel-Normal-Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indicator ergab Resultate, die mit den für eine zweibasische Säure $C_{18}H_{14}O_4$ berechneten übereinstimmten.

Analyse: Ber. Procente: Na 13.61.
Gef. » » 13.80, 13.72.

Die nähere Untersuchung dieser interessanten Säure bleibt vorbehalten. Ueber die in den reichlichen wässerigen und Benzol-Mutterlaugen enthaltenen anderen Säuren wird bei dem zweiten Versuche berichtet werden.

Zweiter Versuch: Gewinnung der Phenylitaconsäure, Schmp. 172°.

Es wurde dieser Versuch mit grösseren Mengen der Ingredienzien — 150 g Bernsteinsäurediäthylester (1 Mol.), 182.7 g Benzaldehyd (2 Mol.) und 117.2 g Natriumäthylat (2 Mol.) — angestellt. Die Bedingungen, die äusseren Erscheinungen und die Verarbeitungsweise des Reactionsproductes waren die gleichen wie bei Versuch I. Die Rückstände der verschiedenen ätherischen Extractionen krystallisirten aber bedeutend langsamer und es stellten auch die aus den letzten Fractionen ausgeschiedenen wenigen Krystalle ein Säuregemisch von anderer Zusammensetzung dar. Es schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol zwischen 135—145° und löste sich zum Unterschiede von der bei Versuch I erhaltenen Säure, Schmp. 201°, sehr leicht in heissem Wasser. Die aus dieser Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen, farblosen, glänzenden Blättchen zeigten aber wieder einen ungenauen Schmelzpunkt, der sich nach dem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel nicht änderte. Er lag zwischen 149—156°; bei 156° trat Zersetzung ein.

Analyse: Ber. für Phenylitaconsäure $C_{11}H_{10}O_4$.
Procente: C 64.08, H 4.86.
Gef. » » 63.78, 63.42, » 5.16, 5.29.

Das Resultat der Analyse liess vermuthen, dass hier ein Gemisch der erwarteten Phenylitaconsäure mit einer Isomeren vorliegt, und es wurde dieses bestätigt durch die folgenden Untersuchungen.

Wie bereits oben angegeben, waren die bei diesem Versuch erhaltenen Ausbeuten an krystallisirten Säuren gering. Wir erhielten aber bedeutend grössere Mengen davon, als wir die von den Krystallen abgesaugten Oele in Natronlauge lösten und aus dieser alkalischen Lösung die Säure mit etwas mehr als der nöthigen Menge Schwefel-

säure in vier Fractionen fällten. Nachdem diese vier Fällungen jede für sich in Aether aufgenommen worden waren und aus jeder der vier Schalen der Aether bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft war, schieden die anfangs öligen Rückstände mit Ausnahme desjenigen der ersten Fraction reichliche Mengen von Krystallen aus. Sie wurden zur Reinigung von gefärbten Bestandtheilen zunächst aus heissem Benzol umkrystallisirt und dann das aus dieser Lösung ausgeschiedene farblose Krystallpulver mit nicht allzuviel heissem Wasser behandelt. Der dabei ungelöst gebliebene Theil war die bei Versuch I erhaltene Säure, Schmp. 201°, während der aus der wässerigen Lösung beim Erkalten erhaltene Theil nahezu rein die erwartete Phenylitaconsäure war. Sie wird in siedendem Chloroform gelöst und scheidet sich nach eventuellem Einengen der Lösung in deutlichen Krystallen ab, welche bei 172° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für Phenylitaconsäure $C_{11}H_{10}O_4$.

Procente: C 64.08, H 4.86.

Gef. » » 64.01, » 5.33.

Die Titrirung mit Zehntel-Normalnatronlauge ergab:

Ber. für $C_{11}H_8O_4Na_2$.

Procente: Na 18.40.

Gef. » » 17.77, 17.87.

Der Schmelzpunkt stimmt mit der Angabe von Fittig und Leoni[1]) für diese Säure überein. Dass die Zersetzung nach den Beobachtungen der beiden letzteren erst einige Grade höher eintritt, liegt wahrscheinlich an einer verschiedenen Art des Erhitzens. Fittig[2]) sagt selbst in seiner letzten Veröffentlichung, dass bei den Itaconsäuren Schmelzen und Zersetzung zusammenfällt.

Nachdem so festgestellt ist, dass eine der bei dieser Synthese entstehenden Säuren die Phenylitaconsäure ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass in dem oben erwähnten Säuregemisch, Schmp. 149—156°, die ihr isomere, von Fittig[2]) dargestellte Phenylaticonsäure enthalten ist. Der niedrige Schmelzpunkt, die leichte Wasserlöslichkeit und das Resultat der oben mitgetheilten Analyse deuten darauf hin.

Die von Fittig untersuchten monosubstituirten Aticonsäuren gehen bei der Behandlung mit Brom im Sonnenlicht in die entsprechenden Itaconsäuren über.

Wird eine Chloroformlösung unseres Säuregemisches, Schmp. 149—156°, mit einigen Tropfen einer verdünnten Bromchloroformlösung versetzt, so tritt nach kurzer Zeit Entfärbung ein und es scheidet die sehr verdünnte Lösung beim freiwilligen Abdampfen Krystalle, Schmp. 170° unter Zersetzung, ab. Die vermuthete Aticonsäure war also in Itaconsäure übergegangen, genau entsprechend der Fittig'schen Angabe.

[1]) Ann. d. Chem. 256, 68. [2]) Diese Berichte 26, 2083.

Eine ebenso behandelte Lösung der Säure, Schmp. 172°, entfärbte sich dagegen erst nach langem Stehen, erwies sich also auch hierdurch als Itaconsäure, denn die Itaconsäuren sind in Chloroformlösung schwer bromirbar [1]).

Da wir nun die Phenylitaconsäure und höchstwahrscheinlich ein Gemisch derselben mit Phenylaticonsäure erhalten haben, also ein Paar der monosubstituirten Itaconsäuren und Aticonsäuren, welche jetzt gerade von Fittig und seinen Schülern studirt werden, brechen wir unsere Untersuchungen über diese Säuren und auch über die bei der Condensation von anderen Aldehyden mit Bernsteinsäureester entstehenden Ita- und Aticonsäuren ab und begnügen uns, den Nachweis geliefert zu haben, dass die Aldehyde analog den Ketonen mit dem Bernsteinsäureester reagiren, dass also hierbei die Ita- und Aticonsäuren primäre Reactionsproducte sind.

Leipzig. I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

---

451. O. Manasse: Ueber eine Synthese aromatischer Oxyalkohole.

[Vorläufige Mittheilung aus dem königlichen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. August.)

Bisher war man zur Gewinnung aromatischer Oxyalkohole auf die Reduction der entsprechenden Oxyaldehyde angewiesen, ein Verfahren, das weder hinsichtlich des Ausgangsmateriales noch der Ausbeute ein recht brauchbares und bequemes zu nennen ist. Diesem Mangel einer directen Synthese der Phenolalkohole wird nun durch ein Verfahren abgeholfen, welches gestattet, diese Verbindungen aus leicht zugänglichen Materialien herzustellen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass der Formaldehyd unter bestimmten Bedingungen befähigt ist, sich mit Phenolen unter Bildung von Phenolalkoholen zu vereinigen.

Als Condensationsmittel, welche die Reaction in diesem Sinne leiten, eignen sich eine ganze Reihe anorganischer Basen, wie Kali- und Natronlauge, Kalium- und Natriumcarbonat, Kalk, Zinkoxyd, Bleioxyd und andere; auch Zinkstaub, Natriumacetat und Cyankalium sind verwendbar [2]).

---

[1]) Stobbe, Habilitationsschrift, Seite 55.

[2]) Die ersten Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. F. Hoffmann bis zu dessen Uebertritt in die chemische Praxis ausgeführt. Das Verfahren ist bereits im Januar dieses Jahres zum Patente angemeldet worden. Es ist hinzuzufügen, dass auf dem gleichen Wege wie dem von mir angedeu-

Die Einwirkung des Formaldehyds auf Phenole ist schon mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, und es ist keine neue Beobachtung, dass beide Componenten im Verhältnisse 1 : 1 zusammentreten.

Schon v. Baeyer hat gezeigt, dass die Reaction zwischen Formaldehyd und Gallussäure unter Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure folgendermaassen verläuft:

$$C_6H_2(CO_2H)(OH)_3 + CH_2(OH)_2 = C_6H(CO_2H)\begin{matrix}(OH)_3\\(CH_2OH)\end{matrix} + H_2O.$$

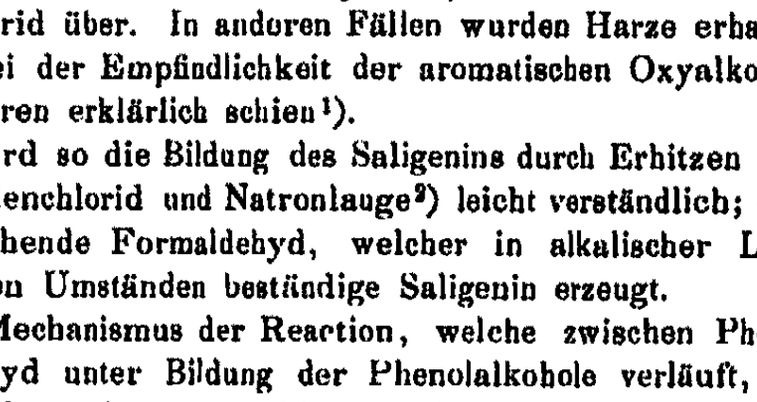
Der entstehende Alkohol spaltet jedoch Wasser ab und geht in ein Anhydrid über. In anderen Fällen wurden Harze erhalten, deren Bildung bei der Empfindlichkeit der aromatischen Oxyalkohole gegen Mineralsäuren erklärlich schien[1]).

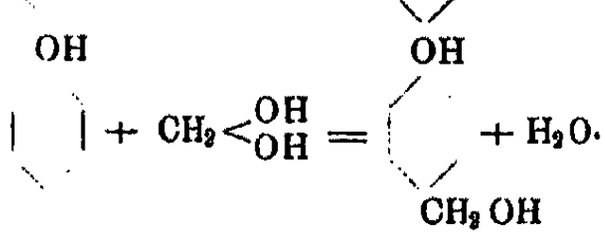
Es wird so die Bildung des Saligenins durch Erhitzen von Phenol mit Methylenchlorid und Natronlauge[2]) leicht verständlich; es ist eben der entstehende Formaldehyd, welcher in alkalischer Lösung das unter diesen Umständen beständige Saligenin erzeugt.

Der Mechanismus der Reaction, welche zwischen Phenolen und Formaldehyd unter Bildung der Phenolalkohole verläuft, kann von zwei Gesichtspunkten aus erklärt werden.

Entweder reagirt der Formaldehyd in alkalischer Lösung, wie dies beispielsweise von Tollens angenommen wird, als Methylenglycol $CH_2(OH)_2$ und es erfolgt der Austausch je eines Wasserstoffatomes unter Wasserabspaltung an den besonders reactionsfähigen Stellen des Phenolmoleküls, nämlich an der Ortho- und Parastelle, oder es findet einfach eine aldolartige Anlagerung statt, in der Weise, dass der Formaldehyd mit einem Wasserstoffatom des Phenols die Alkoholgruppe bildet.

Der Prozess verläuft demnach zwischen dem Formaldehyd und dem Phenol selbst, wenn man die erste Auffassung zu Grunde legt, folgendermaassen:





teten, dasselbe Verfahren zur Darstellung aromatischer Oxyalkohole von Hrn. L. Lederer aufgefunden worden ist. Wie ich durch freundliche Privatmittheilung des Hrn. Dr. Lederer erfahren habe, erfolgt die Publication seiner Versuche an anderer Stelle.

[1]) Diese Berichte 5, 1094; vgl. ferner Kleeberg, Ann. d. Chem. 263, 283.

[2]) Greene, Ann. d. Chem. 2, 19.

Wählt man von den obengenannten Condensationsmitteln Natronlauge, so verfährt man in der Weise, dass man das Phenol in etwas mehr als 1 Mol. verdünnter Natronlauge löst, 1 Mol. der käuflichen (etwa 40 pCt.) Formaldehydlösung hinzufügt und stehen lässt, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden ist. Alsdann neutralisirt man mit Essigsäure und entzieht der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether das Gemisch der Oxyalkohole und des unangegriffenen Phenols; letzteres lässt sich durch Wasserdampf oder geeignete Lösungsmittel entfernen.

Die Oxyalkohole selbst kann man mittels Benzol von einander trennen, welches in der Kälte vorzugsweise die Orthoverbindung aufnimmt. In manchen Fällen, wie beim Thymol und beim *o*-Oxychinolin, genügte es, nach Beendigung der Reaction einfach in der Kälte zu neutralisiren, da hier das Product sich in fester Form abschied. —

Ich habe bereits eine Reihe von Phenolalkoholen dargestellt, von denen nur folgende genannt seien.

Aus dem Phenol selbst entstanden, wie erwähnt, Paraoxybenzylalkohol und Saligenin, ersterer vom Schmp. 111—112°, letzteres vom Schmp. 82°.

Aus Guajakol erhielt ich bis jetzt vorzugsweise Vanillinalkohol, welcher bei 115° schmolz.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Formaldehyd enthielt der Alkohol noch 1 Mol. Formaldehyd gebunden und krystallisirte in dieser Verbindung in glänzenden glasharten Prismen, die bei 110 bis 111° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_3 + CH_2O$.

Procente: C 58.7, H 6.52.

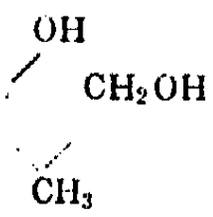
Gef. » » 58.27, » 6.43.

Durch Erhitzen wurde der Formaldehyd wieder abgespalten, auch durch Behandeln mit wässrigem Ammoniak konnte aus der Verbindung reiner Vanillinalkohol gewonnen werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_3$.

Procente: C 62.33, H 6.49.

Gef. » » 62.19, » 6.52.

Aus *p*-Kresol entstand das schön krystallisirende Homosaligenin,  vom Schmp. 105°; aus *m*-Kresol zwei

Alkohole, deren einer offenbar von der Constitution $C_6H_3(OH)(CH_3)(CH_2OH)$ bei 117—118° und deren anderer bei etwa 105° schmolz. In Spritlösung gab der Paraalkohol eine grünliche, der Orthoalkohol eine blaue Färbung.

Aus Thymol erhielt ich einen prächtig in Nadeln krystallisirenden Alkohol, welcher bei 120—121° schmolz und mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine gelbgrüne, in wässriger Lösung eine schwach bläulichgrüne Färbung gab.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_2$.

Procente: C 73.33, » 8.88.

Gef. » » 73.67, » 9.06.

Gegen Mineralsäuren ist dieser Alkohol in der Kälte verhältnissmässig beständig. Beim Erwärmen tritt jedoch Verharzung ein. Beim Uebergiessen mit etwas concentrirter Schwefelsäure färbt er sich purpurroth und geht durch Verreiben allmählich mit dieser Farbe in Lösung; beim Verdünnen mit Wasser fällt Harz aus.

Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier der wirkliche *p*-Thymotinalkohol, $C_6H_2(C_3H_7)(OH)(CH_2OH)(CH_3)$, vor. Nach Kotek's Angabe[1]) entsteht derselbe bei der Reduction des Thymotinaldehyds und stellt ein hellgraues amorphes Pulver dar, das allmählich zwischen 120 und 130° schmilzt. —

Orthooxychinolin lieferte einen Alkohol, welcher noch 1 Mol. Formaldehyd enthält.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}O_3N = C_{10}H_9O_2N + CH_2O$.

Procente: C 64.4, H 5.36, N 6.83.

Gef. » » 65.04, » 5.42, » 7.06.

Der Alkohol, aus Essigäther in glänzenden Nadeln krystallisirend, schmolz bei 141—142°. Er ist in Wasser löslich und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine tiefdunkelgrüne Färbung.

Die Condensationen von Formaldehyd mit β-Naphtol ergaben bisher nur Dioxydinaphtylmethan.

Wurden gleiche Moleküle β-Naphtol, Natronlauge und Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so entstand in reichlichen Mengen das Mononatriumsalz des *p*-Dioxydinaphtylmethans:

$$CH<^{C_{10}H_6OH}_{C_{10}H_6ONa}$$

[1]) Diese Berichte 16, 2098.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{15}O_2Na$.

Procente: Na 7.14.

Gef. » » 7.12.

Die Verbindung schmolz, aus Aether umkrystallisirt, bei 132° und gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkel-kirschrothe Färbung.

Der Schmelzpunkt des reinen *p*-Dioxydinaphtylmethans wurde bei 200° gefunden, also um einige Grade höher als bisher angegeben ist[1]).

Die Darstellung der Dioxydinaphtylmethane durch Condensation von Naphtolen mit Formaldehyd in alkalischer Lösung ist inzwischen, als ich die eben kurz erwähnten Versuche bereits angestellt hatte, von der Firma Dahl & Co. in Barmen zum Patente angemeldet worden. —

Meine heutige Mittheilung bezweckt nur, in den kürzesten Umrissen das fragliche Gebiet anzudeuten, dessen Bearbeitung ich mir sichern möchte. Die nähere Beschreibung meiner Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin und die ich fortzusetzen gedenke, bleibt einer ausführlichen Mittheilung vorbehalten.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld spreche ich für ihre freundliche Unterstützung mit Material meinen besten Dank aus.

452. C. Paal und L. Vanvolxem: Ueber die Constitution der Söderbaum-Widman'schen Phendihydroaci- und Thiomiazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. August.)

Vor einigen Jahren haben Söderbaum und Widman[2]) aus dem *o*-Amidobenzylalkohol eine Reihe von Harnstoff- und Thioharnstoffderivaten dargestellt, welche bei der Behandlung mit Mineralsäuren unter Wasserabspaltung in ringförmig constituirte Verbindungen übergehen. Von den beiden Forschern wurden sie als Keto- bezw. Thiochinazoline (Phendihydroaci- und Thiomiazine nach Widman's Nomenclatur)[3]) aufgefasst und die Bildungsweise dieser Körper durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

[1]) Vergl. Hosäus, diese Berichte 25, 3213, und Abel, diese Berichte 25, 3484.

[2]) Diese Berichte 22, 1665. 2933. [3]) Journ. für prakt. Chem. 38, 185.

I. $C_6H_4\begin{matrix}NH\\CO\\NH.R\\CH_2.OH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}NH\\CO\\N.R\\CH_2\end{matrix} + H_2O.$

II. $C_6H_4\begin{matrix}NH\\CS\\NH.R\\CH_2.OH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}NH\\CS\\N.R\\CH_2\end{matrix} + H_2O.$

Drei Jahre später veröffentlichte M. Busch[1]) eine Synthese von Keto- und Thiochinazolinen, welche auf der Einwirkung von Carbonylchlorid bezw. Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidobenzylamin und seine Homologen beruht:

I. $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH.R\\CH_2\end{matrix} + COCl_2 = C_6H_4\begin{matrix}NH\\CO\\N.R\\CH_2\end{matrix} + 2HCl.$

II. $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH.R\\CH\end{matrix} + CS_2 = C_6H_4\begin{matrix}NH\\CS\\N.R\\CH_2\end{matrix} + H_2S.$

Wie aus den voranstehenden Gleichungen ersichtlich, sollten je zwei der nach den Methoden von Söderbaum und Widman und von Busch darstellbaren Reihen unter sich identisch sein, was aber nicht zutrifft.

Ferner erhielten C. Paal und A. Bodewig[2]) durch Reduction des *o*-Nitrobenzyldiphenylharnstoffs eine Substanz, welche sie auf Grund ihrer Bildungsweise ebenfalls als Ketochinazolinderivat von gleicher Structur wie die Verbindungen von Söderbaum und Widman und von Busch auffassten. In einer kürzlich erfolgten Mittheilung von Paal und Weil[3]) konnte jedoch gezeigt werden, dass obige Auffassung eine irrthümliche und die erwähnte Substanz kein Chinazolinderivat, sondern *o*-Amidobenzyldiphenylharnstoff sei, welcher erst beim Erhitzen unter Anilinabspaltung in das auf anderen Wegen schon von Busch (loc. cit.) dargestellte Phenylketotetrahydrochinazolin, $C_6H_4\begin{matrix}NH\\CO\\N.C_6H_5\\CH_2\end{matrix}$, übergeht. Den sicheren Nachweis, dass in den

[1]) Diese Berichte 25, 2853 und »Synthesen von Stickstoff-Kohlenstoffringen«. Erlangen 1893, Habilit.-Schrift.

[2]) Diese Berichte 24, 1157. [3]) Diese Berichte 27, 34.

nach der Busch'schen Synthese dargestellten Keto- und Thioverbindungen wirkliche Chinazolinderivate vorliegen, lieferte dieser Forscher dadurch, dass er die Thioderivate durch Reduction in schwefelfreie Tetrahydrochinazoline überführte (loc. cit.), welche sich mit den von Paal und Busch[1]) synthetisch dargestellten identificiren liessen. Da nun die Thioverbindungen, wie ebenfalls Busch (loc. cit.) gezeigt hat, durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd in dieselben Ketoderivate übergehen, welche direct aus den *o*-Amidobenzylaminen und Phosgen erhältlich sind, so müssen auch diese Chinazolinderivate sein. Durch Oxydation entstehen aus den Keto- und Thiochinazolinen die entsprechenden Diketotetrahydrochinazoline[2]).

Wie schon erwähnt, erklärt sich die Bildung der von Söderbaum und Widman aus den Harnstoffen und Thioharnstoffen des *o*-Amidobenzylalkohols erhaltenen Condensationsproducte sehr einfach, wenn man sie als Keto- und Thiochinazoline (Phenaci- und Thiomiazine) auffasst. Die Ringschliessung kann sich aber auch in anderer Art, welche von Söderbaum und Widman ebenfalls in Betracht gezogen wurde (loc. cit.), vollziehen:

a) $$C_6H_4\begin{matrix}NH\\C:N.R\\OH\\CH_2.OH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}NH\\C:N.R\\O\\CH_2\end{matrix} + H_2O.$$

b) $$C_6H_4\begin{matrix}NH\\C:N.R\\SH\\CH_2.OH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}NH\\C:N.R\\S\\CH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Die leichte Ueberführbarkeit der Repräsentanten beider Reihen in Diketotetrahydrochinazoline[3]) und der negative Ausfall synthetischer Versuche, vom o-Amidobenzylalkohol ausgehend zu Cumazonderivaten (s. u.) zu gelangen, haben die beiden schwedischen Chemiker vornehmlich bewogen, ihre auf dem Wege der Synthese erhaltenen Verbindungen in die Chinazolingruppe einzureihen. War diese Auffassung richtig, so mussten die correspondirenden Reihen von Söderbaum und Widman einerseits, von Busch andererseits zu einander im Verhältnisse der Tautomerie stehen. Dann war aber auch zu erwarten, dass diese tautomeren Verbindungen sich leicht in einander überführen lassen und in ihrem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit zeigen würden.

[1]) Diese Berichte 22, 2683. [2]) Busch, Habilit.-Schrift.
[3]) loc. cit. und diese Berichte 23, 2183.

Im Anschlusse an die Untersuchungen von Paal und Bodewig und Paal und Weil (loc. cit.) haben wir das chemische Verhalten der Verbindungen von Söderbaum und Widman und von Busch vergleichend studirt. Wir wählten als Versuchsobjecte Benzophenyldihydroaci- und Thiomiazin und Phenylketo- und Thiotetrahydrochinazolin. Bei dieser Untersuchung ergaben sich so tiefgreifende Unterschiede im chemischen Verhalten zwischen den Repräsentanten der Söderbaum-Widman'schen und denen der Busch'schen Reihen, dass an eine Structurähnlichkeit im Sinne der Tautomerie gar nicht gedacht werden kann.

Die Verbindungen von Söderbaum und Widman zeigen, wie schon von diesen Forschern nachgewiesen, basische Eigenschaften und liefern beständige Salze und Doppelsalze. Auch das von uns untersuchte Benzophenyldihydroacimiazin giebt ein beständiges, gut krystallisirendes Chlorhydrat. Kocht man es mit concentrirter Salzsäure, so wird es in amorphe Producte verwandelt.

Im Gegensatz dazu zeigt das Phenylketotetrahydrochinazolin von Busch keine basischen Eigenschaften und kann stundenlang mit concentrirter Salzsäure ohne Veränderung gekocht werden.

Die Phenylbase von Söderbaum und Widman wird durch energische Reductionsmittel quantitativ in ein äquimoleculares Gemenge von Anilin und *o*-Toluidin gespalten, die correspondirende Verbindung von Busch, wie von diesem Forscher nachgewiesen, dagegen nicht verändert.

Erhitzt man das Benzophenyldihydroacimiazin mit Acetyl- oder Benzoylchlorid, so entstehen gut krystallisirende Verbindungen, welche die Elemente der Säurechloride enthalten, aber nicht etwa als Chlorhydrate der betreffenden Acylverbindungen, sondern als eigenartige Additionsproducte aufzufassen sind; denn diese Substanzen sind in Wasser unlöslich, werden dadurch auch nicht dissociirt und das Chlor ist so fest gebunden, dass es durch Behandlung der verdünnten alkoholischen Lösung der Additionsproducte mit Alkalicarbonat erst beim Erwärmen und dann nur theilweise eliminirt wird. Aetzende Alkalien regeneriren das Ausgangsproduct.

Das Ketochinazolin wird von Acetyl- und Benzoylchlorid auch bei längerem Erhitzen nicht angegriffen.

Gegen Essig- und Benzoësäureanhydrid verhalten sich die beiden Vergleichsobjecte ebenfalls verschieden. Das Miazinderivat verbindet sich mit den Anhydriden zu noch nicht näher untersuchten Additionsproducten, das Busch'sche Chinazolinderivat bleibt unverändert.

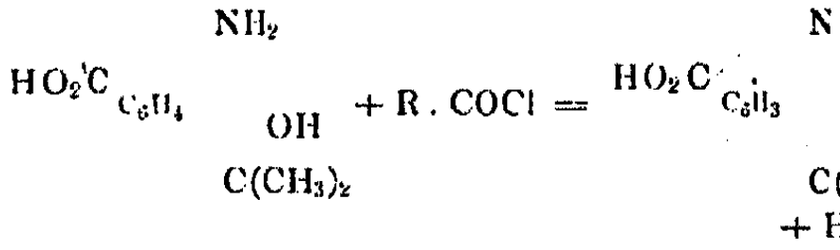
Letztere Substanz mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, wird davon nicht angegriffen, die

Base von Söderbaum und Widman dagegen in amorphe Producte verwandelt.

Bemerkenswerthe Unterschiede zeigen sich im Verhalten der beiden Körper gegen primäre, aromatische Basen. Das Ketochinazolin kann mit Anilin oder Toluidin beliebig lange, ohne Veränderung zu erleiden, gekocht werden. Die Söderbaum-Widman'sche Base geht beim Kochen mit Anilin in das Phenylketotetrahydrochinazolin (Busch) und Diphenylharnstoff, beim Erhitzen mit *p*-Toluidin in *p*-Tolylketotetrahydrochinazolin (Busch) und *a*-*b*-*p*-Ditolylharnstoff über.

Aehnliche Unterschiede ergeben sich bei den beiden phenylirten Thioverbindungen: Diejenige von Busch zeigt keine basischen Eigenschaften, Säurechloride und Anhydride und aromatische Amine wirken auf dieselbe nicht ein. Bei der Reduction mit Natrium liefert es, wie schon angeführt (s. oben), Phenyltetrahydrochinazolin. Die Söderbaum-Widman'sche Verbindung ist basisch, giebt mit Säurechloriden Additionsproducte und wird durch Natrium ebenso wie das entsprechende Acimiazin (s. oben) zu Anilin und *o*-Toluidin reducirt. Durch Kochen mit Anilin wird sie im Gegensatz zu letzterem (s. oben) nicht angegriffen. Eine Umwandlung in die Thiochinazoline von Busch ist daher ausgeschlossen.

Aus dem vorstehend angeführten Verhalten der Söderbaum-Widman'schen Verbindungen geht hervor, dass sie nicht wohl Keto- bezw. Thiochinazoline sein können, sie sind vielmehr als Derivate des Cumazons bezw. eines Schwefel statt Sauerstoff enthaltenden Cumazons aufzufassen. Ihre Entstehung aus den Harnstoffen und Thioharnstoffen des *o*-Amidobenzylalkohols wird veranschaulicht durch die weiter oben angegebenen Gleichungen a) und b). Die ersten Cumazonderivate erhielt O. Widman[1]) durch Condensation der *o*-Amidooxypropylbenzoësäure mit Säurechloriden:



Diese Verbindungen zeigen wenig Beständigkeit, sie addiren unter Sprengung des Ringes Wasserstoff.

Einige Jahre später berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Laudenheimer[2]) über eine aus *o*-Amidobenzylalkohol und

[1]) Diese Berichte 26, 2576. [2]) Diese Berichte 25, 2978.

Schwefelkohlenstoff erhaltene Substanz von der Formel $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}NH\\CS\\O\\CH_2\end{matrix}$ welche wie die Cumazonsäuren den Pentoxazolinring[1]) enthält und wegen ihrer nahen Beziehungen zu diesen Säuren als »Thiocumazon« bezeichnet wurde. Im letzten Hefte dieser Berichte hat nun der Eine von uns in Gemeinschaft mit O. Commerell[2]) gezeigt, dass das Thiocumazon durch Reduction mit Natrium in *o*-Toluidin und durch Kochen mit aromatischen Aminen in die Thiotetrahydrochinazoline von Busch (loc. cit.) übergeht.

Die Aehnlichkeit im Verhalten des Thiocumazons und des Söderbaum-Widman'schen Benzophenyldihydroacimiazins ist augenfällig. Bei beiden wird durch Reduction der eine Ring aufgespalten und durch aromatische Basen eine Umwandlung einerseits in Thio-, andererseits in Ketochinazoline bewirkt.

Letzterer Vorgang ist unter Zugrundelegung der Cumazonformel für die Söderbaum-Widman'sche Verbindung leicht verständlich. Man hat anzunehmen, dass die primären Basen in der ersten Phase unter Oeffnung des Cumazonringes addirt werden nach einer der beiden folgenden Gleichungen:

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}NH\\C:N.C_6H_5\\O\\CH_2\end{matrix} + NH_2.C_6H_4.CH_3 = C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}NH\\C:N.C_6H_5\\NH.C_6H_4.CH_3\\CH_2.OH\end{matrix}$$

oder

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}NH\\C:N.C_6H_5\\O\\CH_2\end{matrix} + NH_2.C_6H_4.CH_3 = C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}NH\\C:N.C_6H_5.\\OH\\CH_2NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$$

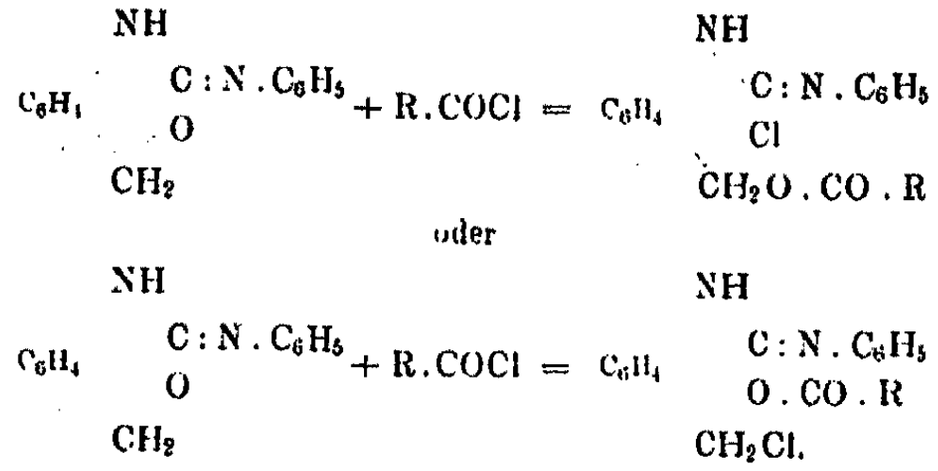
In der zweiten Phase erfolgt die mit Wasserabspaltung verbundene Schliessung zum Chinazolinring. In der dritten Phase geht durch Einwirkung des intermediär abgespaltenen Wassers unter Freiwerden von Anilin die Bildung des Endproductes vor sich:

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}NH\\C:N.C_6H_5\\N.C_6H_4.CH_3\\CH_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}NH\\CO\\N.C_6H_4.CH_3\\CH_2\end{matrix} + C_6H_5NH_2.$$

[1]) Diese Berichte 24, 3213. [2]) Diese Berichte 27, 1866.

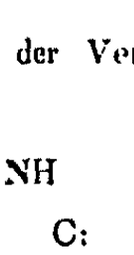
Bei Annahme labiler Zwischenverbindungen wird auch das nie fehlende Auftreten von Nebenproducten, speciell der sym. Harnstoffe leicht verständlich.

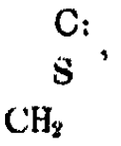
Eine weitere Stütze findet diese Annahme im Verhalten der Söderbaum-Widman'schen Basen gegen Säurechloride, mit welchen sie fassbare, gut krystallisirende Additionsproducte bilden (s. oben). Die Addition kann ebenfalls in zweierlei Weise erfolgen:



oder

Welche der beiden Formeln der Wirklichkeit entspricht, hoffen wir durch weitere Untersuchungen festzustellen.

Wie schon erwähnt, zeigt die Söderbaum-Widman'sche Thiobase fast das gleiche chemische Verhalten, wie das entsprechende Sauerstoff enthaltende Derivat. Man wird ihr daher eine analoge Structur zuschreiben und sie von einem geschwefelten Cumazon ableiten müssen. Die Richtigkeit dieser Anschauung ergiebt sich aus der in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen Synthese der Söderbaum-Widman'schen Phenylthiobase aus der Verbindung  .

Letztere enthält den Complex  , welcher als »Cumothiazonring« bezeichnet wird. Kocht man das vorstehend erwähnte Thiocumothiazon mit Anilin, so entsteht als Hauptproduct die Phenylthiobase, $C_6H_{12}N_2S$, von Söderbaum und Widman neben geringen Mengen von Phenylthiotetrahydrochinazolin. Die Constitution des letzteren ist, wie schon erwähnt, durch M. Busch festgestellt worden. Die Entstehung des Thiochinazolins aus Thiocumothiazon und Anilin ist nur denkbar durch Ersatz des Schwefelatoms im Ringe gegen den Rest $:N.C_6H_5$. Die Söderbaum-Widman'sche Ver-

bindung kann daher nur durch Austausch des ausserhalb des Ringes doppelt an Kohlenstoff gebundenen Schwefels gegen den Phenylimidrest $:N.C_6H_5$ entstanden sein. Demnach kommt ihr die Formel

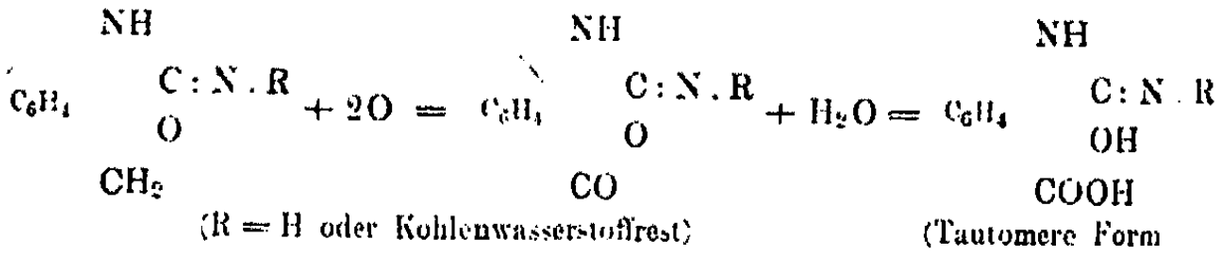
zu, welche auch das schon angeführte Verhalten der Substanz gegen eine Reihe von Reagentien verständlich macht.

Die einfachsten Repräsentanten der beiden Reihen von Söderbaum und Widman sind das Imidocumazon (bisher Phendihydrodiazinazin genannt),

und das noch nicht dargestellte Imidocumothiazon,

. Die Homologen leiten sich von diesen einfachsten Verbindungen ab, indem an Stelle des Imidwasserstoffs der Seitenkette Kohlenwasserstoffreste treten[1]).

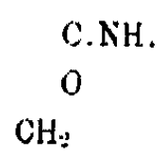
Die Fähigkeit der Repräsentanten beider Reihen, gleich den Keto- und Thiochinazolinen von Busch, durch Oxydation in Diketotetrahydrochinazoline überzugehen, scheint auch bei Zugrundelegung der Cumazon- bezw. Cumothiazonformel erklärlich, wenn man berücksichtigt, wie leicht diese Ringe durch verschiedene chemische Eingriffe gesprengt werden können. Nimmt man an, dass mit der Oxydation gleichzeitig unter Addition von Wasser eine Lösung des Ringes im Sinne nachstehender Gleichung erfolgt:



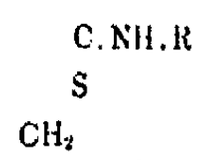
(R = H oder Kohlenwasserstoffrest)

(Tautomere Form einer *o*-Uramidobenzoësäure

[1]) Die tautomeren Formeln



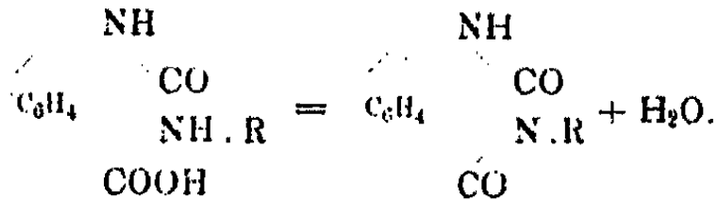
und



sind natürlich nicht ausgeschlossen.

P.

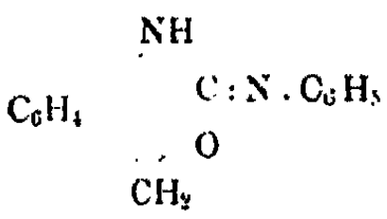
so kann die intermediär entstandene o-Uramidobenzësäure unter Abspaltung von Wasser in das entsprechende Diketotetrahydrochinazolin übergehen:



Dass letztere Reaction in der That leicht vor sich geht, ist in jüngster Zeit durch Stewart[1]) und Paal[2]) nachgewiesen worden.

Bei den Cumothiazonderivaten verläuft der Process analog, nur wird hier das Schwefelatom eliminirt und durch Sauerstoff ersetzt. Diese Processe treten damit in Analogie zu der von uns vorstehend erwähnten Ueberführung der Söderbaum-Widman'schen Cumazonderivate in die Ketochinazoline durch Einwirkung primärer, aromatischer Basen.

Einwirkung von Salzsäure auf Phenylimidocumazon,



(Benzophenyldihydroacimiazin von Söderbaum und Widman.)

Die in der Ueberschrift genannte Base löst sich leicht in wässriger und alkoholischer Salzsäure unter Bildung des Chlorhydrates, welches sich beim Verdunsten seiner Lösungen allmählich in radialfaserigen, kugligen Aggregaten abscheidet. Aus Alkohol-Aether krystallisirt es in schönen, weissen, bei 102° schmelzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, die sich leicht und ohne Zersetzung in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$:

Procente:	HCl	14.01.
Gef.	»	» 14.02.

Bei einem Versuche, das Salz in schwach essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam zu reduciren, wurde die unveränderte Base zurückgewonnen.

Die basische Natur des Phenylimidocumazons äussert sich auch in seinem Verhalten gegen Essigsäure. Die Lösung der Base in Eisessig wird auch durch einen grossen Wasserüberschuss nur unvollständig gefällt. Erst auf Zusatz von Alkali fällt die Substanz vollständig aus.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 49, 318. [2]) Diese Berichte 27, 974.

Kocht man Phenylimidocumazon eine Stunde mit concentrirter Salzsäure, so tritt eine tiefgreifende Veränderung ein. Beim Abkühlen fällt ein dickes Oel aus, welches langsam fest, aber nicht krystallinisch wird.

Es ist fast unlöslich in Alkohol, Benzol, alkoholischem Kali und wässrigen Säuren und Alkalien. Die Mutterlauge enthält nur geringe Mengen des der Zersetzung entgangenen Ausgangsproductes als salzsaures Salz.

Wie schon erwähnt, bildet das isomere Phenylketotetrahydrochinazolin mit Mineralsäuren keine Salze und wird auch durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht angegriffen.

Reduction des Phenylimidocumazons.

a) Die Reduction geschah in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium im Ueberschuss. Nach beendigter Einwirkung wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich eine schwache Trübung bemerkbar machte, und im Wasserdampfstrom destillirt. Im Rückstande fanden sich amorphe Flocken in verschwindend geringer Menge. Das Destillat wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und eingedampft. Es verblieb eine krystallinische Salzmasse, aus welcher die Basen als Oel durch Natronlauge abgeschieden wurden. Der Siedepunkt derselben lag zwischen 180—200°. Durch wiederholte Destillation gelang es, das Gemenge in zwei Fractionen, welche bei ungefähr 180 bis 184° und 190—196° siedeten, zu zerlegen. Die niedriger siedende Fraction zeigte die Farbenreactionen des Anilins, die höher siedende jene des *o*-Toluidins. Da eine vollständige Trennung durch fractionirte Destillation unmöglich war, wurden die beiden Fractionen mit Natronlauge und Benzoylchlorid benzoylirt und die Benzoylverbindungen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die Benzoylverbindung aus der niedriger siedenden Fraction zeigte den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Benzanilids.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO$.

Procente: N 7.11.

Gef. » » 7.39.

Die Benzoylverbindung aus der Fraction 190—196° krystallisirt in schönen weissen Nadeln und schmilzt bei 145—146°. Sie erwies sich identisch mit dem zum Vergleich aus reinem *o*-Toluidin dargestellten Benzoyl-*o*-Toluidin.

b) Phenylimidocumazon wurde mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr 2—3 Stunden auf 150° erhitzt. Die Base war vollständig zersetzt worden. Die Reductionsproducte wurden aus der alkalisch gemachten Lösung im Wasserdampfstrome abdestillirt. Es war wieder ein Gemenge von Anilin

und *o*-Toluidin in annähernd gleichen Mengen entstanden, welche in der vorstehend beschriebenen Weise isolirt wurden.

Schliesslich wurde auch versucht, die Base in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zu reduciren: Die Substanz blieb unverändert. Auch kochendes alkoholisches Kali ist wirkungslos.

Dass das Phenylketotetrahydrochinazolin in alkoholischer Lösung durch Natrium nicht angegriffen wird, hat schon Busch (loc. cit.) nachgewiesen. Wir haben das Ketochinazolin unter den oben angegebenen Bedingungen mit Jodwasserstoff und Phosphor zu reduciren versucht. Es erwies sich auch gegen dieses Reductionsmittel, wenigstens bei Temperaturen bis zu 150°, beständig.

Additionsproduct aus Phenylimidocumazon und Acetylchlorid, $C_{16}H_{15}N_2O_2Cl$.

Versetzt man die Base mit überschüssigem Acetylchlorid, so löst sie sich unter Wärmeentbindung darin auf, die Flüssigkeit geräth ins Sieden und nach dem Verdunsten des nicht in Reaction getretenen Chlorids hinterbleibt eine weisse, krystallinische Masse, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in Form schöner weisser Nadeln vom Schmp. 119° erhalten wurde. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wird auch dadurch nicht verändert, leicht löslich dagegen in Alkohol. Die concentrirte alkoholische Lösung wird durch Aether nicht gefällt. Auch beim Schütteln der fein gepulverten, in Wasser suspendirten Verbindung mit Sodalösung bleibt sie unverändert. Giebt man zur verdünnten, alkoholischen Lösung des Additionsproductes Sodalösung und erwärmt, so wird ein Theil des gebundenen Chlors eliminirt. Erst bei langem Erwärmen ist die Zersetzung vollständig. Aus diesem Verhalten ergiebt sich mit Sicherheit, dass die Verbindung kein Chlorhydrat sein kann. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali bildet sich das Ausgangsproduct zurück.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_2O_2Cl$.

Procente: C 63.47, H 4.96, Cl 11.83, N 9.26.

Gef. » » 63.59, » 5.18, » 11.33, » 9.23.

Löst man das Additionsproduct in verdünntem Alkohol und lässt auf die mit Essigsäure versetzte Lösung Natriumamalgam einwirken, so erhält man ein chlorfreies, dickes Oel, welches kaum mehr basische Eigenschaften zeigt. Wir haben es vorläufig nicht weiter untersucht.

Phenylimidocumazon und Benzoylchlorid, $C_{21}H_{17}N_2O_2Cl$.

Zur Darstellung des Additionsproductes wurde die Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid so lange schwach erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Man erhält eine dicke Flüssigkeit, welche nur langsam krystallinisch wird. Die Krystallisation wird durch Verreiben der Masse mit etwas Aether be-

schleunigt. Die so erhaltene feste Substanz befreit man durch Waschen mit wenig Aether von anhängendem Benzoylchlorid und krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol um.

Bei langsamer Abscheidung bilden sich weisse, bei 117° schmelzende Nadeln, welche sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether lösen. Gegen Wasser und Sodalösung zeigen sie das Verhalten der vorstehend beschriebenen Verbindung.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}N_2O_2Cl$.

Procente: Cl 9.74.

Gef. » 9.50.

Einwirkung von Säureanhydriden auf Phenylimidocumazon.

Kocht man die Base kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid, so resultirt nach dem Zersetzen des überschüssigen Anhydrids ein dickes Oel, welches wir noch nicht in analysenreinem Zustande erhalten konnten. Durch Destillation liess es sich nicht reinigen; es siedet zwischen 230—280° unter theilweiser Zersetzung. Behandelt man das Oel mit alkoholischem Kali, so bildet sich das Ausgangsproduct zurück.

Aehnlich wie das genannte Anhydrid verhält sich auch das der Benzoësäure. Es wurde mit der Base zusammen im zugeschmolzenen Rohr 2—3 Stunden auf 150° erhitzt. Man erhält ein Gemenge von mindestens zwei neugebildeten Substanzen. Unverändertes Phenylimidocumazon war nicht mehr vorhanden. Wir haben diese neuen Verbindungen noch nicht eingehender untersucht, da es uns nur darauf ankam, festzustellen, dass die Söderbaum-Widman'sche Base sich gegen Säureanhydride ganz anders verhält, wie das isomere Ketochinazolin, welches die Anhydride unverändert lassen.

Einwirkung primärer, aromatischer Amine auf Phenylimidocumazon.

I. Phenylketotetrahydrochinazolin aus Phenylimidocumazon.

Die Darstellung geschieht durch fünfstündiges Kochen von Phenylimidocumazon (1 Th.) mit Anilin (4—5 Th.). Den Anilinüberschuss entfernt man nach beendigter Einwirkung durch Destillation im Wasserdampfstrom. Das bräunliche, krystallinisch erstarrte Reactionsproduct wird behufs Entfernung amorpher Nebenproducte aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in schönen flachen Nadeln erhalten, welche aus einem Gemenge des Ketochinazolins mit symmetrischem Diphenylharnstoff bestehen. Die Zerlegung des Gemenges in seine Bestandtheile gelingt am besten durch wiederholte Behandlung mit kaltem Benzol. Das Chinazolinderivat löst sich darin leicht auf,

während der Harnstoff in Form weisser Nadeln zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Benzols wurde der krystallinische Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt und so in prächtigen, glänzenden, weissen Blättern vom Schmp. 188° erhalten, welche sich mit dem zuerst von Busch (loc. cit.) dargestellten Phenylketotetrahydrochinazolin identisch erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$.

Procente: C 75.00, H 5.36, N 12.50.

Gef. » » 75.27, 74.86, » 5.69, 5.90, » 12.69, 12.87.

Um sich zu überzeugen, ob das Chinazolinderivat rein und frei von Diphenylharnstoff sei, übergiesst man die in Blättern krystallisirende Substanz mit wenig Benzol. Im Laufe von 24 Stunden verwandeln sich die Blätter des Ketochinazolins vollständig in farblose, gut ausgebildete Krystallkörner, welche Krystallbenzol enthalten und an der Luft verwittern. Der in weissen Nadeln krystallisirende symmetrische Diphenylharnstoff wird durch Benzol in seiner Krystallform nicht verändert. Er kann daher, falls ein Gemenge vorliegen sollte, nach der Behandlung mit Benzol leicht als solcher erkannt und mechanisch von den derben Krystallen des Ketochinazolins getrennt werden. Der als Nebenproduct auftretende symmetrische Diphenylharnstoff gab, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, weisse, bei 233° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$.

Procente: C 73.58, H 5.66.

Gef. » » 73.60, » 6.22.

Die Ausbeute an Ketochinazolin beträgt 40—50 pCt., an Diphenylharnstoff ungefähr 30 pCt. vom angewandten Phenylimidocumazon.

p-Tolylketotetrahydrochinazolin aus Phenylimidocumazon.

1 Th. Base wurde mit 4—5 Th. *p*-Toluidin 5 Stunden rückfliessend gekocht. Die weitere Verarbeitung geschah in der vorstehend beschriebenen Weise. Durch Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Alkohol erhält man flache Nadeln von inconstantem Schmelzpunkt (202°, 204°, 210°), welche ein Gemenge des Ketochinazolins mit symmetrischem *p*-Ditolylharnstoff darstellen. Die beiden Körper werden durch wiederholte Behandlung mit Benzol oder wenig Chloroform getrennt.

Da das aus Alkohol in glänzenden Blättern vom Schmp. 219 bis 220° krystallisirende Chinazolinderivat durch wenig Benzol ebenfalls in farblose Krystallkörner verwandelt wird, während die flachen Nadeln des Harnstoffs dadurch nicht verändert werden, so hat man auch hier ein Mittel an der Hand, um die Reinheit der Präparate controliren zu können.

Die Ausbeute an *p*-Tolylketotetrahydrochinazolin beträgt die Hälfte vom angewandten Ausgangsproduct.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$.

Procente: C 75.63, H 5.88, N 11.76.

Gef. » » 75.56, » 5.95, » 11.61.

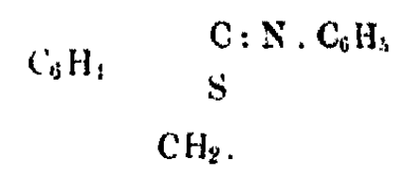
Den *p*-Ditolylharnstoff hatten wir in einer zur Analyse hinreichenden Menge nicht erhalten können. Er krystallisirt aus Alkohol in flachen, bei 256° schmelzenden Nadeln[1]). Um sicher zu sein, dass nicht etwa der dem Ditolylharnstoff vielleicht ähnliche *a*-*b*-Phenyl-*p*-tolylharnstoff vorliegt, haben wir diesen zum Vergleich aus *p*-Toluidin und Phenyl-*i*-cyanat dargestellt. Die Reaction ist sehr heftig und wurde durch Verdünnen mit Benzol gemässigt. Aus Alkohol krystallisirt dieser Harnstoff in schönen, weissen, bei 212° schmelzenden, langen Nadeln oder Spiessen. Er ist daher mit unserer Substanz bestimmt nicht identisch.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$.

Procente: C 74.34, H 6.19, N 12.39.

Gef. » » 74.39. » 6.36, » 12.52.

Verhalten des Phenylimidocumothiazons,



(Benzophenyldihydrothiomiazin von Söderbaum und Widman.)

Nahezu dieselben Unterschiede, welche sich im chemischen Verhalten zwischen Phenylimidocumazon und Phenylketotetrahydrochinazolin zeigen, finden sich auch bei den entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen.

Dass die Homologen des Imidocumothiazons basische Eigenschaften besitzen und beständige Salze und Doppelsalze zu bilden vermögen, haben schon Söderbaum und Widman (loc. cit.) festgestellt. Die Thiochinazoline von Busch (loc. cit.) bilden dagegen keine Salze und werden auch durch heisse concentrirte Salzsäure nicht angegriffen.

Durch Reduction des Phenylimidocumothiazons in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium haben wir ein äquimoleculares Gemenge von Anilin und *o*-Toluidin erhalten, welche in der schon angegebenen Weise isolirt und identificirt wurden.

Acetyl- und Benzoylchlorid wirken beide auf die Söderbaum-Widman'sche Base unter Bildung chlorhaltiger Additionsproducte

[1]) Diese Berichte 9, 710, 821.

ein, welche dasselbe Verhalten zeigten wie die vorstehend beschriebenen Verbindungen aus Phenylimidocumazon. Das mit Acetylchlorid erhaltene Additionsproduct krystallisirt nur schwierig. Die Benzoylchloridverbindung scheidet sich aus alkoholischer Lösung in schönen, weissen, flachen Nadeln vom Schmp. 140° ab. Auf das isomere Thiochinazolin wirken Säurechloride nicht ein.

Das Phenylimidocumothiazon erweist sich beständig gegen aromatische Amine. Auch bei sehr langem Erhitzen ist keine Einwirkung zu bemerken.

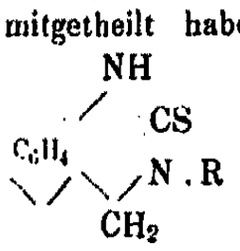
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

458. C. Paal und O. Commerell: Synthesen von Cumothiazonderivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. August.)

Analog der Bildung des Thiocarbamidophenols, $C_6H_4\begin{smallmatrix}NH\\O\end{smallmatrix}CS$, aus *o*-Amidophenol und Schwefelkohlenstoff vollzieht sich auch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den *o*-Amidobenzylalkohol, wie E. Laudenheimer und der Eine von uns vor ungefähr zwei Jahren gezeigt haben.[1]) Als Reactionsproduct wurde das Thiocumazon, $C_6H_4\begin{smallmatrix}NH\\CS\\O\\CH_2\end{smallmatrix}$, erhalten, so genannt, um auf die Aehnlichkeit seiner Constitution mit derjenigen der Widmann'schen Cumazonsäuren[2]) hinzuweisen. Eine Bestätigung für die dem Thiocumazon zugeschriebene Structur lieferte sein Verhalten gegen primäre Basen, durch welche es, wie wir im letzten Heft dieser Berichte[3]) mitgetheilt haben, in Thiotetrahydrochinazoline vom Typus



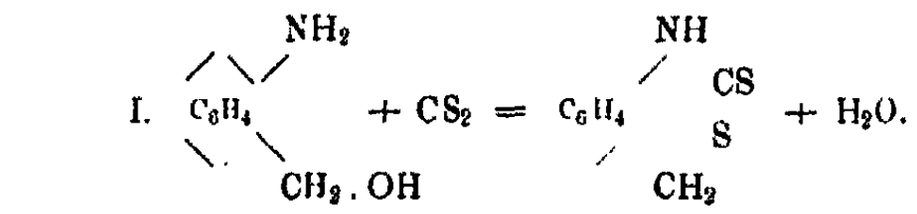
übergeführt wird.

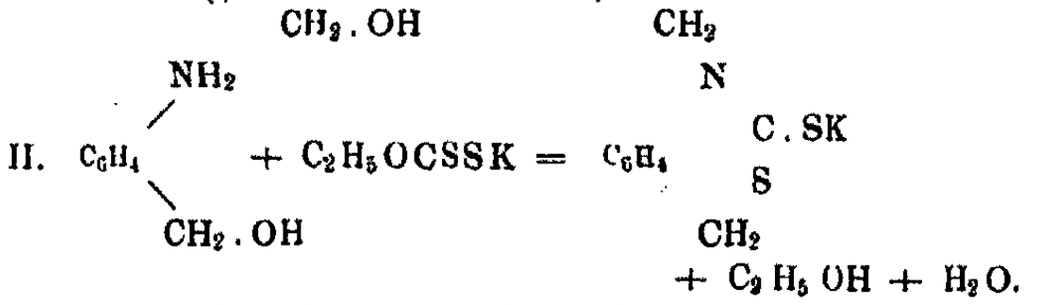
Während durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von *o*-Amidobenzylalkohol Thiocumazon, C_8H_7NSO, entsteht, erhält man, wenn an Stelle des Alkohols alko-

[1]) Diese Berichte 25, 2978. [2]) Diese Berichte 16, 2576.
[3]) Diese Berichte 27, 1866.

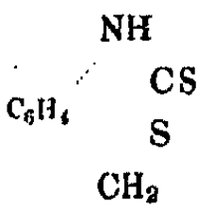
holisches Kali angewendet wird, eine Substanz von der empirischen Zusammensetzung $C_8 H_7 NS_2$, die auf Grund ihrer Bildungsweise und ihres chemischen Verhaltens als ein Thiocumazon anzusehen ist, in welchem das Sauerstoffatom des Ringes durch ein Schwefelatom ersetzt ist. Das Reactionsproduct wird in Form seines Kaliumsalzes erhalten.

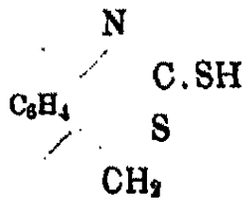
Ob bei dieser Reaction der Schwefelkohlenstoff als solcher (Gleichung I), oder als xanthogensaures Kali (Gleichung II) einwirkt, haben wir noch nicht festgestellt; doch halten wir letztere Annahme für wahrscheinlicher.

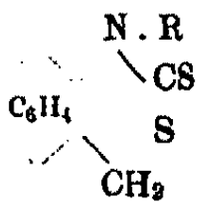


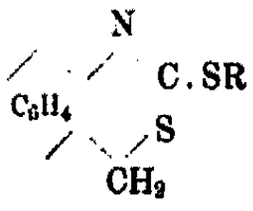


Die neue Verbindung zeigt wie das Thiocumazon keine basischen Eigenschaften, sondern ist eine schwache Säure. Sie wird ebenso wie dieses durch Reduction mit Natrium unter Aufspaltung des einen Ringes zu *o*-Toluidin reducirt.

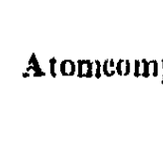
Welche der beiden tautomeren Formeln:  oder

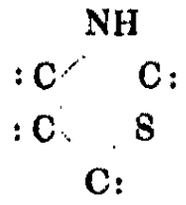
 der Substanz zukommt, dürfte sich nur schwierig entscheiden lassen. Dagegen wird sich diese Frage in Bezug auf die Constitution der Salze und der aus ihnen darstellbaren Alkyläther leicht beantworten lassen.

Für diese kommen nur die beiden Formeln:  und

 in Betracht.

Bei der Reduction mit Natrium muss nach Formel I *o*-Methyltoluidin, nach Formel II *o*-Toluidin entstehen.

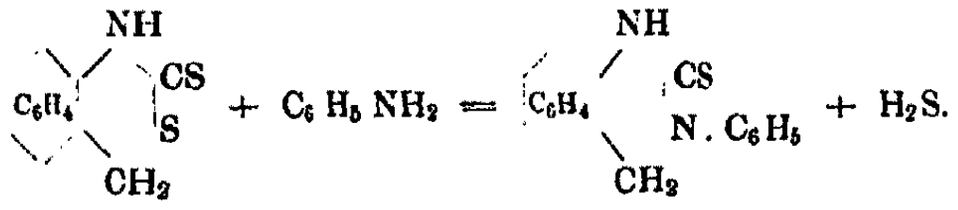
In der neuen Verbindung ist der Sauerstoff des Cumazonringes durch Schwefel vertreten. Wir bezeichnen daher den zweikernigen Atomcomplex  als Cumothiazonring und die Substanz selbst dementsprechend als Thio-Cumothiazon. In naher Beziehung zu demselben steht der einkernige Penthiazolinring,



Einige Derivate des Penthiazolins sind in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von Gabriel und Lauer[1]) und Pinkus[2]) bekannt geworden.

Wie schon erwähnt, werden durch Kochen des Thiocumazons mit primären Basen Thiotetrahydrochinazoline erhalten, indem der Sauerstoff des Ringes durch den Rest = N . R ersetzt wird. Als wir das Thiocumothiazon derselben Behandlung unterwarfen, entstand bei Anwendung von Anilin ein gut krystallisirendes Product von constanter Zusammensetzung, aber mit wechselndem Schmelzpunkt, welches sich als ein Gemenge zweier isomerer Substanzen zu erkennen gab. Vermöge ihrer verschiedenen Basicität konnten dieselben leicht von einander geschieden werden. Die eine, nicht basische, höher schmelzende Substanz, die nur in geringer Menge entsteht, erwies sich identisch mit dem 3(*n*)-Phenyltetrahydrothiochinazolin von M. Busch[3]).

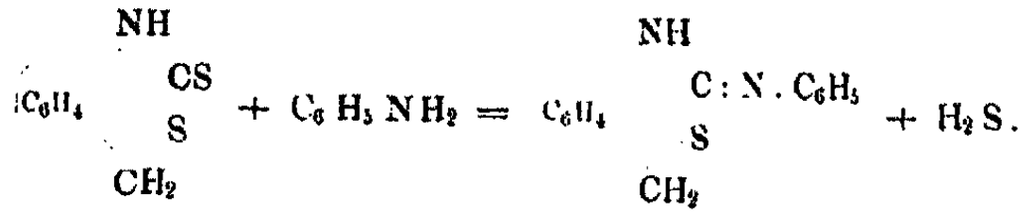
Ihre Bildungsweise wird durch nachfolgende Gleichung veranschaulicht:



Als basisches Hauptproduct der Reaction fand sich das isomere, von Söderbaum und Widman[4]) aus *o*-Amidobenzylalkohol und Phenylsenföl erhaltene Benzophenyldihydrothiomiazin,

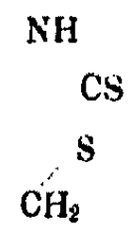
[1]) Diese Berichte 23, 87.
[2]) Diese Berichte 26, 1077.
[3]) Diese Berichte 25, 2853.
[4]) Diese Berichte 22, 1665, 2933.

$C_{14}H_{12}N_2S$, von welchem in der vorhergehenden Abhandlung von Paal und Vanvolxem gezeigt wurde, dass es kein Thiochinazolinderivat sein kann. Die Synthese desselben aus Thiocumothiazon findet in folgender Gleichung Ausdruck:



Die Substanz ist daher ein Cumothiazonderivat und zwar Phenylimidocumothiazon.

Wie im Voraus zu erwarten, ist das Ring-Schwefelatom schwieriger eliminirbar, wie das ausserhalb des Ringes stehende; daher die überwiegende Ausbeute an der Söderbaum-Widman'schen Thiobase und die geringe an Thiochinazolin. Dass letzteres nicht etwa erst durch die längere dauernde Einwirkung des Anilins auf erstere Verbindung entstanden ist, geht daraus hervor, dass man das Phenylimidocumothiazon beliebig lange mit aromatischen Basen kochen kann, ohne dass es auch nur im Geringsten verändert wird (s. d. vorhergeh. Abhdlg.).

Thiocumothiazon, 

Zur Darstellung desselben wird 1 Th. Aetzkali in 4 Th. Alkohol gelöst, 2 Th. *o*-Amidobenzylalkohol und 3 Th. Schwefelkohlenstoff zugegeben und die Mischung ungefähr 10 Stunden rückfliessend auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des Kaliumsalzes der neuen Verbindung. Nach beendigter Einwirkung filtrirt man vom ausgeschiedenen Salze ab und destillirt die Mutterlauge im Wasserdampfstrom. Den Destillationsrückstand säuert man an und sammelt die ausfallenden Flocken des Thiazons auf dem Filter. Zur Reinigung wird es nochmals in verdünnter Kalilauge gelöst, filtrirt und wieder ausgefällt. Derselben Behandlung unterzieht man auch das während der Reaction ausgeschiedene Kaliumsalz, um es von amorphen Nebenproducten zu befreien.

Durch Krystallisation aus heissem Alkohol erhält man das freie Thiocumothiazon in derben, kurzen, gelblichen, verwachsenen Nadeln, welche bei 166° schmelzen und nicht unzersetzt destilliren. Es ist unlöslich in Wasser, kohlensauren Alkalien, Mineralsäuren und Ligroïn, mässig löslich in Aether, Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig und Essigäther. Die Substanz wird weder durch Kochen der

alkalischen Lösung, noch durch Erhitzen mit Queckeilberoxyd in alkoholischer Lösung verändert. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_8H_7NS_2$.

Procente: C 53.04, H 3.86, N 7.73, S 35.36.

Gef. » » 53.05, 53.47, » 4.00, 4.52, » 7.50, » 35.24.

Durch Reduction des Thiocumothiazons in siedend alkoholischer Lösung mit Natrium wird es quantitativ in *o*-Toluidin übergeführt, welches durch Siedepunkt, Farbenreaction und Benzoylverbindung als solches erkannt wurde.

Thiocumothiazonkalium, $C_8H_6NS_2K$, entsteht, wie schon bemerkt, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali auf *o*-Amidobenzylalkohol. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in grossen Blättern oder Tafeln. Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit conc. Kalilauge, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Aus der wässrigen Salzlösung fällt Kohlensäure das freie Thiocumothiazon. Auch das feste Kaliumsalz verliert beim Liegen an der Luft seine Wasserlöslichkeit, weil es durch die atmosphärische Kohlensäure in freies Thiazon und Kaliumcarbonat zerlegt wird.

Das Natriumsalz, $C_8H_6NS_2Na$, wurde durch Auflösen von Thiocumothiazon in der berechneten Menge Natriumalkoholat dargestellt. Versetzt man die klare alkoholische Lösung mit Aetherligroïn, so krystallisirt das Salz in grossen, concentrisch gruppirten flachen Nadeln aus, welche dieselben Eigenschaften wie das Kaliumsalz besitzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_6NS_2Na$.

Procente: Na 11.33.

Gef. » » 11.29.

Durch Umsetzung der Alkalisalze mit Silbernitrat in wässriger Lösung erhält man das Silbersalz als amorphen, schwach bräunlich gefärbten Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit unter Schwärzung zersetzt.

Den Methyläther, $C_8H_6(CH_3)NS_2$, stellten wir durch kurzes Kochen einer Lösung des Thiocumothiazons in etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kalis mit Jodmethyl dar. Auf Zusatz von Wasser fällt der Aether als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und ätzendem Alkali, leicht löslich dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Sie lässt sich am besten aus heissem Ligroïn, von welchem sie reichlich aufgenommen wird, umkrystallisiren. Man erhält den Aether auf diese Weise bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in kleinen, derben Krystallen, bei rascher Abscheidung in

warzenförmigen oder auch moosartig verzweigten Aggregaten von kurzen, gelblichen Nadeln, welche bei 73° schmelzen und in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Die Substanz besitzt einen süsslichen, etwas an Diphenyl erinnernden Geruch. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NS_2$.

Procente: N 7.18, S 32.82.

Gef. » 7.27, » 32.46.

Einwirkung aromatischer Amine auf Thiocumothiazon.

a) Anilin. Thiocumothiazon (1 Th.) wird mit Anilin (4—5 Th.) 5 Stunden rückfliessend gekocht. Die Einwirkung macht sich durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkbar. Nach beendigter Reaction destillirt man das unangegriffene Anilin im Wasserdampfstrom ab und krystallisirt behufs Entfernung amorpher Beimengungen den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so schöne, schwach gelblich gefärbte, flache Nadeln, welche jedoch keinen constanten Schmelzpunkt zeigen. (Bei verschiedenen Darstellungen wurde der Schmelzpunkt zu 182°, 184°, 192° und 194° gefunden.) Die Krystalle bestehen aus einem Gemenge von wenig Phenylthiotetrahydrochinazolin mit überwiegend Phenylimidocumothiazon. Die Trennung der beiden Körper gestaltet sich sehr einfach. Man braucht nur das Gemenge in der 4—5fachen Quantität Eisessig zu lösen und die Lösung mit dem 3fachen Volum Wasser zu verdünnen, so fällt das

3(*n*)-Phenylthiotetrahydrochinazolin, $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CS\\N.C_6H_5\\CH_2\end{matrix}$

quantitativ aus, während das basische Cumothiazonderivat gelöst bleibt. Das Thiochinazolin wurde aus viel heissem Alkohol, in welchem es sich nur schwierig löst, umkrystallisirt und so in prächtigen, glänzenden, bei 260° schmelzenden Blättern erhalten. Die Ausbeute beträgt kaum 10 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$.

Procente: S 13.33.

Gef. » » 13.50.

Aus dem Filtrat vom gefällten Thiochinazolin scheidet sich das

Phenylimidocumothiazon, $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\C:N.C_6H_5\\S\\CH_2\end{matrix}$

auf Zusatz von Alkali in weissen, krystallinischen Flocken ab, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, in weissen, bei 197° schmelzenden Na-

deln erhalten wurden. Die Substanz erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem von Söderbaum und Widman als Benzophenyldihydrothiomiazin beschriebenen Körper (loc. cit.). Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte vom angewandten Ausgangsmaterial.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$.

Procente: C 70.00, H 5.00, N 11.66, S 13.33.

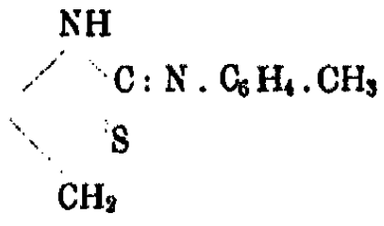
Gef. » » 70.07, » 5.05, » 11.53, » 13.02.

b) *p*-Toluidin. Die Einwirkung dieser Base auf das Thiocumothiazon geschah in der vorstehend erwähnten Art.

Die Umsetzung vollzieht sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Das nicht in Reaction getretene *p*-Toluidin wurde im Wasserdampfstrom abgeblasen und der Rückstand zur Trennung von amorphen Nebenproducten aus Alkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich ein Gemenge von *p*-Tolylthiotetrahydrochinazolin und *p*-Tolylimidocumothiazon in flachen Nadeln ab. (Beobachtete Schmelzpunkte 175°, 177°.) Die Trennung der beiden Körper geschah, wie oben beschrieben, durch Zusatz von Wasser zur Eisessiglösung des Gemisches.

Das 3(*n*)-*p*-Tolyl-2-thiotetrahydrochinazolin fällt in krystallinischen Flocken aus, welche durch Krystallisation aus Alkohol in glänzenden, bei 242° schmelzenden Nadeln gewonnen wurden. In der verdünnten, essigsauren Lösung ist das noch nicht bekannte

p-Tolylimidocumothiazon,



enthalten und wurde daraus auf Zusatz von Natronlauge in krystallinischen Flocken gefällt. Durch Krystallisation aus heissem, verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in schönen, weissen Nadeln, welche bei 187° schmelzen und sich ziemlich leicht in Chloroform, Essigäther, Benzol, etwas weniger in Alkohol lösen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2S$.

Procente: C 70.87, H 5.51, S 12.60.

Gef. » » 70.64, » 5.64, » 12.33.

454. Georg Wagner: Synthese ungesättigter Alkohole.

[Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau.]

(Eingegangen am 13. August.)

Bereits vor sechs Jahren ist in russischer Sprache eine allgemeine Darstellungsweise ungesättigter Alkohole, welche ich in Gemeinschaft mit meinen Schülern ausgearbeitet habe, beschrieben worden [1]). Dieselbe beruht auf der Einwirkung von Zink auf ein äquimoleculares Gemenge von Allyljodür mit den Aldehyden und wurde ihre allgemeine Anwendbarkeit damals am Acetaldehyd, Valeral und Oenanthol, später [2]) am Oxymethylen dargethan. Da über diese Arbeit nicht referirt worden ist und da in der letzten Zeit derselbe Gegenstand auch in einem anderen Laboratorium [3]) behandelt wird, so gebe ich im Nachstehenden eine kurze Zusammenstellung der erlangten Resultate.

Die Reaction mit den drei ersten Aldehyden wurde in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, d. h. man liess eine Auflösung des betreffenden Aldehyds in der molecularen Menge Allyljodür zu Zinkspähnen unter Abkühlen zutropfen und destillirte nach erschöpfter Einwirkung und nach Zugabe von viel Wasser das Reactionsproduct ab. Letzteres wurde nach dem Entwässern fractionirt und die den ungesättigten Alkohol enthaltende Fraction vermittelst Essigsäureanhydrid in den Essigester, aus welchem man durch Verseifen den reinen Alkohol regenerirte, umgewandelt.

Auf diese Weise erhielt Kufschinoff aus Acetaldehyd Methylallylcarbinol, als eine bei 115—116° (750) siedende, dem Aethylvinylcarbinol ähnlich riechende Flüssigkeit, welche in 8 Volumen Wasser löslich ist. $D_0^0 = 0.852$; $D_0^{20} = 0.834$.

Analyse: Ber. Proc.: C 69.76, H 11.62.
Gef. » » 69.65, 69.71, » 11.76, 11.78.

Der Alkohol addirt zwei Atome Brom und bildet ein dickflüssiges Dibromid.

Analyse: Ber. Proc.: Br 65.04.
Gef. » » 64.59, 64.80.

Das Acetat siedet bei 133° (743 Min.); $D_0^0 = 0.911$; $D_0^{20} = 0.891$.

Analyse: Ber. Proc.: C 65.62, H 9.37.
Gef. » » 65.39, 65.37, » 9.46, 9.48.

Sein Dibromid ist gleichfalls eine syrupartige Flüssigkeit.

Analyse: Ber. Proc.: Br 55.55.
Gef. » » 55.46.

---

[1]) Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen. Warschau 1888, 99—113.
[2]) Protokolle der Naturforscherversammlung in Moskau im Januar 1894.
[3]) Fournier, Bull. soc. chim. [3] 11, 359.

Die Oxydation dieses Alkohols ist in den Berichten bereits beschrieben [1]).

Isobutylallylcarbinol wurde von Sokoloff aus Valeral dargestellt und von Kufschinoff weiter untersucht. Es siedet bei 162—163° (748); $D_0^0 = 0.854$; $D_0^{21} = 0.834$.

Analyse: Ber. Proc.: C 75.00, H 12.5,
Gef. » » 74.75, 74.70, » 12.64, 12.64.

Sein Dibromid hat dieselben Eigenschaften, wie die vorhergehenden.

Analyse: Ber. Proc.: Br 55.55.
Gef. » » 56.10, 55.80.

Das Acetat siedet bei 178.5—179.5° (760); $D_0^0 = 0.889$; $D_0^{20.5} = 0.871$.

Analyse: Ber. Proc.: C 70.58, H 10.58.
Gef. » » 70.51, 70.39, » 10.77, 10.57.

Der Alkohol liefert bei der Oxydation mit Permanganat das zugehörige Glycerin. Dieses wurde aus den Oxydationsproducten in gewöhnlicher Weise mit Aether extrahirt und repräsentirte sich als ein beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrendes Oel. Das erstarrte Glycerin wurde durch Umkrystallisiren aus Aether in seidenartigen Tafeln vom Schmp. 50° gewonnen. Es schmeckt süsslich.

Analyse: Ber. Proc.: C 59.30, H 11.11.
Gef. » » 59.01, 59.09, » 11.40, 11.18.

Ausser diesem neutralen Producte und flüchtigen Säuren (Isovaleriansäure und Ameisensäure) wurde noch die Isoamyloxyessigsäure,

$$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH(OH)CH_2 . COOH,$$

als eine ölige, in Wasser nicht leicht lösliche Flüssigkeit erhalten. Ihr Silbersalz krystallisirt aus Wasser in Tafeln.

Analyse: Ber. Procente: Ag 42.68.
Gef. » » 42.55, 42.42.

Das Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_3)_2Ca + H_2O$, krystallisirt in radialen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 5.2, Ca 12.12.
Gef. » » 6.0, » 12.48.

Hexylallylcarbinol aus Oenanthol ist von Remisoff und Kufschinoff studirt worden. Es ist ein dickflüssiges Liquidum, von schwachem, an Oenanthol erinnerndem Geruch, Sdp. 211—212° (751) $D_0^0 = 0.850$.

Analyse: Ber. Procente: C 76.92, H 12.82.
Gef. » » 76.79, 76.75, » 13.13, 13.03.

[1]) Diese Berichte **21**, 3350.

Das Bromadditionsproduct ist unbeständig. Das Acetat siedet bei 224—225° (738.7).

Analyse: Ber. Procente: C 72.72, H 11.11.
Gef. » » 72.52, » 11.40.

Bei der Oxydation des Alkohols wurde ein Glycerin erhalten, welches ebenso wie das Glycerin aus Isobutylallylcarbinol krystallisirt und bei 78° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: C 63.15, H 11.58.
Gef. » » 62.91, 62.85, » 11.79, 11.70.

Von sauren Producten wurden Oenanthylsäure und β-Oxynononsäure,

$$CH_3 . (CH_2)_5 . CH . (OH) . CH_2 . COOH,$$

erhalten. Letztere ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem löslich und krystallisirt daraus in Nadeln vom Schmp. 48—51°.

Analyse: Ber. Procente: C 62.07, H 10.34.
Gef. » » 61.90, 61.82, » 10.54, 10.60.

Das Silbersalz dieser Säure krystallisirt in undeutlichen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Ag 38.48.
Gef. » » 38.55, 38.72.

Aus dem Mitgetheilten ersieht man, dass die drei ungesättigten Alkohole bei der Oxydation mit Permanganat Glycerine liefern. In diesen werden dann die beiden benachbarten hydroxylirten Kohlenstoffatome weiter oxydirt und dadurch um ein Kohlenstoffatom ärmere β-Hydroxysäuren gebildet:

$$R . CH . (OH) . CH_2 . CH(OH) . CH_2(OH) \rightarrow R . CH(OH) . CH_2 . COOH + CO_2.$$

Die Säuren der Essigsäurereihe können als weitere Oxydationsproducte der Hydroxysäuren, oder auch als directe Oxydationsproducte der Glycerine, welche vermuthlich sich in mehreren Richtungen oxydiren, betrachtet werden.

Allylcarbinol ist von Ginzberg aus Oxymethylen dargestellt worden. Diese Untersuchung bot ein besonderes Interesse, da Allylcarbinol der soviel besprochenen und dennoch bisher unbekannten Vinylessigsäure correspondirt und man hoffen durfte, es würde gelingen, ihn in dieselbe überzuführen. Wegen der Unlöslichkeit des Oxymethylens in Allyljodür liefert die Reaction nur geringe Ausbeute. Um diese zu verbessern, hat es sich als zweckmässig erwiesen, das Oxymethylen mit dem Jodür längere Zeit, bis zu drei Monaten, unter zeitweiligem Schütteln zu digeriren und erst dann die Mischung in kleinen Portionen zu gut gekörntem Zink, welches sich in einem durch Wasser abgekühlten Rundkolben befindet, zu geben. Die Reactionsmasse muss von Zeit zu Zeit tüchtig umgerührt werden. Zu einer jeden Operation wurden gewöhnlich 400 g Jodür und die ent-

sprechende Menge des Oxymethylens verwendet und dieses Gemenge in 4—5 Tagen allmählich zum Zink zugefügt. Nach erfolgter Zugabe liess man die Reactionsmasse noch einige Tage stehen, setzte dann viel Wasser hinzu, filtrirte und unterwarf das Filtrat der Destillation. Unterlässt man das Filtriren, so wird bei der Destillation viel Methylalkohol, welcher von dem Allylcarbinol nur schwer zu scheiden ist, gebildet. Der sehr leicht in Wasser lösliche ungesättigte Alkohol wird aus der zuerst übergehenden wässrigen Flüssigkeit durch Potasche abgeschieden, getrocknet und fractionirt. Zur weiteren Reinigung wurde er vermittelst Essigsäureanhydrid in das Acetat übergeführt, und aus diesem durch Verseifen als eine bei 113.5° (748) siedende Flüssigkeit gewonnen. Es sind bisher 4.5 Kilo Allyljodür verarbeitet und aus je 400 g desselben in den günstigsten Fällen 12—15 g reinen Allylcarbinols erhalten worden. Der neue Alkohol hat einen ziemlich angenehmen, zugleich aber auch die Schleimhäute schwach angreifenden Geruch. Er hält sehr hartnäckig Wasser zurück, sodass die letzten Spuren desselben selbst nach langem Digeriren mit Calciumoxyd nicht entfernt werden konnten. Deshalb war der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig ausgefallen.

Analyse: Ber. Procente: C 66.67, H 11.11.
Gef. » » 66.18, 66.16, » 11.45, 11.33.

Das Dibromid des Allylcarbinols ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 16 mm unter geringer Zersetzung zwischen 131—141° übergeht. D_0^0 der nicht destillirten Verbindung = 1.976.

Analyse: Ber. Procente: Br 68.97.
Gef. » » 68.58, 68.71.

Das Acetat siedet bei 125° (750); $D_0^0 = 0.934$.

Analyse: Ber. Procente: C 63.16, H 8.77.
Gef. » » 62.89, 62.75, 8.92, 8.97.

Sein Dibromid ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 23 mm ganz constant bei 143—144° siedet. $D_0^0 = 1.762$.

Analyse: Ber. Procente: Br 58.39.
Gef. » » 58.19, 58.32.

Bei der Oxydation mit Permanganat liefert der Alkohol das zugehörige Glycerin, welches als farbloser, sehr hygroskopischer Syrup in gewöhnlicher Weise extrahirt wurde. Es schmeckt süss, zugleich aber auch brennend, siedet bei 18 mm bei 190—191°.

Analyse: Ber. Procente: C 45.28, H 9.43.
Gef. » » 44.98, 44.82. » 9.45, 9.50.

Sein Triacetat siedet bei 17 mm bei 163—164°. $D_0^0 = 1.155$.

Analyse: Ber. Procente: C 51.72, H 6.90.
Gef. » » 51.69, 51.59, 6.93, 6.90.

Von sauren Producten liess sich nur Ameisensäure, welche in das Bleisalz übergeführt wurde, constatiren.

Analyse: Ber. Procente: Pb 69.69.
Gef. » » 69.64.

Da man vermuthen durfte, es könne das Glycerin bei geeigneten Oxydationsbedingungen das entsprechende Oxylacton geben, so wurden 9 g desselben mit soviel 4proc. Permanganatlösung, dass 5 Atome Sauerstoff zur Einwirkung gelangen konnten, behandelt. Die erhaltene eingedampfte Salzmasse wurde mit Alkohol extrahirt; die von diesem aufgenommene Salzmasse so lange mit Aether behandelt, bis die letzten Spuren des rückständigen Glycerins entfernt waren und alsdann in derselben Weise, wie Urban bei der Isolirung des Oxyvalerolactons verfuhr[1]), behandelt.

Die gewonnene, ölartige, in Wasser äusserst leicht, in Aether hingegen sehr schwer lösliche, syrupartige Flüssigkeit hatte sofort nach dem Extrahiren vollkommen neutrale Reaction, wurde aber selbst nach kurzem Verweilen im Exsiccator sauer. Da nun das Oxylacton deshalb als solches nicht analysirt wurden konnte, so wurde es mit einer titrirten Lösung von Baryumhydrat erwärmt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt und gewogen. Auf diese Weise liess sich berechnen, dass in dem entstandenen Baryumsalze 35.71 pCt. Baryum statt der für dioxybuttersaures Baryum berechneten 36.53 pCt. enthalten waren. Das Baryumsalz stellt, ebenso wie dioxyvaleriansaures Baryum einen dicken Syrup, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war, vor. Aus diesem Salze wurde vermittelst Calciumsulfat das Calciumsalz, welches die gleichen Eigenschaften hatte, dargestellt und letzteres durch Silbernitrat in das Silbersalz übergeführt. Dieses erwies sich aber noch viel unbeständiger als das entsprechende Salz der Dioxyvaleriansäure, und begann sofort nach dem Abscheiden sich zu schwärzen.

Aus den beschriebenen Oxydationsversuchen folgt erstens, dass der neue Alkohol wirklich Allylcarbinol ist und zweitens, dass sein Glycerin, abweichend von den vorherbeschriebenen, ein Oxylacton giebt. Dieses abweichende Verhalten lässt vermuthen, dass die Bildung des letzteren durch Oxydation derjenigen primären Alkoholgruppe des Glycerins, welche in den anderen Glycerinen fehlt, d. h. der alleinstehenden, erfolgt:

$$CH_2 : CH . CH_2 . CH_2(OH) \rightarrow CH_2(OH) . CH(OH) . CH_2 . CH_2(OH)$$
$$\rightarrow CH_2 . CH . (OH) . CH_2 . CO.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Ein Versuch, Allylcarbinol in die Vinylessigsäure durch Chromsäuregemisch überzuführen, lehrte, dass dieses Oxydationsmittel in der

[1]) Ann. d. Chem. 268, 34.

Hauptsache tief eingreifend wirkt und es wurden nur Spuren eines nach Acrolein riechenden Aldehyds und einer Säure, deren Natriumsalz verharzte, erhalten.

Die Oxydation des Dibromallylcarbinols wurde unter den von Tollens[1]) für Dibromallylalkohol angegebenen Bedingungen vermittelst Salpetersäure ausgeführt. Die dabei gewonnene brombaltige Säure wurde durch Waschen mit Wasser gereinigt und im Exsiccator bis zum constanten Gewicht aufbewahrt. Es restirte ein dicker, gelblicher Syrup, welcher nicht fest wurde und bei der Brombestimmung sich als ein Gemenge der Dibrombuttersäure mit dem entsprechenden Bromlacton erwies.

Analyse: Ber. für $C_4H_6Br_2O_2$ Procente: Br 65.04.
Gef. » » 63.65, 63.55.

Die Untersuchung dieser Säure, welche von Ginzberg auch durch Oxydation des Tetrabromdiallylcarbinols erhalten worden ist, und die Ueberführung derselben in Vinylessigsäure wird vorbehalten.

Aus dem Mitgetheilten ersieht man, dass die Aldehyde gegenüber dem Jodzinkallyl sich den Ketonen analog verhalten, während die Eigenschaft, sich mit den Zinkalkylen zu verbinden, nur den Aldehyden allein zukommt.

455. Alfred Einhorn und Richard Willstätter: Ueber das Methylbetaïn des Anhydroecgonins.

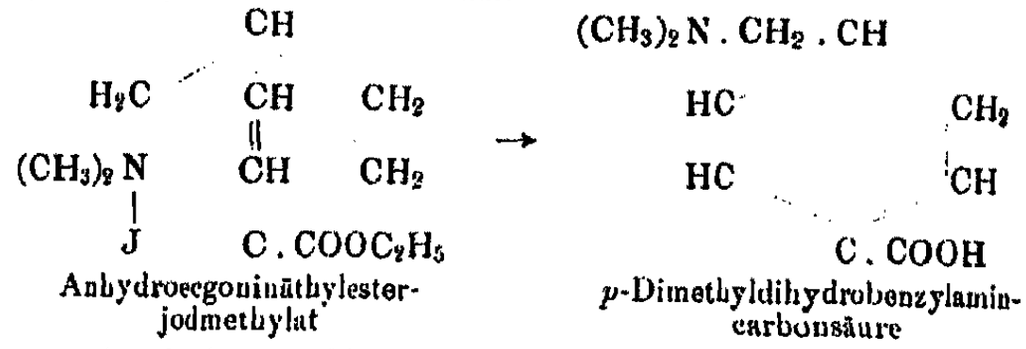
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 14. August.)

Bei der Ueberführung von Anhydroecgonin in *p*-Methylendihydrobenzoësäure und weiterhin in *p*-Toluylsäure war es Einhorn und Tahara[2]) gelungen, ein stickstoffhaltiges Zwischenproduct zu isoliren, für welches sie die empirische Formel $C_{10}H_{15}NO_2$ feststellten. Für diese Verbindung, die durch Behandeln von Anhydroecgoninäthylesterjodmethylat mit feuchtem Silberoxyd erhalten wurde und — wie die Zusammensetzung lehrt — aus dem intermediär gebildeten, offenbar unbeständigen Anhydroecgoninäthylestermethylammoniumhydroxyd durch Abspaltung von Aethyl und Hydroxyl entsteht, stellten

[1]) Ann. d. Chem. 167, 226 und 241.
[2]) Diese Berichte 26, 324.

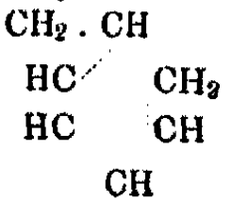
Einhorn und Tahara folgende Constitutionsformel einer *p*-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure auf:



Anhydroecgoninäthylesterjodmethylat

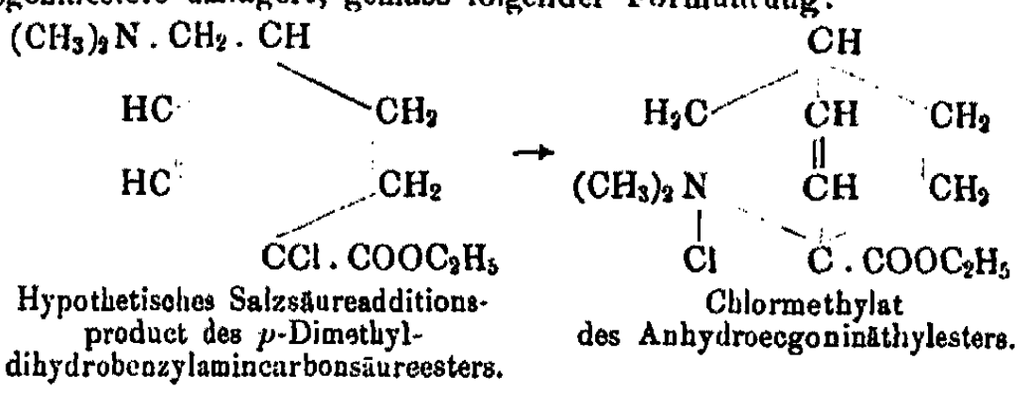
p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure

entsprechend dem *α*-Methyltropidin, welches Merling [1]) bei dem analogen Abbau des Tropidins durch Kochen von Tropidinmethylammoniumoxydhydrat mit Wasser dargestellt und für welches er in seiner wichtigen Untersuchung »Ueber Tropin« die Constitution eines



Dimethyldihydrobenzylamins, , begründet hat.

Die vermeintliche *p*-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure liess sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ihre alkoholische Lösung in das Chlormethylat des Anhydroecgoninesters überführen. Einhorn und Tahara nahmen an, dass mit der gleichen Leichtigkeit, mit welcher der Piperidinkern des Anhydroecgoninesterjodmethylats sich öffnen lasse, das entstandene Spaltungsproduct wieder zur Piperidinverbindung geschlossen werden könne. Zur Erklärung dieses Vorgangs wurde vorausgesetzt, dass sich beim Esterificiren in ähnlicher Weise, wie Merling [2]) es beim *α*-Methyltropidin thatsächlich beobachtet hat, an den *p*-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäureester ein Molekül Chlorwasserstoff anlagere und dass sich dieses hypothetische Additionsproduct intramolecular in das Chlormethylat des Anhydroecgoninesters umlagere, gemäss folgender Formulirung:



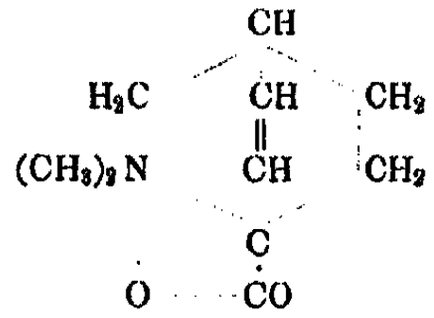
Hypothetisches Salzsäureadditionsproduct des *p*-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäureesters.

Chlormethylat des Anhydroecgoninäthylesters.

Wir haben neuerdings das Product der Einwirkung von Silberoxyd auf das Anhydroecgoninesterjodmethylat eingehender untersucht und gefunden, dass demselben nicht die Constitution einer *p*-Dimethyl-

[1]) Diese Berichte 24, 3108. [2]) Diese Berichte 24, 3119.

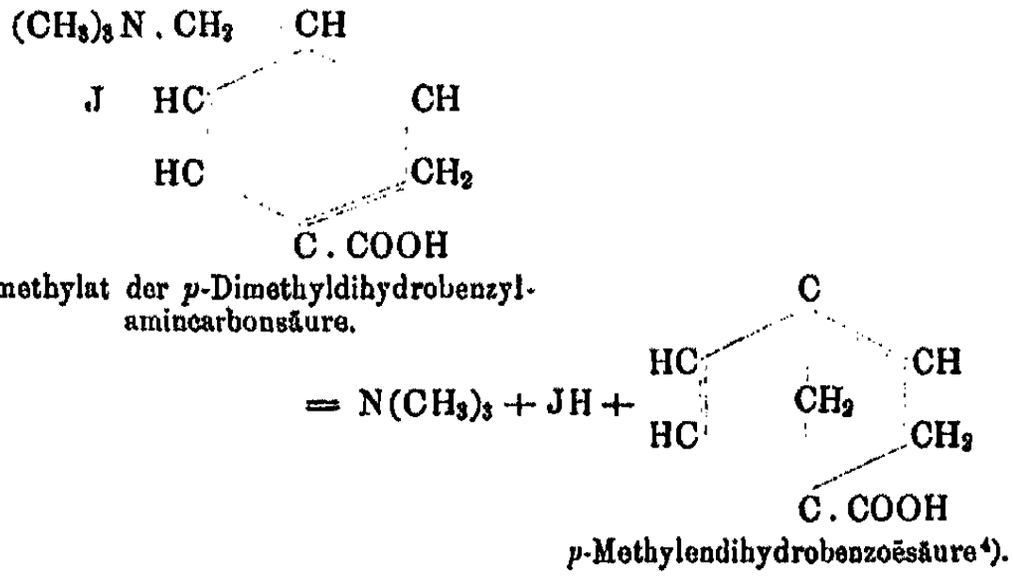
dihydrobenzylamincarbonsäure zukommt, sondern dass dasselbe den unveränderten Tetrahydropyridinring des Anhydroecgonins enthält. Durch die im Folgenden zu besprechenden Reactionen glauben wir zu beweisen, dass diese Verbindung $C_{10}H_{15}NO_2$ das Methylbetaïn des Anhydroecgonins darstellt und wir vermögen auf Grund dieser Annahme das gesammte Verhalten der Verbindung weit einfacher und befriedigender zu erklären, als dies die frühere Formulirung zuliess.



Anhydroecgoninmethylbetaïn.

In allen seinen Eigenschaften zeigt das Anhydroecgoninmethylbetaïn grosse Aehnlichkeit mit den von Claus[1]), Hantzsch[2]) und Roser[3]) in der Pyridin- und Chinolinreihe untersuchten Säurebetaïnen. Insbesondere die neutrale Reaction, Leichtlöslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Aether, der hohe Schmelzpunkt und die Nichtflüchtigkeit sind specifisch betaïnartige Eigenschaften.

Am fruchtbarsten für die Untersuchung der Constitution des Anhydroecgoninmethylbetaïns war das Studium der Jodalkyladditionsproducte. Das schon von Einhorn und Tahara dargestellte Jodmethylat liefert beim Kochen mit Natronlauge *p*-Methylendihydrobenzoësäure; hierbei müsste es nach der früheren Auffassung als Jodmethylat der *p*-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure Trimethylamin abspalten, gemäss folgender Gleichung:

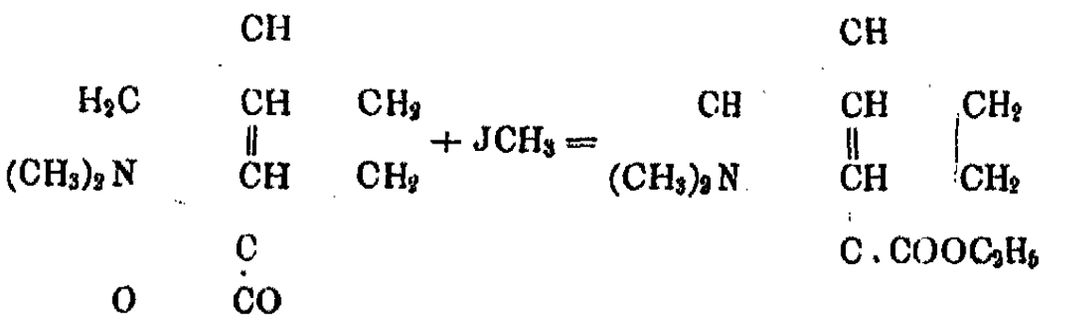


Jodmethylat der *p*-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure.

p-Methylendihydrobenzoësäure[4]).

[1]) Diese Berichte 18, 362 und 1305. [2]) Diese Berichte 19, 31.
[3]) Ann. d. Chem. 234, 116.
[4]) Einhorn und Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 96 ff.

Es hat sich indessen gezeigt, dass beim Kochen des Jodmethylats mit Alkali nicht Trimethylamin, sondern Dimethylamin abgespalten wird. Hieraus folgt, dass in dem Jodmethylat nur zwei Methylgruppen an das Stickstoffatom gebunden sind, ebenso wie in der Jodmethyl addirenden Verbindung $C_{10}H_{15}NO_3$ selbst, welche gleichfalls beim Kochen mit Natronlauge Dimethylamin abspaltet. Bei der Anlagerung von Jodmethyl an den Körper $C_{10}H_{15}NO_3$ kann folglich kein Methyl an den Stickstoff getreten sein und das Stickstoffatom in dieser Verbindung ist mithin nicht drei-, sondern fünfwerthig. Diesem Verhalten trägt die Formel des Anhydroecgoninmethylbetaïns Rechnung; bei der Anlagerung von Jodalkyl wird der Anhydridring gesprengt, das Jod tritt an den Stickstoff, dass Alkyl an die Gruppe COO, gemäss folgendem Schema:



Anhydroecgoninmethylbetaïn. Anhydroecgoninmethylesterjodmethylat.

Ist diese Anschauung richtig, so müssen die Producte der Einwirkung von Jodalkylen auf das Anhydroecgoninmethylbetaïn Jodmethylate von Anhydroecgoninestern sein. In der That hat sich das bereits von Einhorn und Tahara erhaltene Jodmethylat als vollkommen identisch erwiesen[1]) mit dem Anhydroecgoninesterjodmethylat, welches Einhorn[2]) schon vor längerer Zeit direct aus dem Anhydroecgoninmethylester dargestellt hat.

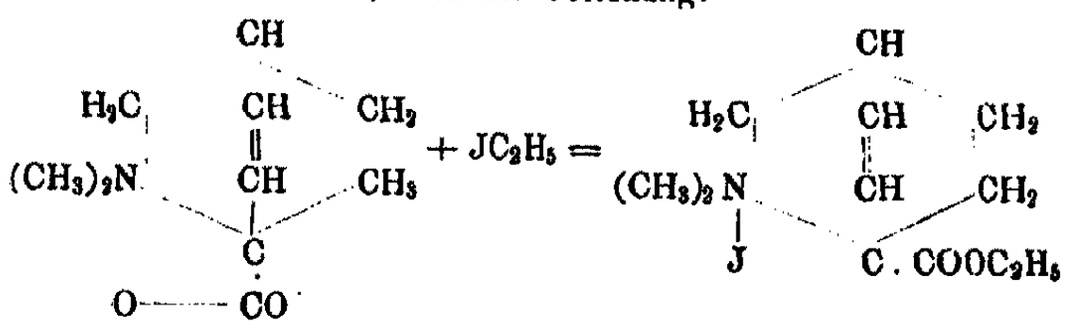
Weitere unzweideutige Bestätigungen für die neue Auffassung wurden darin gefunden, dass dieses Jodmethylat beim Behandeln mit Silberoxyd das Anhydroecgoninmethylbetaïn regenerirt, während das Jodmethylat der *p*-Dimethyldihydrobenzylaminsäure eine neue quaternäre Ammoniumbase ($C_{11}H_{19}NO_3$) hätte liefern müssen, und ferner darin, dass das Jodmethylat bei langem Kochen mit Aethylalkohol in Folge einer Massenwirkung in das wohlbekannte[3]) Anhydroecgoninäthylesterjodmethylat übergeht. Letzteres lieferte bei Behandlung mit feuchtem Chlorsilber das durch sein Goldsalz charakterisirte Anhydroecgoninäthylesterchlormethylat, welches Einhorn und Tahara[4]) durch Behandeln des Anhydroecgoninmethylbetaïns mit alkoholischer

[1]) Diese Berichte 21, 3042.
[2]) Siehe hierüber im experimentellen Theil.
[3]) Einhorn und Tahara, diese Berichte 26, 327.
[4]) Diese Berichte 26, 329.

Salzsäure infolge eines vermeintlichen Ringschlusses erhalten hatten; bei den eben angeführten Reactionen ist indessen die Ringschliessung ausgeschlossen.

Die Umwandlung des Methylesterjodmethylats von Anhydroecgonin in das Aethylesterjodmethylat schliesst sich den Massenwirkungen an, welche wir vor Kurzem auf dem Cocaïngebiet beobachtet haben[1]). Einige ähnliche neue Beobachtungen sollen im Folgenden Erwähnung finden.

Weit complicirter als die Einwirkung von Jodmethyl auf das Anhydroecgoninmethylbetaïn verläuft die Reaction mit Jodäthyl[2]). Beim Erwärmen des Betaïns mit Jodäthyl im Einschlussrohr wurde in der Hauptmenge das Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters gebildet, wie auf Grund der hier aufgestellten Constitutionsformel des Betaïns zu erwarten ist, nach der Gleichung:



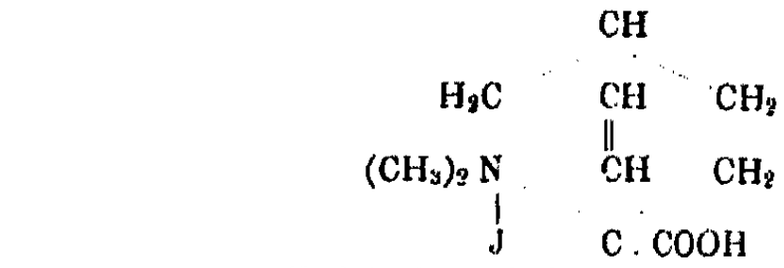
Daneben entstand in geringer Menge das jodwasserstoffsaure Salz des Betaïns, welches ausschliesslich erhalten wurde, wenn bei der Einwirkung von Jodäthyl absoluter Aethylalkohol als Lösungsmittel diente. Während in letzterem Falle zur Erklärung der Reaction angenommen werden mag, dass das Jodäthyl mit Aethylalkohol unter Bildung von Aethyläther und Jodwasserstoff reagirte und letzterer auf das Betaïn einwirkte, mag beim Arbeiten im Einschlussrohr ohne Lösungsmittel die unvermeidliche Verunreinigung durch freies Jod die Entstehung einer geringen Menge von jodwasserstoffsaurem Salze zur Folge gehabt haben. Wurde die Behandlung mit Jodäthyl in methylalkoholischer Lösung ausgeführt, so bestand das Reactionsproduct aus dem Jodmethylat des Anhydroecgoninmethylesters, welches aus dem primär gebildeten Aethylesterjodmethylat durch die Einwirkung des in überwiegender Menge vorhandenen Methylalkohols gebildet worden sein muss.

Die halogenwasserstoffsauren Salze des Anhydroecgoninmethylbetaïns sind nichts anderes als Halogenmethyladditionsproducte des

[1]) Einhorn und Willstätter, diese Berichte **27**, 1524 (vergl. auch Einhorn und Konek de Norwall, diese Berichte **26**, 969.

[2]) Bezüglich des Constitutionsnachweises der verschiedenen aus dem Betaïn erhaltenen Reactionsproducte verweisen wir auf den experimentellen Theil.

Anhydroecgonins, das eben erwähnte jodwasserstoffsaure Salz ist das Anhydroecgoninjodmethylat,

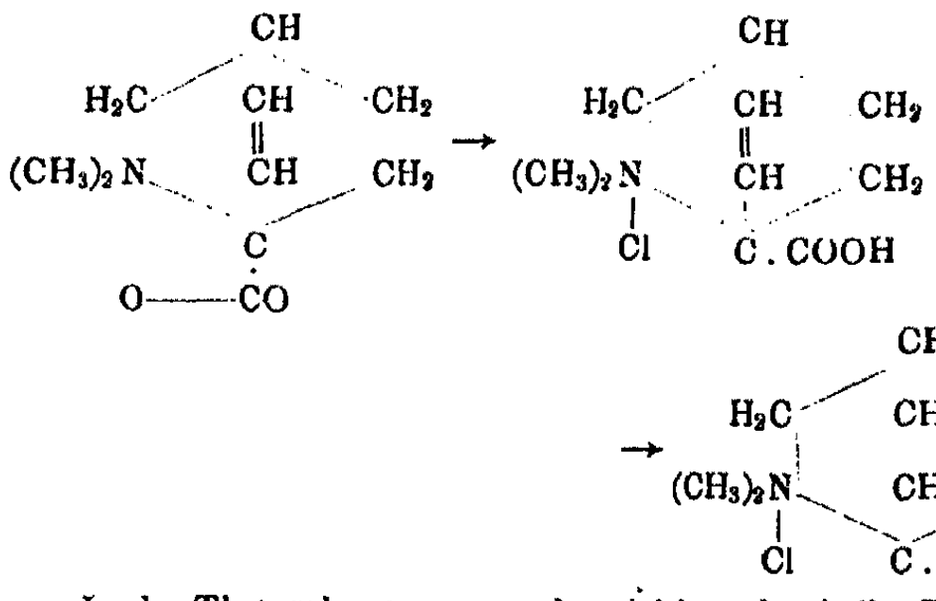


JH-Salz des Anhydroecgoninmethylbetaïns.

das aus dem Betaïn zu erhaltende Golddoppelsalz ist das des Anhydroecgoninchlormethylats.

Das jodwasserstoffsaure Salz ebenso wie das Betaïn selbst hat Einhorn[1]) schon vor längerer Zeit aus dem Jodmethylat des Cocaïns durch Erhitzen mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig im Einschlussrohr dargestellt und die jodhaltige Verbindung schon damals auf Grund der Analyse als Anhydroecgoninjodmethylat angesprochen; diese Ansicht hat sich im Gegensatz zu der später[2]) geänderten Auffassung bestätigt.

Eine sehr einfache Erklärung vermögen wir für die Reaction des Betaïns mit alkoholischer Salzsäure zu geben, welche früher (vergl. die Einleitung) als ein äusserst complicirter Vorgang erschien. Chlorwasserstoff und Aethylalkohol wirken hier ähnlich wie die Jodalkyle; entweder addirt sich direct Chloräthyl oder es entsteht zunächst das Salzsäuresalz, d. i. Anhydroecgoninchlormethylat und dieses wird esterificirt, so dass man das Chlormethylat des Anhydroecgoninäthylesters erhält.



In der That gelangt man zu der gleichen, durch ihr Golddoppelsalz charakterisirten Verbindung auch

[1]) Diese Berichte 21, 3042. [2]) Diese Berichte 26, 328, Fussnote 1.

1) durch Behandeln des mit Jodäthyl aus dem Betaïn beim Erhitzen im Rohr entstehenden Additionsproductes mit Chlorsilber,

2) durch Esterificirung des Anhydroecgoninmethylbetaïns mit Schwefelsäure und Aethylalkohol und Versetzen des isolirten Reactionsproductes mit Salzsäure.

Die beiden letzterwähnten Reactionen würden sich, so einfach sie jetzt erscheinen, auf Grund der früheren Ansicht über die Constitution der aus dem Anhydroecgoninesterjodmethylat bei der Einwirkung von Silberoxyd entstehenden Verbindung nicht erklären lassen.

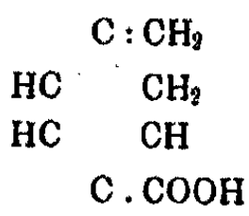
Bei der Esterificirung des Anhydroecgoninmethylbetaïns mit Alkohol und Schwefelsäure gelangt man interessanter Weise zu ganz verschiedenartigen Verbindungen bei geänderten Verhältnissen der Isolirung; die Reinigung und Untersuchung der Reactionsproducte bot hier so grosse Schwierigkeiten, dass wir uns in Anbetracht der Kostbarkeit unseres Materials mit der Feststellung einiger wesentlichen Beobachtungen begnügen mussten. Aus dem Methylbetaïn des Anhydroecgonins wird bei der Einwirkung von Aethylschwefelsäure ein Salz der Methylammoniumbase des Anhydroecgoninäthylesters entstehen und bei der Isolirung aus der mit Kaliumcarbonat gesättigten Lösung intermediär die freie Ammoniumbase gebildet werden. Dieselbe ist offenbar nicht existenzfähig und liess sich nicht isoliren; wir erhielten vielmehr zwei stickstoffhaltige Verbindungen, eine ätherlösliche Base, deren Untersuchung wir noch nicht abgeschlossen haben, und eine neutral reagirende, ätherunlösliche Verbindung. Letztere, ein wasserlösliches, nicht krystallisirendes Oel, gab beim Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Goldchlorid das Golddoppelsalz des Anhydroecgoninäthylesterchlormethylats, welches analysirt wurde. Beim Aufnehmen in einer Lösung von Jodwasserstoff in Aethylalkohol und Ausfällen mit Aether lieferte die neutrale stickstoffhaltige Verbindung das Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters. Da durch diese Reaction bewiesen wird, dass jene stickstoffhaltige Verbindung ein Anhydroecgoninderivat, welches die Carboxäthylgruppe und zwei Methyle an den Stickstoff gebunden enthält, so muss dieselbe durch Abspaltung von Wasser[1]) aus dem Anhydroecgoninmethylammoniumhydroxyd hervorgegangen sein; in welcher Weise diese Wasserabspaltung stattgefunden hat, war noch nicht sicher zu entscheiden[2]).

[1]) Die gleiche, intermediär gebildete Verbindung spaltet unter anderen Verhältnissen, nämlich bei der Darstellung von Anhydroecgoninmethylbetaïn, nicht Wasser, sondern Aethylalkohol ab.

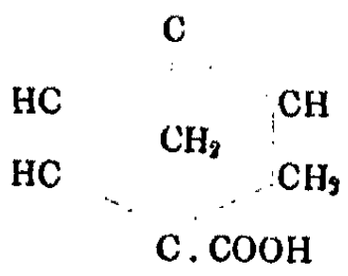
[2]) Für die Constitution dieser neutralen, stickstoffhaltigen Verbindung dürften nur zwei Constitutionsannahmen in Betracht zu ziehen sein; entweder

Neben den erwähnten zwei stickstoffhaltigen Reactionsproducten wurde infolge einer Zersetzung eines Theiles derselben der Ester einer stickstofffreien, ungesättigten Carbonsäure erhalten und zwar bei mangelnden Vorsichtsmaassregeln gelegentlich der Isolirung in beträchtlicher, mitunter vorherrschender Menge. Derselbe erwies sich als *p*-Methylendihydrobenzoësäureäthylester, das Studium seiner Verseifung verhalf uns zur Auffindung einer neuen (dritten) *p*-Methylendihydrobenzoësäure, über welche wir demnächst berichten werden.

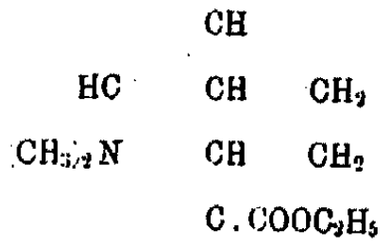
Zur Zeit, als Einhorn und Tahara für das Anhydroecgoninmethylbetaïn die Formel einer *p*-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure aufstellten, galt für die *p*-Methylendihydrobenzoësäure, die aus dem Betaïn beim Kochen mit Alkalien entsteht, noch die ursprüngliche Constitutionsannahme[1]), welche das Vorhandensein einer freien Methylengruppe voraussetzt und durch folgendes Symbol ausgedrückt wird:



Inzwischen hat uns das Studium der Reduction dieser ungesättigten Säure zu einer veränderten Auffassung über ihre Constitution geführt, welche wir vor Kurzem entwickelt haben[2]). Mit der neueren Constitutionsformel



spaltet ein Molekül des Ammoniumhydroxyds ein Molekül Wasser ab unter Bildung einer Verbindung von folgender Constitution:



welche eine vom Stickstoffatom ausgehende Doppelbindung enthält und durch Additionsreactionen Salze bildet, oder zwei Moleküle einer quaternären Base spalten ein Molekül Wasser ab unter Bildung einer anhydridartigen Verbindung.

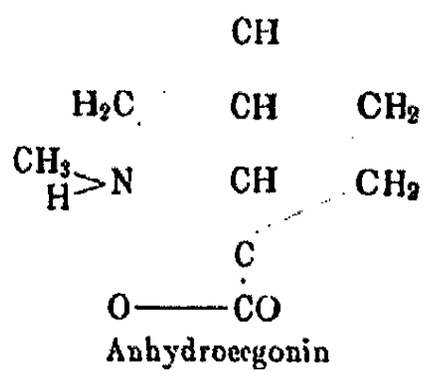
[1]) Diese Berichte 26, 325.

[2]) Einhorn und Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 96.

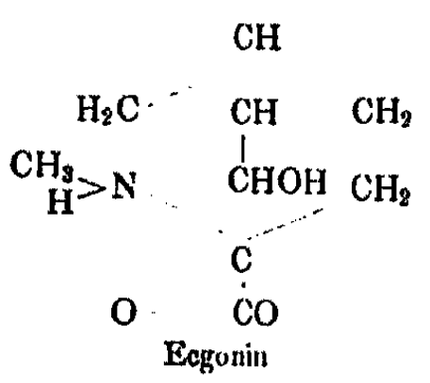
der *p*-Methylendihydrobenzoësäure dürfte die Formulirung des Anhydroecgoninmethylbetaïns leichter in Einklang zu bringen sein als mit der Einhorn-Tahara'schen Formel der *p*-Dimethydihydrobenzylamincarbonsäure. Denn es erscheint plausibler, dass der Tetrahydropyridinring sich öffnet unter Ausschaltung des Stickstoffes in Form von Dimethylamin und sich zum Kohlenstofffünfring wieder schliesst, als dass die aliphatische Seitenkette einer Dihydrobenzoësäure nach Abspaltung des Amins unter Verschiebung der Doppelbindungen mit dem δ-ständigen Kohlenstoffatom sich verkuppeln sollte.

Auch dem von Merling[1]) erforschten Abbau des Tropidins entspricht unsere nunmehrige Kenntniss vom Abbau des Anhydroecgonins besser. Ebenso wenig wie beim Tropidinmethylammoniumjodid durch Einwirkung von Silberoxyd der Piperidinring geöffnet wird, findet bei der gleichen Behandlung von Anhydroecgoninestermethylammoniumjodid eine Ringsprengung statt; wie im ersteren Fall die dem Ammoniumjodid entsprechende Ammoniumbase entsteht, so auch beim Anhydroecgonin, wo indessen die Anwesenheit der Carboxylgruppe die Anhydridisirung (Betaïnbildung) bewirkt.

Bei der Untersuchung des Anhydroecgoninmethylbetaïns fiel uns auf, dass dasselbe in seinen Eigenschaften und in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigt mit dem Ecgonin und Anhydroecgonin, welche ebenfalls neutral reagirende, in Wasser sehr leicht lösliche, in Aether unlösliche, nicht flüchtige, hoch schmelzende Verbindungen sind. Diese Aehnlichkeit hat uns zu der Vermuthung geführt, dass das Ecgonin (ebenso Nor-Ecgonin, Benzoylecgonin u. a.) und Anhydroecgonin ebenfalls innere Salze sein möchten. Die Annahme der betaïnartigen Constitution von Anhydroecgonin und Ecgonin wäre durch folgende Formeln auszudrücken:



Anhydroecgonin

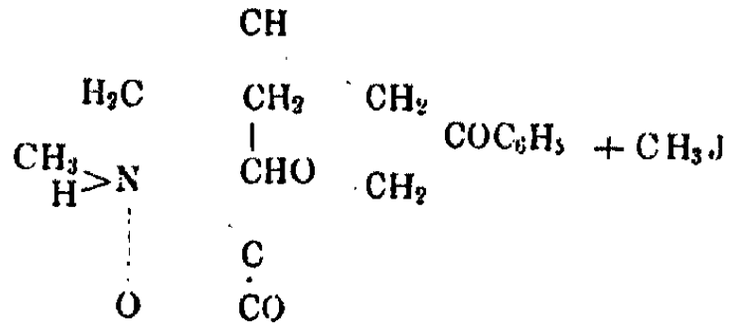


Ecgonin

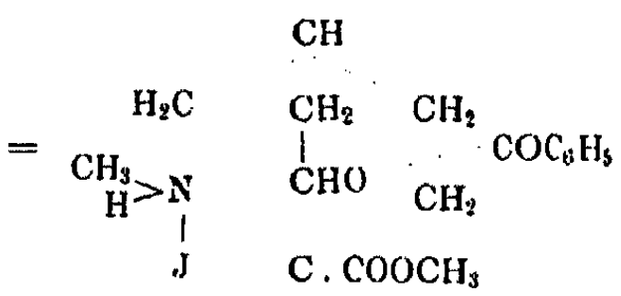
Das Verhalten der Spaltungsproducte des Cocaïns lässt sich unserer Ansicht nach mit Hülfe dieser modificirten Formeln mindestens ebenso gut wie mit Hülfe der bisher üblichen erklären; insbesondere

[1]) Diese Berichte 24, 3108.

wird die Reaction mit Jodalkylen, so weit sie untersucht ist, besser verständlich; z. B. die reichliche Bildung von jodwasserstoffsaurem Cocaïn beim Behandeln von Benzoylecgonin mit Jodmethyl erscheint bisher recht auffällig (man sollte die Entstehung von Benzoylecgonin-jodmethylat erwarten), sie würde sich aber ganz analog der Einwirkung von Jodalkylen auf das Anhydroecgoninmethylbetaïn erklären lassen, nämlich gemäss folgender Gleichung:



Benzoylecgonin



Jodwasserstoffsaures Cocaïn.

Experimenteller Teil.

Methylbetaïn des Anhydroecgonins.

Bezüglich der Darstellung und der Eigenschaften dieser schon von Einhorn und Tahara[1]) beschriebenen Verbindung haben wir Einiges nachzutragen.

Das Anhydroecgoninmethylbetaïn lässt sich aus dem Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters ebenso gut wie mit feuchtem Silberoxyd auch mit geschlämmtem gelben Quecksilberoxyd schon in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen darstellen, weniger rein durch fünf Minuten langes Erwärmen mit Bleiglätte oder durch mehrere Tage andauerndes Stehen mit aufgeschlämmter Bleiglätte. Die Beendigung der Reaction wird dadurch erkannt, dass eine von dem aus Metalloxyd und Jodid bestehenden Niederschlag abfiltrirte Probe der

[1]) Diese Berichte 26, 327.

wässrigen Lösung mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr giebt[1]). Zur Identificirung des mit Quecksilber- bezw. Bleioxyd dargestellten Productes haben wir es in das Goldsalz übergeführt, welches den l. c. angegebenen Schmelzpunkt 217° zeigte.

Das aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Betaïn ist krystallwasserhaltig[2]); beim Erwärmen auf dem Wasserbade erweicht es und schmilzt in seinem Krystallwasser, welches bei ca. 100° allmählich entweicht; sowohl im krystallwasserhaltigen wie wasserfreien Zustand ist es ausserordentlich hygroskopisch.

Krystallwasserfrei schmilzt das Betaïn bei 169° unter Zersetzung.

Die wässrige Lösung des Anhydroecgoninmethylbetaïns reagirt völlig neutral und besitzt bitteren Geschmack, mit Eisenchlorid giebt sie Gelbfärbung.

Alle Versuche, Salze mit Basen darzustellen, schlugen fehl.

In Wasser ist das Methylbetaïn des Anhydroecgonins spielend leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer, in Aether unlöslich, auch in Benzol, Ligroïn, Chloroform so gut wie unlöslich.

Addition von Jodmethyl.

Einhorn und Tahara haben das Jodmethylat dargestellt und angegeben, dass dasselbe in schwach gelb gefärbten, langen Prismen vom Schmp. 188° krystallisirt. Wir haben das Jodmethylat völlig rein und farblos, prachtvoll krystallisirend, erhalten und den Schmelzpunkt des aus Sprit, besser aus Methylalkohol wiederholt umkrystallisirten Körpers constant bei 195—196° oder bei 196° gefunden; es ist identisch mit dem von Einhorn[3]) durch Kochen von Cocaïnjodmethylat mit Wasser dargestellten Jodmethylat des Anhydroecgoninmethylesters vom Schmp. 195—196°.

Um die Identität unseres Jodmethylats mit dem von Einhorn und Tahara beschriebenen ausser Zweifel zu setzen, haben wir dasselbe analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{18}NO_2J$.

Procente: J 39.32.

Gef. » » 39.06.

[1]) Wird der zur Darstellung verwendete Anhydroecgoninester nicht aufs Sorgfältigste getrocknet und von kohlensaurem Kali befreit, so reagirt die Lösung des Jodmethylats alkalisch, infolge von Dimethylaminabspaltung, und die daraus dargestellte Betaïnlösung fällt eine geringe Menge Silberoxyd und reagirt ebenfalls alkalisch.

[2]) Die Bestimmung des Krystallwassergehaltes haben wir nicht ausgeführt, weil das Betaïn stark Feuchtigkeit anzieht.

[3]) Diese Berichte 21, 3042.

Das Jodmethylat bildet beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd wieder das Betaïn zurück, das durch sein bei 217° schmelzendes Goldsalz identificirt wurde. Durch 5—6 stündiges Kochen des Anhydroecgoninmethylesterjodmethylats mit absolutem Aethylalkohol liess sich dasselbe vollständig in das Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters überführen, welches sich beim Aufbewahren der eingeengten, alkoholischen Lösung über Schwefelsäure in farblosen Krystallen vom Schmp. 177° ausschied; die Analyse liess die Aenderung der Zusammensetzung erkennen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}NO_2J$.

Procente: J 37.68.
Gef. » » 37.82.

Durch diese Beobachtung erklärt sich die zu niedrige Schmelzpunktsangabe für das Jodmethylat von Einhorn und Tahara; wahrscheinlich war beim Umkrystallisiren aus Aethylalkohol einige Zeit gekocht und ein, wenn auch geringer, Theil des Materials in das Aethylesterjodmethylat übergeführt worden.

Spaltung des Jodmethylats durch Alkali.

Für die Frage der Constitution des Anhydroecgoninmethylbetaïns war es, wie wir in der Einleitung erörtert haben, von entscheidender Bedeutung, festzustellen, ob Dimethylamin oder (wie die Einhorn-Tahara'sche Formulirung forderte) Trimethylamin aus dem Jodmethylat des Anhydroecgoniumethylbetaïns durch Alkalien abgespalten wird.

5 g Jodmethylat wurden in Wasser gelöst und verdünnte Natronlauge zugefügt, die Flüssigkeit alsdann zum Sieden erhitzt und das überdestillirende Wasser kontinuirlich durch zutropfendes ersetzt. Dabei gingen reichliche Mengen einer Base über, die in salzsäurehaltigem Wasser aufgefangen wurde, und beim Eindunsten eine ausserordentlich hygroskopische Krystallmasse hinterliess. Die Lösung derselben in wenig Wasser schied beim Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz momentan in prachtvollen, orangerothen Nadeln aus, welche aus verdünntem Sprit umkrystallisirt wurden; die so erhaltenen schönen, langen Prismen von orangerother Farbe zeigten zahlreiche, Zwillingsbildungen, waren nicht zerfliesslich (während das Trimethylaminsalz der Platinchlorwasserstoffsäure regulär krystallisirt und sehr hygroskopisch ist) und schmolzen bei 205° unter Zersetzung. Die Analyse entschied, dass das Platindoppelsalz des Dimethylamins vorlag.

Analyse: Ber.[1]) für $PtCl_6(NH_2(CH_3)_2)_2$.

Procente: Pt 39.00.
Gef. » » 38.99.

[1]) Berichtigung zu Einhorn und Tahara, diese Berichte 26, 330 Zeile 3: Pt 39.00 statt 38.08.

Einwirkung von Jodäthyl auf das Anhydroecgoninmethylbetaïn.

Die Lösung des Betaïns in absolutem Aethylalkohol wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl versetzt und einige Stunden lang unter Rückfluss gekocht; das beim Erkalten der concentrirten Lösung auskrystallisirte Reactionsproduct war in Wasser sehr leicht, in Alkohol in der Kälte sehr schwer, in der Wärme etwas leichter löslich, in Aether äusserst schwer löslich; nach dreimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Sprit besass es den Schmp. 207—208° (unter Zersetzung schmelzend im Gegensatz zu den Jodmethylaten des Anhydroecgoninäthyl- und methylesters), also den nämlichen Schmelzpunkt wie das jodwasserstoffsaure Salz des Betaïns d. i. des Anhydroecgoninjodmethylat[1]). Die Identität mit letzterem war leicht nachzuweisen. Die Lösung des bei 207—208° schmelzenden Reactionsproductes wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber digerirt, abfiltrirt und mit Goldchlorid versetzt; es schied sich das Golddoppelsalz des Anhydroecgoninchlormethylates (Schmp. 217°) aus, wodurch bewiesen ist, dass in der jodhaltigen Verbindung zwei an das Stickstoffatom gebundene Methylgruppen und die freie, nicht esterificirte Carboxylgruppe enthalten sind. Folglich muss durch Behandeln des Anhydroecgoninmethylbetaïns mit Jodäthyl in äthylalkoholischer Lösung das Anhydroecgoninjodmethylat entstanden sein, was schliesslich noch durch die Analyse bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}NO_2J$.

Procente: J 41.10.

Gef » » 40.63.

Anders verlief die Einwirkung von Jodäthyl beim zweistündigen Erhitzen auf 100° im Einschlussrohr ohne Lösungsmittel. Das Reactionsproduct wurde in wenig Sprit gelöst und die Lösung mit Aether bis zum Beginn einer Trübung versetzt. Beim Stehen bildete sich dann eine aus feinen, weissen Blättchen bestehende prachtvolle Krystallisation. Beim Umkrystallisiren der abgesaugten Ausscheidung zeigte es sich, dass ein kleiner Theil in heissem Alkohol schwer, der grösste Theil leicht löslich war. Die beiden verschieden löslichen Fractionen wurden getrennt aus verdünntem Sprit umkrystallisirt.

Der schwerer lösliche, in geringer Menge gebildete Körper hatte den Schmp. 206—208° (unt. Zers.) und erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Anhydroecgoninjodmethylat. Seine Entstehung ist vielleicht so zu deuten, dass das durch Zersetzung von Jodäthyl beim Zuschmelzen des Rohres gebildete Jod auf Jodäthyl unter Freiwerden von Jodwasserstoff einwirkte und letzterer mit dem Betaïn reagirte.

[1]) Diese Berichte 26, 328, Fussnote 1.

Die Hauptmenge des Reactionsproductes zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Sprit den Schmp. 175—177° und stimmte in allen Eigenschaften überein mit dem Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters, dessen Entstehung aus dem Betaïn bei der Einwirkung von Jodäthyl zu erwarten war. Zur sicheren Bestätigung wurde das Jodmethylat mit gefälltem Chlorsilber behandelt und dann in das Golddoppelsalz übergeführt, welches bei 165—167° schmolz und sich als identisch mit dem Goldsalz des Anhydroecgoninäthylesterchlormethylats[1]) erwies.

Beim mehrstündigen Kochen des Anhydroecgoninmethylbetaïns mit Jodäthyl in methylalkoholischer Lösung entstand das bei 196° schmelzende Jodmethylat des Anhydroecgoninmethylesters infolge einer ähnlichen Massenwirkung, wie die oben erwähnte Ueberführung eben dieses Jodmethylats in dasjenige des Anhydroecgoninäthylesters.

Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf das Anhydroecgoninmethylbetaïn.

Zur Gewinnung einer möglichst guten Ausbeute an stickstoffhaltigen Reactionsproducten verfährt man in folgender Weise:

10 g Anhydroecgoninmethylbetaïn werden mit 250 g absolutem Aethylalkohol und 50 g reiner Schwefelsäure 3 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, dann wird der Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet. Der hinterbleibende Syrup wird unter Kühlung in Wasser eingetragen, die saure Lösung mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht, von dem ausgeschiedenen Kaliumsulfat abgesaugt und dann unter sorgfältiger Kühlung mit Eis und Kochsalz völlig mit festem Kaliumcarbonat gesättigt. Aus der stark alkalischen Flüssigkeit scheidet sich, ohne dass Dimethylamingeruch bemerkbar wird, ein braunes Oel ab, welches schon bei der Extraction in zwei Theile getrennt werden kann. Durch wiederholtes Extrahiren mit Aether erhält man eine syrupöse Base, welche ein unscharf zwischen 65—70° schmelzendes Goldsalz liefert; die Untersuchung derselben ist noch nicht abgeschlossen. Der in Aether unlösliche Theil des stickstoffhaltigen Reactionsproductes wird durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt. Als wir bei einem Versuche die Chloroformlösung zum Trocknen mit kohlensaurem Kali 12 Stunden stehen liessen, wurde ein beträchtlicher Theil der stickstoffhaltigen Verbindung unter Abspaltung von Dimethylamin und Bildung von Methylendihydrobenzoësäureester zersetzt, auch das Abdampfen des Chloroforms auf dem Wasserbad muss aus gleichem Grund vermieden werden. Beim Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum blieb das gewünschte Reac-

[1]) Einhorn und Tahara, diese Berichte 26, 327.

tionsproduct zurück, trotz aller Vorsicht nicht immer gleich rein. Bei zwei Versuchen erhielten wir es als farbloses, mit völlig neutraler Reaction in Wasser spielend leicht lösliches, Feuchtigkeit anziehendes Oel und mit diesem anscheinend reinen Material haben wir einige Versuche ausgeführt, welche über die Constitution der merkwürdigen Verbindung einige Anhaltspunkte bieten.

Die salzsaure Lösung der stickstoffhaltigen Verbindung wurde mit Goldchlorid versetzt: das ausgeschiedene Goldsalz krystallisirte aus heissem Wasser in feinen, schwefelgelben Krystallblättchen vom Schmp. 167° und erwies sich als identisch mit dem Golddoppelsalz des Anhydroecgoninäthylesterchlormethylats, was durch die Analyse bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}NO_2Cl_4Au$.

Procente: Au 35.75.

Gef. » » 35.88.

Eine Probe der neutral reagirenden stickstoffhaltigen Verbindung wurde mit Wasser im Einschlussrohr 2 Stunden lang auf 125° erhitzt, wobei dieselbe unverändert blieb, wie die neutrale Reaction und die Darstellung des Goldsalzes lehrte. Hingegen wurde bei wiederholtem Eindampfen mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade die mit dem Carboxyl verbundene Aethylgruppe abgespalten, denn an Stelle des bei 167° schmelzenden Goldsalzes erhielten wir nach dieser Behandlung das bei 215—217° schmelzende, in langen orangegelben Nadeln krystallisirende Golddoppelsalz des Anhydroecgoninchlormethylats.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der neutral reagirenden stickstoffhaltigen Verbindung gegen Jodwasserstoff: die Lösung derselben in wenig absolutem Alkohol wurde mit einer frisch bereiteten Lösung von Jodwasserstoff in absolutem Alkohol und dann sofort mit Aether versetzt: alsbald schied sich in prachtvollen, farblosen, glänzenden Krystallblättern vom Schmp. 175—177° das uns wohlbekannte Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters aus.

Diese Reactionen lehrten, dass das bei der Esterification des Betaïns mit Alkohol und Schwefelsäure entstehende, neutral reagirende Product zwei an das Stickstoffatom gebundene Methyle sowie die Carboxäthylgruppe enthält und dass in demselben das Ringsystem des Anhydroecgonins noch besteht.

Entstehung von *p*-Methylendihydrobenzoësäureäthylester ($C_7H_7 . COOC_2H_5$).

Wird bei der Isolirung des durch Kochen des Betaïns mit absolutem Aethylalkohol und Schwefelsäure gebildeten Reactionsproductes (siehe oben) die saure Lösung ohne Kühlung alkalisch gemacht und mit festem Kaliumcarbonat gesättigt, so tritt eine Zersetzung des

stickstoffhaltigen Productes ein, welche sich durch äusserst intensiven Dimethylamingeruch verräth. Das ausgeschiedene braune Oel wurde wiederholt mit Aether extrahirt, das beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Oel durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure (der Aether hatte beträchtliche Mengen von Dimethylamin und anderen Basen aufgenommen) und mit Wasser gereinigt und abermals in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und eingedunstet. Nun erhielten wir in einer Ausbeute von 5—6 g (aus 10 g Anhydroecgoninmethylbetaïn) eine schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit von äusserst intensivem, angenehmen Geruch, welcher stark an Benzoësäureäther, ein wenig auch an Fruchtäther erinnert. Diese Verbindung erwies sich als stickstofffrei, neutral reagirend, als unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, als ausserordentlich unbeständig gegen Permanganat. Unverkennbar lag der Ester einer ungesättigten Hydrosäure und zwar der *p*-Methylendihydrobenzoësäureäthylester vor, was durch die unten angegebene Analyse bestätigt wird, sowie durch das Resultat der Verseifung mit alkoholischem Kali, worüber wir später berichten wollen.

Der *p*-Methylendihydrobenzoësäureäthylester destillirt unter gewöhnlichem Druck unzersetzt, zwischen 225—227° als farblose Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann; mit dem isomeren *p*-Toluylsäureäthylester zeigt er grosse Aehnlichkeit, merkwürdiger Weise auch trotz der völlig verschiedenen Constitution Uebereinstimmung im Siedepunkt[1]). Sicher zu unterscheiden sind dagegen die beiden Ester durch ihr grundverschiedenes Verhalten gegen Permanganat. (Toluylsäureester ist natürlich in der Kälte permanganatbeständig.)

Zur Analyse musste der *p*-Methylendihydrobenzoësäureester mit Bleichromat und zwar möglichst langsam verbrannt werden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$.
Procente: C 73.17, H 7.32.
Gef. » » 72.91, » 7.18.

[1]) Der Siedepunkt des *p*-Toluylsäureäthylesters liegt nach Noad (Ann. d. Chem. 63, 281) bei 228°, nach Fischli (Diese Berichte 12, 616) bei 225°.

456. Alfred Einhorn und Carl Frey: Zur Kenntniss des Eugenols und Isoeugenols.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Das Isoeugenol wurde zuerst von Tiemann und Kraaz [1]) aus der Homoferulasäure durch Abspalten von Kohlensäure dargestellt. 8 Jahre später fand Eykman [2]), dass Eugenol bei 24stündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge theilweise in Isoeugenol übergeht, und Ciamician und Silber [3]) bestätigten diesen Befund. Die Beobachtung Eykman's erlangte erst eine praktische Bedeutung, als Tiemann [4]) den Umlagerungsprocess bei erhöhter Temperatur ausführte und zeigte, dass das Eugenol bei 16—24stündigem Kochen mit amylalkoholischem Kali vollständig in Isoeugenol übergeht. Wir haben nun gefunden, dass sich die Darstellung des Isoeugenols noch sehr viel vereinfachen lässt und man das Eugenol in ganz kurzer Zeit quantitativ in die Isoverbindung durch einfaches Schmelzen mit Aetzkali überführen kann, wenn man nur für eine richtige Regulirung der Temperatur der Schmelze — die Umlagerung beginnt nämlich erst über 195° — Sorge trägt.

Wir erhitzen unter beständigem Umrühren 1 Th. Eugenol möglichst schnell mit 4 Th. Aetzkali auf 220°, lösen die Schmelze in Wasser auf, säuern unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahiren mit Aether. Der zuvor mit Soda gewaschene Extract hinterlässt beim Verdunsten des Aethers das Isoeugenol als braun gefärbtes Oel, welches nach einmaliger Destillation im Vacuum rein ist, bei einem Druck von 20 mm bei 150—152° siedet und leicht zur Krystallisation zu bringen ist [5]).

Bekanntlich haben Hlasiwetz und Grabowski [6]) schon vor längerer Zeit gezeigt, dass das Eugenol in der hoch erhitzten Kalischmelze (über 280°) in Protocatechusäure und Essigsäure zerfällt. Die Bildung dieser Substanzen aus dem Eugenol,

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\OCH_3\\CH_2.CH:CH_2\end{matrix},$$

erscheint unverständlich, sie erklärt sich aber nun in ungezwungener Weise durch den Umstand, dass das Eugenol sich in der Kalischmelze bei einer gewissen Temperatur sofort gänzlich in Isoeugenol,

---

[1]) Diese Berichte 15, 2063.
[2]) Diese Berichte 23, 855.
[3]) Diese Berichte 23, 1159.
[4]) Diese Berichte 24, 2870.
[5]) D. R.-P. 76982.
[6]) Ann. d. Chem. 189, 96.

C_6H_3 $\begin{matrix}OH\\OCH_3\\CH:CH.CH_3\end{matrix}$, umlagert, welches hernach unter Loslösung von Methyl an der Stelle der doppelten Bindung gespalten wird.

Es wurden aus dem Isoeugenol eine Reihe neuer Verbindungen dargestellt, über welche wir mit den zum Vergleich hergestellten entsprechenden Eugenolderivaten im Folgenden berichten werden.

Phosphorsäureester der Eugenole, $\left(C_6H_3\begin{matrix}C_3H_5\\OCH_3\end{matrix}\right)_3PO$.

Wir haben die Beobachtung gemacht, dass sich die Schotten-Baumann'sche Acylirungsmethode, welche Hinsberg vor einiger Zeit auch auf das Benzolsulfochlorid ausgedehnt hat, auch auf ein anorganisches Säurechlorid, nämlich das Phosphoroxychlorid, übertragen lässt. Es gelingt mittels desselben leicht, in alkalischer Lösung die neutralen Phosphorsäureester der beiden Eugenole darzustellen.

Der Phosphorsäuretrieugenylester scheidet sich als Oel ab, wenn man 15 g Phosphoroxychlorid allmählich in eine sehr stark abgekühlte verdünnte wässrige Lösung, welche 5 g Eugenol und 80 ccm Natronlauge vom specifischen Gewicht 1.25 enthält, einträgt. In der alkalischen Flüssigkeit zersetzt er sich leicht und wird deshalb sofort mit Aether extrahirt und hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben als angenehm aromatisch riechendes, braungelbes, dickflüssiges Oel. Da sich der Ester bei den Versuchen, welche zu seiner Reinigung angestellt wurden — selbst bei der Destillation im Vacuum — zersetzte, wurde er als Rohproduct direct zur Analyse gebracht.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{11}O_2)_3.PO$.

Procente: C 67.15, H 6.16, P 5.78.

Gef. » » 67.47, » 6.67, » 5.43.

Zur Darstellung des Phosphorsäuretriisoeugenylesters verfährt man genau in der vorstehend beschriebenen Weise. Man erhält denselben in einer Ausbeute von etwa 75 pCt. als hellgelbes, dickflüssiges Oel von angenehmem aromatischen Geruch, welches Neigung zum Verharzen hat. Auch dieser Ester ist im Vacuum nicht destillirbar und musste mangels weiterer Reinigungsmethoden ebenfalls direct analysirt werden.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{11}O_2)_3PO$.

Procente: C 67.15, H 6.16, P 5.78.

Gef. » » 66.94, » 6.84, » 5.25.

Tiemann[1]) hat die interessante Beobachtung gemacht, dass sich beim Erhitzen des Isoeugenols mit Säurechloriden die acylirten Diiso-

[1]) Diese Berichte 24, 2870.

eugenole bilden, dass aber bei der Einwirkung in alkalischer Lösung unter Benutzung der Schotten-Baumann'schen Methode monomoleculare Acylderivate des Isoeugenols entstehen. Es war daher zu erwarten, dass auch unser Phosphorsäuretriisoeugenylester der monomolecularen Reihe zugehören würde, was eine Moleculargewichts-Bestimmung nach Raoult, unter Berücksichtigung, dass sich der Ester nicht vollständig reinigen lässt, zur Genüge bestätigte.

Moleculargewicht: Ber. 536, gef. 490.

Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf die Eugenole.

Das zu diesen Versuchen nöthige Dinitrochlorbenzol,

$(NO_2\ 2)\ NO_2\ 4)\ Cl\ 1)$,

wurde in annähernd theoretischer Ausbeute erhalten, als man Chlorbenzol allmählich unter Umschütteln in concentrirte Schwefelsäure eintrug, welche die zwei Molekülen entsprechende Menge Salpeter enthält, die Flüssigkeit dann auf Eis goss und das ausgeschiedene Dinitrochlorbenzol aus Alkohol umkrystallisirte.

Eugenyldinitrophenyläther,

$$\begin{matrix} C_3H_5 \\ CH_3O \end{matrix}\!\!> C_6H_3 . O . C_6H_3 (NO_2)_2$$

Giebt man zu einer auf dem Wasserbad erwärmten, absolut alkoholischen Lösung von 5 g Eugenol und 6.17 g Dinitrochlorbenzol allmählich portionenweise 1.7 g in Sprit gelöstes Aetzkali, so färbt sich die Flüssigkeit bei jedesmaliger Zugabe von Kali dunkel, jedoch verschwindet diese Färbung beim Erwärmen wieder. Schliesslich scheidet sich beim Abkühlen der Eugenyldinitrophenyläther in gelben Nadeln ab, die zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden und bei 114—115° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_6$.

Procente: C 58.16, H 4.24, N 8.48.
Gef. » » 58.17, » 4.19, » 8.08.

Isoeugenyldinitrophenyläther.

Derselbe wird genau so wie der zuvor beschriebene Aether dargestellt und in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. erhalten. Aus absolutem Alkohol krystallisirt er in glänzenden gelben Nadeln, die bei 129—130° schmelzen, auch in Aether und Eisessig ist die Verbindung löslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_6$.

Procente: C 58.16, H 4.24, N 8.48.
Gef. » » 58.48, » 4.33, » 8.01.

Vanillindinitrophenyläther, $C_6H_3\begin{matrix} O\,C_6H_3(NO_2)_2 \\ O\,CH_3 \\ CHO \end{matrix}$.

Wenn man den Isoeugenyldinitrophenyläther in den verschiedenartigsten Lösungen mit Oxydationsmitteln behandelt, so erhält man

als Reactionsproduct eine grüne Masse, aus welcher sich der Dinitrophenyläther des Vanillins abscheiden lässt, wenn man Ligroïn zur Lösung der Reactionsmasse in Aceton fügt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation erhält man die Verbindung in weissen Nadeln, die bei 131° schmelzen und sich aus verdünntem Eisessig umkrystallisiren lassen, in Aether schwer und in Ligroïn und Wasser so gut wie unlöslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_7$.

Procente: C 52.82, H 3.14.
Gef. » » 52.64, » 3.11.

Zum Vergleich haben wir den Aether auch aus dem Vanillin direct dargestellt, indem wir zur alkoholischen Lösung desselben die entsprechende Menge Dinitrochlorbenzol gaben und hernach die moleculare Menge alkoholisches Kali in der Wärme hinzufügten. Beim Abkühlen schied sich dann der Dinitrophenylvanillinäther ab, welcher übrigens beim Kochen mit überschüssigem alkoholischen Kali glatt in Dinitrophenol und Vanillin zerfällt.

Einwirkung von Pikrylchlorid auf die Eugenole.

Zur Darstellung des Pikrylchlorids haben wir 50 g Pikrinsäure in Chloroform suspendirt und in die unter Rückfluss siedende Flüssigkeit allmählich 50 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Man unterhält das Sieden noch einige Zeit, dunstet alsdann das Chloroform ab, giesst den Rückstand auf Eis und krystallisirt das abgeschiedene Pikrylchlorid, welches in einer Menge von etwa 70 pCt. erhalten wird, aus absolutem Alkohol um.

Pikryleugenol, $\begin{matrix}C_3H_5\\CH_3O\end{matrix}>C_6H_3 . O . C_6H_2(NO_2)_3$

Fügt man bei Wasserbadtemperatur in kleinen Portionen eine alkoholische Lösung von 1.5 g Aetzkali zu einer alkoholischen Lösung von 5 g Eugenol und 7.5 g Pikrylchlorid, so findet beim Einträufeln des Alkalis jedes Mal eine schwache Dunkelfärbung der Reactionsmasse statt, welche aber bald wieder verschwindet. Beim Abkühlen scheidet sich das Pikryleugenol in verfilzten, feinen gelben Nadeln ab, es ist in Aether leicht löslich und wird aus absolutem Alkohol und besser noch aus Eisessig umkrystallisirt. Auffallender Weise schmilzt die Verbindung bei 92—93°, also 22° niedriger als der Dinitrophenyleugenyläther.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_8$.

Procente: C 51.2, H 3.47, N 11.2.
Gef. » » 51.25, » 3.5, » 11.35.

Pikrylisoeugenol.

Dasselbe wird genau so wie das entsprechende normale Eugenolderivat dargestellt und in einer Ausbeute von etwa 65 pCt. erhalten.

Es ist in Alkohol schwer löslich und lässt sich am besten aus Eisessig umkrystallisiren und bildet dann glänzende, bernsteingelbe, prismatische Nadeln, die bei 145—146° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_8$.

Procente: C 51.2, H 3.47, N 11.2.
Gef. » » 50.95, » 4.02, » 11.5.

Oxydirt man das Pikrylisoeugenol, so lassen sich aus dem Reactionsproducte Pikrylvanillin und Pikrylvanillinsäure isoliren.

Pikrylvanillin, $C_6H_3\begin{cases}O\,C_6H_2(NO_2)_3\\ O\,CH_3\\ CHO\end{cases}$.

5 g Pikrylisoeugenol werden in Eisessig mit 2.7 g Chromsäure oxydirt und die Reactionsmasse in Wasser eingetragen. Es scheidet sich eine schmutzig-grüne Masse aus, die man der sauren Flüssigkeit, welche man zweckmässig zuvor mit Alkali etwas abstumpft, durch Extraction mit Aether entzieht. Zur Entfernung in Lösung gegangener Essigsäure wäscht man den Aether wiederholt mit Wasser. Hierauf schüttelt man die ätherische Lösung mit Soda, welche die Pikrylvanillinsäure aufnimmt, und dunstet nun den Aether ab. Es hinterbleibt eine theils harzige, theils erstarrte Masse, die man in Aceton aufnimmt und nach erfolgter Behandlung mit Thierkohle mit einem Gemisch von Aether und Ligroïn versetzt. Hierbei scheidet sich allmählich das Pikrylvanillin ab, welches, nochmals auf dieselbe Weise umkrystallisirt, grosse tafelförmige Krystalle vom Schmp. 114—116° darstellt.

Zur Identificirung haben wir das Pikrylvanillin genau so, wie es beim Vanillindinitrophenyläther beschrieben wurde, in alkoholischer Lösung auch direct aus Vanillin durch die Einwirkung von Pikrylchlorid und Aetzkali dargestellt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3O_9$.

Procente: C 46.28, H 2.48.
Gef. » » 46.29, » 2.55.

Kocht man das Pikrylvanillin einige Zeit mit alkoholischem Kali, so wird es in Pikrinsäure und Vanillin zerlegt.

Als wir zur alkoholischen Pikrylvanillin-Lösung die moleculare Menge Phenylhydrazin hinzufügten, schied sich statt des erwarteten Pikrylvanillinphenylhydrazons das rothe, aus Alkohol in schönen Prismen vom Schmp. 181° krystallisirende Pikrylphenylhydrazin aus, welches E. Fischer[1]) aus Pikrylchlorid und Phenylhydrazin schon vor längerer Zeit dargestellt hat. Kocht man das Pikrylphenyl-

[1]) Ann. d. Chem. 190, 132; vergl. auch Willgerodt und Ferko, Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 346.

hydrazin mit Eisessig auf, so krystallisirt beim Erkalten das Acetylpikrylphenylhydrazin, $C_6H_5 . N_2H . COCH_3 . C_6H_2(NO_2)_3$, in goldgelben Blättchen aus, die bei 236° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_5O_7$.
Procente: C 46.53, H 3.04.
Gef. » » 46.52, » 3.07.

Wie ausserordentlich leicht sich der Pikrylrest aus dem Pikrylanilin abspalten lässt, geht auch aus seinem Verhalten dem Anilin gegenüber hervor. Giebt man nämlich in Eisessiglösung die moleculare Menge Anilin zum Pikrylvanillin, so entsteht unter Abspaltung von Vanillin das schon von Clemm[1]) beschriebene Pikrylanilid, welches aus Eisessig in rothen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 177—178° krystallisirt (Clemm 175°).

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_4O_6$.
Procente: C 47.36, H 2.63, N 18.42.
Gef. » » 46.84, » 2.94, » 18.73.

$$C_6H_3\begin{matrix}OC_6H_2(NO_2)_3\\OCH_3\\CHO\end{matrix} + C_6H_5 . NH_2 = C_6H_3\begin{matrix}OH\\OCH_3\\CHO\end{matrix} + C_6H_5 . NH . C_6H_2(NO_2)_3.$$

Die Pikrylvanillinsäure, welche man dem Oxydationsproducte des Pikrylisoeugenols, wie schon erwähnt, mit Soda entziehen kann, wird auf Zusatz einer Mineralsäure zur alkalischen Lösung in Freiheit gesetzt und dann ausgeäthert. Beim Umkrystallisiren aus Aceton wird sie in Form einer verfilzten, gelben Masse erhalten, sie ist sehr leicht in Aether, Alkohol, Eisessig löslich und schmilzt bei 184—186°.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali zerfällt die Pikrylvanillinsäure in Pikrinsäure und Vanillinsäure.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3O_{10}$.
Procente: C 44.32, H 2.37.
Gef. » » 44.2, » 2.52.

[1]) Diese Berichte 3, 126.

457. Alfred Einhorn und Christian von Hofe: Ueber die Phenacyl- und Acetonyleugenole.

(Eingegangen am 14. August.)

[Mittheilung aus dem Laborat. der kgl. Academie der Wissensch. zu München.]

Die Eugenole zeigen die Eigenschaft, mit im Methyl halogensubstituirten Methylketonen, wie Bromacetophenon und Chloraceton, in Gegenwart von Alkalien in Reaction zu treten. Wir haben die Producte dieser Einwirkung, die Phenacyl- und Acetonyleugenole und Isoeugenole untersucht und wollen darüber im Folgenden einige kurze Mittheilungen machen [1]).

Phenacyleugenol (Eugenolacetophenon), $C_6H_3(OCH_2.CO.C_6H_5)(OCH_3)(CH.CH:CH_2)$.

Giebt man zu einer alkoholischen Lösung molecularer Mengen Eugenol und Bromacetophenon die einem Molekül entsprechende Menge alkoholischen Kalis allmählich bei Wasserbadtemperatur hinzu, so röthet sich die Flüssigkeit und es findet Abscheidung von Bromkalium statt. Destillirt man nun den Alkohol ab, nimmt das Reactionsproduct in Aether auf und wäscht die ätherische Lösung zur Entfernung von Spuren unangegriffenen Eugenols mit verdünnter Natronlauge, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das Phenacyleugenol als braunes Oel. Dasselbe wird sehr langsam fest und erstarrte vollständig erst nach einem halben Jahr. Die Krystalle wurden auf Thon abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt; sie bilden weisse Nadeln vom Schmp. 47.5°.

Das ölige Reactionsproduct wurde direct der Analyse unterworfen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}O_4$.

Procente: C 76.59, H 6.38.

Gef. » » 76.6, » 6.44.

Es gelingt nicht, das Phenacyleugenol durch Kochen mit alkoholischem Kali in das Phenacylisoeugenol umzulagern, vielmehr findet hierbei Abspaltung von Eugenol und Benzoësäure statt.

Erwärmt man das Eugenolacetophenon in Eisessig gelinde mit Phenylhydrazin, so scheidet sich beim Erkalten das Phenylhydrazon ab; es krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadelgruppen, die einen gelblichen Stich besitzen, und schmilzt bei 82°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}N_2O_2$.

Procente: C 77.42, H 6.45.

Gef. » » 77.37, 77.47, » 7.05, 6.68.

[1]) Auszug aus der Dissertation des Hrn. Ch. von Hofe. München 1884 bei V. Höfling.

Das Ketoxim wird durch einstündiges Erwärmen des Phenacyleugenols mit der molecularen Menge salzsauren Hydroxylamins und Soda in verdünnter alkoholischer Lösung dargestellt. Nach Entfernung von Kochsalz und Alkohol hinterbleibt dabei ein öliges Rohproduct, welches sich zum grössten Theil in verdünnter Natronlauge löst. Aethert man die alkalische Flüssigkeit aus und leitet nun Kohlensäure ein, so fällt das Ketoxim zunächst wieder als hellgelbes Oel aus. In Berührung mit Ligroïn wird es jedoch fest und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in weissen, filzartig verflochtenen Kryställchen vom Schmp. 81—82°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_3$.

Procente: N 4.72.

Gef. » » 5.07.

Phenacylisoeugenol (Isoeugenolacetophenon).

Dasselbe wird genau so wie das isomere Phenacyleugenol dargestellt. Bei der Zugabe des alkoholischen Kalis färbt sich die Flüssigkeit jedes Mal rothgelb. Die Färbung verschwindet jedoch Anfangs immer wieder, indem sich Bromkalium abscheidet, und bleibt erst dauernd bestehen, wenn die Flüssigkeit alkalische Reaction beibehält. Man isolirt das Phenacylisoeugenol in bekannter Weise und erhält es in Form eines braungelben Oels, welches freiwillig bald theilweise erstarrt, dessen Krystallisation jedoch zweckmässig durch Auflösen in Methylalkohol und starkes Abkühlen der Flüssigkeit beschleunigt wird. Aus Methylalkohol scheidet es sich in filzartig verflochtenen weissen Nadeln ab, vom Schmp. 83°.

Analyse: Ber für $C_{18}H_{18}O_3$.

Procente: C 76.59, H 6.38.

Gef. » » 76.42, 76.28. » 6.85, 6.72.

Das Phenylhydrazon, welches in methylalkoholischer oder essigsaurer Lösung dargestellt werden kann, krystallisirt aus absolutem Alkohol in seidenartigen, hellgelben Nadeln von sternartiger Gruppirung und schmilzt bei 115.5°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}N_2O_2$.

Procente: C 77.42, H 6.45.

Gef. » » 77.33, » 6.75.

Das Ketoxim wird ebenfalls durch 1—2stündiges Kochen des Isoeugenolacetophenons mit der molecularen Menge salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf dem Wasserbad dargestellt. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung, von welcher das Kochsalz zuvor abfiltrirt wird, hinterbleibt das Ketoxim als schnell erstarrendes Oel, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroïn glasglänzende, weisse Krystallnadeln vom Schmp. 141—142° bildet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_3$.

Procente: N 4.72.

Gef. » » 5.07.

Diisoeugenolacetophenon.

Gerade so wie sich das Isoeugenol und alle seine darauf hin geprüften Derivate, nach Tiemann's[1]) Untersuchungen, in Polymerisationsproducte überführen lassen, gelingt es auch leicht, das Phenacylisoeugenol zu polymerisiren. Zu dem Zweck kocht man die alkoholische Lösung desselben kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure, es scheidet sich dann die gewünschte Verbindung beim Erkalten in weissen Flocken aus, die sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Form eines krystallinischen weissen Pulvers absetzen und bei 119—120° schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{18}H_{18}O_3)_2$.

Procente: C 76.59, H 6.38.
Gef. » » 76.0, » 6.23.

Bei einer Bestimmung nach Raoult erwies sich die Verbindung als dimolecular.

Analyse: Ber. Procente: M 564.
Gef. » » 575.

Phenacylvanillin (Acetophenonvanillin).

Bei der Oxydation des Phenacylisoeugenols entsteht — allerdings nur in einer Ausbeute von 25 pCt. — die Vanillinverbindung, wenn man folgendes Verfahren anwendet.

Man löst 2 g Isoeugenolacetophenon in 120 ccm Aceton und fügt in kurzen Intervallen zu der Flüssigkeit 44.8 ccm einer 5proc. Kaliumpermanganatlösung, entfernt alsdann den Manganniederschlag und destillirt das Aceton ab. Es hinterbleibt dabei ein Rückstand, den man zunächst mit Soda behandelt, um gleichzeitig entstandene Acetophenonvanillinsäure zu binden, und äthert alsdann aus. Das Lösungsmittel extrahirt ein gelbes Oel, welches beim Uebergiessen mit Methylalkohol zur Krystallisation gebracht werden kann und sich daraus in weissen zierlichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 128° abscheidet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_4$.

Procente: C 71.11, H 5.18.
Gef. » » 70.89, » 5.43.

Das Phenacylvanillin haben wir zum Vergleich auch aus Vanillin dargestellt. Zu dem Zweck wird zur alkoholischen Lösung molecularer Mengen des Aldehyds und Bromacetophenon bei Wasserbadtemperatur so viel alkoholisches Kali hinzugefügt, bis die alkalische Reaction eben bestehen bleibt, wobei sich Bromkalium abscheidet. Wenn man die Reactionsmasse alsdann in Wasser giesst, fällt das Phenacylvanillin aus, es stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit dem aus Phenacylisoeugenol dargestellten Präparat überein.

[1]) Diese Berichte 24, 2870.

Phenacylvanillinphenylhydrazon, $C_6H_3\begin{cases}OCH_2 . CO . C_6H_5\\OCH_3\\CH : N_2HC_6H_5\end{cases}$

In der Absicht, 2 Phenylhydrazinreste in das Phenacylvanillin einzuführen, wurde dasselbe mit der für 2 Moleküle berechneten Menge Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Hydrazon aus, welches in absolutem Alkohol schwer löslich ist und daraus in gelben glänzenden Schüppchen vom Schmelzpunkt 161° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}O_3N_2$: Proc.: C 73.33, H 5.55, N 7.78.
» » $C_{28}H_{26}O_2N_4$: » » 74.7, » 5.8, » 12.5.
Gef. » » 72.9, » 5.70, » 7.76.

Die Analyse zeigt demnach, dass nur ein Molekül Phenylhydrazin in das Phenacylvanillin eingetreten ist und es wirft sich die Frage auf, ob dasselbe in die Keton- oder Aldehydgruppe eingegriffen hat?

Dass die Reaction im letzteren Sinne verlaufen ist, liess sich leicht dadurch nachweisen, dass auch bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf das schon von Tiemann dargestellte Vanillinphenylhydrazon das aus Phenacylvanillin erhaltene Phenylhydrazon entsteht.

Tropft man bei Wasserbadtemperatur zu einer alkoholischen Lösung äquimolecularer Mengen Vanillinphenylhydrazon und Bromacetophenon alkoholisches Kali bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirt, so scheidet sich Bromkalium und beim Abkühlen das oben beschriebene gelbe Phenacylvanillinphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 161° aus.

Phenacylvanillinsäure (Acetophenonvanillinsäure), $C_6H_3\begin{cases}OCH_2 . CO . C_6H_5\\OCH_3\\COOH\end{cases}$.

Die bei der Isolirung des Acetophenonvanillins als Natronsalz in Lösung gehaltene Phenacylvanillinsäure wird mit Schwefelsäure abgeschieden und der Flüssigkeit mit Aether entzogen. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt sie als gelbes, bald erstarrendes Oel und krystallisirt aus wässrigem Alkohol in zu Gruppen vereinten Nadeln vom Schmelzpunkt 169°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_5$.
Procente: C 67.13, H 4.86.
Gef. » » 67.99, » 5.21.

Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes der Säure giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum weisse Niederschläge, von welchen der erstere in Wasser ziemlich leicht, der letztere schwerer löslich ist.

Mit Bleinitrat und Silbernitrat entstehen unlösliche, dicke, weisse Fällungen.

Acetonyleugenol, $C_6H_3(OCH_2.CO.CH_3)(OCH_3)(CH_2.CH:CH_2)$

10 g Eugenol und 5.7 g Chloraceton werden in alkoholischer Lösung mit 4 g Aetzkali etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, dann dunstet man den Alkohol ab, nimmt den Rückstand in Aether auf und wäscht die Lösung so lange mit verdünnter Natronlauge aus, bis kein Eugenol mehr ausgezogen wird und die Rothfärbung der Natronlauge aufhört. Da das Acetonyleugenol keine Bisulfitverbindung liefert, die ätherische Lösung des Rohproductes aber noch Verunreinigungen enthält, die in Bisulfit löslich sind, so reinigt man jene Lösung zweckmässig durch wiederholtes Ausschütteln mit Natriumbisulfit.

Beim Verdunsten des Aethers erhält man das Acetonyleugenol schliesslich als dickflüssiges, fruchtartig riechendes, gelbbraunes Oel, welches mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und sich auch nicht unzersetzt destilliren lässt, weshalb von einer weiteren Reinigung abgesehen werden musste.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}O_3$.

Procente: C 70.91, H 7.27.

Gef. » » 70.02, » 7.36.

Erwärmt man moleculare Mengen Acetonyleugenol und Phenylhydrazin in methylalkoholischer Lösung kurze Zeit, so scheidet sich nach einigen Secunden das Phenylhydrazon aus, welches aus Methylalkohol in weissen feinen Nadeln krystallisirt vom Schmelzpunkt 93°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O_2$.

Procente: C 73.55, H 7.09, N 9.03.

Gef. » » 73.83, » 7.19, » 9.16.

Acetonylisoeugenol.

Diese Verbindung wurde genau in derselben Weise wie ihr Isomeres dargestellt, sie bildet ein noch dickflüssigeres aber etwas helleres Oel wie jenes und ist auch weder mit Wasserdämpfen flüchtig noch unzersetzt destillirbar.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}O_3$.

Procente: C 70.91, H 7.27.

Gef. » » 70.53, » 7.0.

Das Phenylhydrazon wurde in Benzollösung dargestellt, aus welcher es sich krystallinisch abscheidet. Aus Methylalkohol kry-

stallisirt dasselbe in seideglänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 145°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O_2$.

Procente: C 73.55, H 7.09.

Gef. » » 73.0, » 7.22.

---

458. Alfred Einhorn und Alexander Meyenberg: Ueber die Hexahydroanthranilsäure und Hexahydrosalicylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Schon vor etwa 32 Jahren ist es Herrmann [1]) gelungen, die Benzoësäure in saurer Lösung zur Benzoleïnsäure zu reduciren. Das Studium dieser interessanten Substanz hat unlängst O. Aschan [2]) wieder aufgenommen und nicht nur gezeigt, dass sie sich auch in alkalischer Lösung bildet und die Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure darstellt sondern auch, dass sie durch Anlagerung von Bromwasserstoff und darauf folgende Reduction des Hydrobromids mit Natriumamalgam in die Hexahydrobenzoësäure übergeht. Diese Substanz ist schon vorher von Markownikoff [3]) interessanter Weise durch directe Hydrirung der Benzoësäure mit Natrium in siedender amyl- und octylalkoholischer Lösung erhalten worden.

Auf synthetischem Wege gelangten Haworth und Perkin jun. [4]) zur Hexahydrobenzoësäure. Bei der Einwirkung von Pentamethylendibromid auf Natriummalonsäureester erhielten sie ein Reactionsproduct, welches sich verseifen und dann unter Abspaltung von Kohlensäure in Hexahydrobenzoësäure überführen lässt. Eine andere Synthese der Säure hat kürzlich Bucherer [5]) ausgeführt. Derselbe erhielt aus dem Einwirkungsproduct von Blausäure auf das Ketohexamethylen durch Verseifen mit Salzsäure die α-Oxyhexamethylencarbonsäure, welche v. Baeyer [6]) schon unter den Händen gehabt hat und zeigte, dass diese Oxysäure bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Hexahydrobenzoësäure liefert.

Markownikoff [7]) und seine Schüler haben die Homologen der Benzoësäure ebenfalls in amylalkoholischer Lösung mit Natrium re-

[1]) Ann. d. Chem. 132, 75.

[2]) Diese Berichte 24, 1865, 2617. Ann.d. Chem. 271, 231.

[3]) Diese Berichte 25, 370, 3355. [4]) Diese Berichte 26, 2248.

[5]) Diese Berichte 27, 1230. [6]) Ann. d. Chem. 278, 102.

[7]) Journ. prakt. Chem. 49, 64. vergl. auch Einhorn u. Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 159.

ducirt und die hexahydrirten *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäuren kürzlich ausführlich beschrieben.

Die flüssige Hexahydro-*p*-toluylsäure haben Einhorn und Willstätter[1]) unlängst auf einem eigenthümlichen Weg dargestellt. Bei der Reduction des Dihydrobromids der *p*-Methylendihydrobenzoësäure (aus Anhydroecgoninesterjodmethylat und Natronlauge dargestellt) mit Zinkstaub und Eisessig erhielten sie nämlich eine Tetrahydro-*p*-toluylsäure, die bei energischer Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung in die flüssige Hexahydro-*p*-toluylsäure übergeht.

Schon im Jahre 1888 endlich haben Freer und Perkin jun.[2]) bei der Einwirkung von Methylpentamethylendibromid auf Natriummalonsäureäther den Methylhexamethylendicarbonsäureäther erhalten, dessen freie Säure beim Erhitzen auf 200° glatt in Kohlensäure und die flüssige Hexahydro-*o*-toluylsäure zerfällt.

Da ausser den Homologen der Hexahydrobenzoësäure auch ganz besonders ihre Substitutionsproducte mancherlei Interesse bieten mussten, so haben Willstätter[3]) und der Eine von uns eine ganze Reihe von substituirten Benzoësäuren auf die Fähigkeit, Reductionsproducte zu bilden, geprüft. Diese Versuche sind insofern als sie sich auf die Monoamidobenzoësäuren erstrecken jetzt zu einem gewissen Abschluss gelangt und soll im Folgenden zunächst über die Reduction der Anthranilsäure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung berichtet werden und sei gleich bemerkt, dass es uns gelungen ist, ausser dem Hauptproduct, der Hexahydroanthranilsäure, aus der Reductionsmasse auch Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure zu isoliren.

Reduction der Anthranilsäure.

10 g Anthranilsäure werden in 400 ccm Amylalkohol gelöst und in die siedende Flüssigkeit allmählich, innerhalb 2—3 Stunden 32 g Natrium eingetragen. Dabei trübt sich die Flüssigkeit anfangs und es entweicht Ammoniak, schliesslich erhält man jedoch eine klare Lösung, die man mit Wasser ausschüttelt. Man hebt nun den Amylalkohol ab und dunstet die wässrige Flüssigkeit zur vollständigen Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade ein und säuert hernach mit Salzsäure an, wobei sich ein unangenehm nach Fettsäuren riechendes Oel abscheidet, dessen Menge etwa 2 g beträgt.

Dasselbe wird durch Extraction mit Aether isolirt und erstarrt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zum grössten Theil. Das Oel, von dem die krystallinische Ausscheidung durchtränkt ist, saugt

[1]) Ann. d. Chem. 280, 156.
[2]) Journ. Chem. Soc. 1888, 209. Diese Berichte 26, 2246.
[3]) Diese Berichte 26, 2914.

oder presst man ab und krystallisirt die feste Säure, welche als Pimelinsäure erkannt wurde, aus Wasser um. Wir haben ihr charakteristisches Calciumsalz, welches in kaltem Wasser leichter als in heissem löslich ist, dargestellt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4Ca + Ag$.

Procente: Ag 8.83.

Gef. » » 8.11.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4Ca$.

Procente: Ca 20.2.

Gef. » » 20.7.

Die Entstehung der Pimelinsäure vermögen wir nur unter der Annahme zu erklären, dass die Anthranilsäure bei den obwaltenden Reactionsbedingungen theilweise in Salicylsäure übergeht, von welcher schon früher[1]) nachgewiesen wurde, dass sie sich in Pimelinsäure überführen lässt.

Die von der Pimelinsäure getrennte flüssige Säure, deren Menge nur circa 0.5 g beträgt, ist Hexahydrobenzoësäure. Dieselbe wurde zunächst durch ihr ebenfalls charakteristisches Calciumsalz gereinigt und daraus wieder abgeschieden, sie konnte jedoch auch nach der Reinigung, vielleicht in Folge anhaftender geringer Spuren Feuchtigkeit nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_2$.

Procente: C 65.63, H 9.38.

Gef. » » 66.23, » 9.23.

Die von der Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure befreite salzsaure Flüssigkeit dampft man zur Gewinnung der Hexahydroanthranilsäure zunächst zur Trockne ein und extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine syrupöse Masse, welche zum grössten Theil krystallinisch erstarrt, jedoch keine einheitliche Verbindung ist, sondern ein Gemenge von salzsaurer Hexahydroanthranilsäure und dem Chlorhydrat ihres Esters darstellt. Letzteres verdankt seine Entstehung der geringen Menge Salzsäure, welche der eingedunsteten Salzmasse hartnäckig anhaftet und die bei der Behandlung mit absolutem Alkohol esterificirend wirkt.

Da die Isolirung reiner Substanzen aus diesem Gemenge mit grossen Verlusten verbunden ist, haben wir in der Folge das Extractionsproduct zunächst esterificirt und die Hexahydroanthranilsäure in Form ihres Aethers abgeschieden. Zu dem Zweck leitet man in die alkoholische Extractlösung so lange Salzsäuregas ein bis sich die Flüssigkeit, welche anfangs sehr warm wird, wieder abgekühlt hat und destillirt nun den Alkohol vollständig ab. Es hinterbleibt alsdann das Salz des Hexahydroanthranilsäureäthers als brauner Syrup, der,

[1]) Diese Berichte 27, 331.

was sich schon durch den Geruch bemerkbar macht, durch stickstoffreie Ester verunreinigt ist.

Der Syrup wird in Wasser gelöst und die braune Flüssigkeit zunächst von wenig Harz abfiltrirt, dann entfernt man die neutralen Ester durch Extraction mit Aether. Dieselben verdanken ihre Entstehung zum Theil wohl der Valeriansäure, die sich bei dem Process durch Oxydation des Natriumamylates stets bildet, theilweise dürfte ihr Auftreten aber auch wohl auf eine Zersetzung des Hexahydroanthranilsäureesters zurückzuführen sein. (Tetrahydrobenzoësäureester).

Die von den neutralen Estern befreite wässrige Flüssigkeit, welche nunmehr eine viel hellere Farbe angenommen hat, wird unter starker Eiskühlung alkalisch gemacht und mit kohlensaurem Kali gesättigt, dabei scheidet sich der rohe

Hexahydroanthranilsäureäthylester

als Oel ab. Derselbe wird mit Aether ausgeschüttelt und hinterbleibt nach dessen Verdunsten als gelbbraune, leicht bewegliche, basisch riechende Flüssigkeit in einer Menge von 5 g. Säuert man die alkalischen Rückstände aufs Neue an, dunstet ein und wiederholt den Esterificirungsprocess etc., so erhält man leicht noch ein weiteres Gramm des Esters. Die Ausbeuten betragen also 60 pCt. des Gewichts der angewandten Anthranilsäure.

Zur Reindarstellung ist es aus Gründen, auf die wir noch zu sprechen kommen werden, unerlässlich, den rohen Hexahydroanthranilsäureester im Vacuum zu destilliren, fast das gesammte Rohproduct geht dann bei einem Druck von 30 mm unzersetzt bei 148—151° über. Der reine Hexahydroanthranilsäureäther ist eine wasserhelle Flüssigkeit, riecht stark basisch und bildet mit Mineralsäuren Nebel. In Wasser, Alkohol und Aether ist derselbe leicht löslich. Durch wässrige Mineralsäuren sowie beim Kochen mit Wasser wird er verseift. Sich selbst überlassen zersetzt er sich nach einiger Zeit und scheidet Krystalle, welche wir noch nicht näher untersucht haben, aus, kurz auf ihn passt Wort für Wort die Beschreibung, welche Curtius[1]) und Goebel vom Glycinäther geben.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_2N$.

Procente: C 63.16, H 9.94.

Gef. » » 63.76, » 9.96.

Das salzsaure Salz des Hexahydroanthranilsäureäthylesters wird als farblose, radial faserig angeordnete Krystallmasse erhalten, wenn man die alkoholische Lösung des Esters mit alkoholischer Salzsäure neutralisirt und sie dann über Schwefelsäure im Exsiccator eindunstet. Aus einer Mischung von Aceton und ganz wenig Alkohol krystallisirt das Salz in warzenförmig gruppirten Nädelchen, die bei

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 37, 266.

156° schmelzen. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, hingegen schwer in Aceton und Aether löslich.

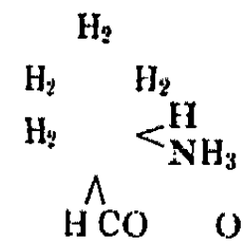
Analyse: Ber. für $C_9H_{18}O_2NCl$.

Procente: Cl 17.11.

Gef. » » 17.05.

Hexahydroanthranilsäure.

Erwärmt man den Hexahydroanthranilsäureäther ca. 12 Stunden mit etwa der 10fachen Menge Wasser unter Rückfluss auf dem Wasserbade so ist es vollständig verseift. Beim Eindunsten der wässrigen Lösung hinterbleibt nun die Hexahydroanthranilsäure als weisse krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol in centimeterlangen glänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 274° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in absolutem Alkohol und Aether so gut wie unlöslich, schmeckt etwas bitter und ihre wässrige Lösung reagirt gegen Lakmus neutral, weshalb der Verbindung wohl eine Betaïn-artige Structur zugeschrieben werden darf.



Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NO_2$.

Procente: C 58.74, H 9.09, N 9.8.

Gef. » » 59.08, » 9.4, » 10.17.

Es gelingt nicht, ein Baryumsalz der Säure darzustellen. Beim Einleiten von Kohlensäure in eine Auflösung der Säure in Barytwasser wird nämlich, genau so wie bei der Amidoessigsäure, alles Baryum vollständig wieder ausgefällt.

Hingegen haben wir das für die Betaïne charakteristische Kupfersalz darstellen können. Dasselbe fällt auf Zusatz von Kupfersulfat zu einer concentrirten ammoniakalischen Lösung der Hexahydroanthranilsäure als dichter blauer Niederschlag aus. In Ammoniak löst sich das Salz schon in der Kälte und krystallisirt dann beim Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure in durchsichtigen tiefblauen krystallinischen Krusten aus.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{12}O_2N)_2Cu + 2aq$.

Procente: aq 9.29.

Gef. » » 9.03.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{12}ON)_2Cu$.

Procente: Cl 18.12.

Gef. » » 18.23.

Die Hexahydroanthranilsäure stellt das erste Glied einer neuen Klasse alicyclischer Verbindungen dar, deren Studium nach mannig-

fachen Richtungen Interesse bietet. Am nächsten im System dürften unserer Säure die unlängst von Bamberger und Williamson [1]) beschriebenen Derivate der Hexahydro-*o*-amidophenylessigsäure und der Hexahydro-*o*-amidohydrozimmtsäure stehen nämlich die carbomethyoxylirte Hexahydro-*o*-amidophenylessigsäure und die cis- und trans-Benzoylhexahydro-*o*-amidohydrozimmtsäuren, aus welchen sich nach den bisherigen Versuchen die zugehörigen Säuren jedoch nicht gewinnen lassen.

Zerfall des Hexahydroanthranilsäureäthylesters in Ammoniak und Tetrahydrobenzoësäureäthylester.

Während der rohe Hexahydroanthranilsäureäther im Vacuum unzersetzt destillirt, erleidet derselbe eine recht beträchtliche Zersetzung, wenn man ihn bei normalem Druck der Destillation unterwirft. Je nach der Dauer des Destillirens haben wir 20 und selbst 40 pCt. des Esters dieser Zersetzung, deren Producte Ammoniak und Tetrahydrobenzoësäureäther sind, anheim fallen sehen. Es scheint uns sehr wahrscheinlich, dass die erwähnte Spaltung auch abhängig ist von geringen Feuchtigkeitsmengen, die dem rohen Hexahydroanthranilsäureester stets anhaften werden, denn der ein Mal im Vacuum rectificirte reine Ester wird bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck nur noch in ganz minimaler Weise zersetzt und siedet zwischen 228 bis 230°.

Zur Isolirung des Tetrahydrobenzoësäureäthylesters wurde das stark ammoniakalisch riechende Destillat des bei gewöhnlichem Druck destillirten rohen Hexahydroanthranilsäureesters mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der neutrale Ester mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels haben wir die geringe Menge Ester, die uns zur Verfügung stand, im Kohlensäurestrom rectificirt, er sott bei ca. 190°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_2$.

Procente: C 70.12, H 9.09.

Gef. » » 69.52, » 9.0.

Der Ester, welcher frisch destillirt eine wasserhelle Flüssigkeit darstellt, ist gegen den Sauerstoff der Luft empfindlich, eine Eigenschaft welche uns vermuthen lässt, dass ihm die Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure zu Grunde liegt, von welcher Aschan [2]) angiebt, dass sie ein Gegensatz zur Δ^1-Säure an der Luft schon theilweise zu Benzoësäure oxydirt wird.

$$C_6H_{10}.NH_2.COOC_2H_5 = NH_3 + C_6H_9.COOC_2H_5.$$

Es sei daran erinnert, dass Bamberger und Müller [3]) gezeigt haben, dass das ac. Tetrahydro-β-Naphtylamin unter Umständen

[1]) Diese Berichte 27, 1458. [2]) Ann. d. Chem. 271, 231.
[3]) Diese Berichte 21, 859.

theilweise in Ammoniak und Dihydronaphtalin gespalten wird und dass das Hydrocarvylamin nach Wallach's [1]) Untersuchungen bei der Destillation des salzsauren Salzes und sogar schon beim Kochen der schwefelsauren Lösung in Ammoniak und Terpinen zerfällt.

Hexahydrosalicylsäure.

Behandelt man die Hexahydroanthranilsäure in schwefelsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Natron, so scheidet sich schon in der Kälte ein nach Fettsäuren riechendes Oel ab. Man führt die Reaction unter Erwärmen zu Ende und extrahirt mit Aether, nachdem man die Flüssigkeit zuvor mit schwefelsaurem Natron oder Kochsalz gesättigt hat.

Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelber, unangenehm nach Fettsäuren riechender Syrup, der nach einiger Zeit zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Zweckmässig nimmt man denselben in Benzol auf. Es krystallisirt dann die feste Hexahydrosalicylsäure aus, während ein halbfestes Oel, welches wir bisher noch nicht eingehend genug studirt haben, zurückbleibt. Vielleicht ist in demselben die stereoisomere Säure enthalten.

Die Hexahydrosalicylsäure lässt sich am besten aus Essigäther umkrystallisiren, sie bildet viereckige durchsichtige Täfelchen oder prismatische Nadeln, welche an der Luft leicht trübe werden und bei 111° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie schon in der Kälte leicht, in Essigäther und Benzol etwas schwerer, jedoch in der Wärme vollständig löslich. Gegen Permanganat ist sie beständig.

Hr. Dieckmann hat die Hexahydrosalicylsäure im hiesigen Laboratorium aus dem von von ihm entdeckten β-Ketohexamethylencarbonsäureäther [2]) mit uns gleichzeitig dargestellt und wird über seine Versuche ebenfalls in diesem Heft berichten. Ein Vergleich der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Säuren ergab ihre vollständige Identität [3]).

[1]) Ann. d. Chem. 275, 125, vergl. auch Wallach, Ann. d. Chem. 268, 207, Ueber Pinylamin.

[2]) Diese Berichte 27, 103.

[3]) Willstätter und ich haben unlängst (diese Berichte 26, 2913) bei der Einwirkung von Natrium auf die siedende amylalkoholische Lösung der Salicylsäure ein Reactionsproduct erhalten, welches für Hexahydrosalicylsäure stimmende Werthe bei der Analyse geliefert hat und deshalb von uns als Hexahydrosalicylsäure angesprochen wurde. Bei der Wiederholung des Versuchs bekamen wir jedoch stets Pimelinsäure, weshalb wir uns veranlasst gesehen haben unsere ersten Angaben als irrthümliche zurück zu nehmen (Diese Berichte, 27, 331). Nachdem wir jetzt Gelegenheit gehabt haben, die aus Hexahydroanthranilsäure dargestellte Hexahydrosalicylsäure genau zu studiren, wobei uns die theilweise sehr weit gehende Uebereinstimmung ihrer

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_3$.

Procente: C 58.33, H 8.33.

Gef. » » 58.58, » 8.16.

Calciumsalz.

Kocht man eine wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk, so scheidet sich beim Verdunsten des Filtrats im Exsiccator das Calciumsalz in Form krystallinischer Krusten ab. Aus wässriger Lösung lässt es sich auf Zusatz von Alkohol in weissen Flocken ausfällen.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_3)_2Ca + aq$.

Procente: aq 5.23.

Gef. » » 5.21.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_3)_2Ca$.

Procente: Ca 12.27.

Gef. » » 12.38.

Bariumsalz.

Bei Zusatz von Chlorbaryum zu einer mässig concentrirten ammoniakalischen Lösung der Hexahydrosalicylsäure fällt kein Niederschlag aus, derselbe erscheint erst auf Zusatz von Alkohol. Er wird in der Weise umkrystallisirt, dass man zur wässrigen Lösung in der Wärme Alkohol hinzufügt. Beim Erkalten setzt sich das Salz dann in warzenförmig gruppirten Nadeln ab, es enthält 10 Moleküle Krystallwasser, von welchen 9 beim Verweilen an der Luft schon innerhalb 12 Stunden entweichen, während das letzte erst beim Erhitzen auf 130—150° entfernt werden kann.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + 10aq$.

Procente: aq 29.5.

Gef. » » 29.51.

Eigenschaften mit denen der Pimelinsäure auffallen musste — die Hexahydrosalicylsäure schmilzt z. B. bei 111°, die Pimelinsäure bei 105°, ferner sind die Löslichkeitsverhältnisse beider Säuren sehr ähnliche — so sind wir doch wieder zweifelhaft geworden, ob uns der Zufall bei unserem ersten Reductionsversuch nicht wirklich die Hexahydrosalicylsäure in die Hände gespielt hat? Freilich sind alle unsere Bemühungen, durch directe Reduction der Salicylsäure die Hexahydrosäure nochmals zu erhalten, resultatlos verlaufen. Wahrscheinlich ist die Möglichkeit, dass sie sich auf diesem Wege bildet, an ganz bestimmte, eng begrenzte Bedingungen bezüglich der Temperatur und Concentration der Reactionsflüssigkeit gebunden, die wir nicht wieder haben herstellen können.

In ganz ähnlicher Weise haben Willstätter und ich die nur ein einziges Mal durch Reduction der Methylendihydrobenzoësäure erhaltene und in den Ann. d. Chem. 280, 134 beschriebene *Pβ*J_2-1.4-Aethylcyclopentencarbonsäure nicht zum zweiten Mal zu erhalten vermocht, trotzdem wir nicht weniger als 22 diesbezügliche Versuche angestellt haben. Einhorn.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + aq$.
Procente: aq 4.08.
Gef. » » 4.0.
Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_3)_2Ba$.
Procente: Ba 32.39.
Gef. » » 32.81.

Kupfersalz.

Giebt man in der Wärme zur neutralen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure eine zur vollständigen Ausfällung anzureichende Menge Kupfersulfat, so fällt das Kupfersalz als flockiger dunkelgrüner Niederschlag aus. Derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und direct analysirt.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_3)_2Cu$.
Procente: Cu 18.05.
Gef. » » 17.9.

Silbersalz.

Silbernitrat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung der Hexahydrosalicylsäure einen weissen, körnig-krystallinischen Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist und sich am Licht und beim Erwärmen schwärzt.

Hexahydrosalicylsäureäthylester.

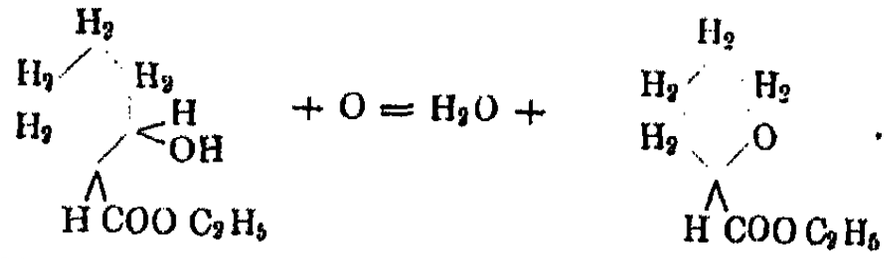
Lässt man Hexahydrosalicylsäure mit 3 Gewichtstheilen absoluten Alkohols und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure 1—2 Tage stehen, giesst dann auf Eis und äthert, nachdem man die Flüssigkeit zuvor mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht hat aus, so nimmt dieser den Hexahydrosalicylsäureester auf. Derselbe ist flüssig und hat einen angenehmen fruchtartigen Geruch. Bei 30 mm Druck siedet er bei 120—121°, jedoch wie aus der Analyse hervorgeht nicht ohne dabei eine ganz geringe Zersetzung zu erleiden.

Analyse: Ber. für $C_9H_{16}O_3$.
Procente: C 62.77, H 9.3.
Gef. » » 62.15, » 8.9.

Behandelt man den Ester mit Beckmann's[1]) Reagens, so bildet sich zunächst eine schwarze Chromverbindung. Bald aber wird das Oel wieder hell und ist nun vollständig in den von Dieckmann[2]) aus dem Pimelinsäureester zuerst dargestellten β-Ketohexamethylencarbonsäureester übergegangen. Der Ketoester wird der Reactionsmasse mit Aether entzogen und die Lösung mit Soda gewaschen und eingedunstet, wobei der β-Ketohexamethylencarbonsäureester als Oel zurückbleibt, welches alle von Dieckmann schon festgestellten Eigenschaften besitzt, insbesondere in alkoholischer Lösung

[1]) Ann. d. Chem. 250, 325. [2]) Diese Berichte 27, 103.

mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung giebt und mit Hydrazinhydrat, unter Bildung eines Pyrazolons erstarrt.



Diese Arbeit wird fortgesetzt.

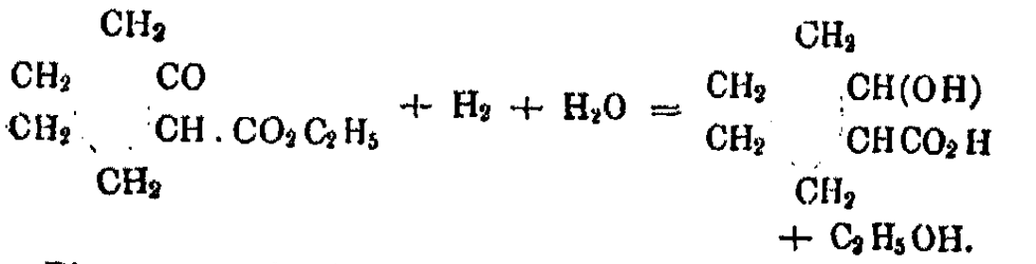
459. W. Dieckmann: Reduction des β-Ketohexamethylencarbonsäureesters zur Hexahydrosalicylsäure.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Wie vor Kurzem in diesen Berichten mitgetheilt, lässt sich der Pimelinsäureäther unter Einwirkung von Natrium zum β-Ketohexamethylencarbonsäureester condensiren. Nachdem der Pimelinsäureäther durch das von Einhorn und Willstätter aufgefundene Reductionsverfahren der Salicylsäure leichter zugänglich geworden war, habe ich den β-Ketohexamethylencarbonsäureester eingehender studirt und will an dieser Stelle zunächst über seine Reduction zur Hexahydrosalicylsäure berichten.

Wie Acetessigester und seine Homologen nimmt der β-Ketohexamethylencarbonsäureester bei Behandlung mit Natriumamalgam Wasserstoff unter gleichzeitiger Verseifung auf:



Die so entstehende β-Oxyhexamethylencarbonsäure oder β-Oxyhexahydrobenzoësäure kann auch als Hexahydrosalicylsäure betrachtet werden, so dass die Ueberführung der Salicylsäure in ihr Hexahydroderivat auf dem Umwege über die Pimelinsäure durch obige Reaction verwirklicht ist.

Die Hexahydrosalicylsäure wurde gleichzeitig von Einhorn und Meyenberg aus der Hexahydroanthranilsäure erhalten (vergl. die vorhergeh. Mittheilung); die auf verschiedenem Wege dargestellten Säuren erwiesen sich als vollständig identisch.

Zur Reduction wurden 5 g β-Ketohexamethylencarbonsäureesters mit 50 ccm Wasser und etwas Alkohol übergossen und unter Umschütteln und Kühlung mit Wasser allmählich mit 3proc. Natriumamalgam versetzt, wobei die Lösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer gehalten wurde, was durch Gelbfärbung bei eintretender Alkalität leicht zu controliren ist. Die Reduction verläuft sehr langsam unter Verbrauch eines grossen Ueberschusses an Amalgam (ca. 200 g) und ist beendet, wenn der Aetherauszug einer Probe der Flüssigkeit bei Zusatz von Eisenchlorid zu einer alkoholischen Lösung nicht mehr blau gefärbt wird[1]).

Die nach Beendigung der Reduction durch Sodazusatz schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit gab an Aether ein farbloses Oel ab, das gegen Permanganat beständig war, sich jedoch beim Destilliren unter Bildung ungesättigter Verbindungen zum Theil zersetzte.

Dass in diesem der Aether der Hexahydrosalicylsäure vorlag, liess sich durch Behandlung mit Beckmann'scher Lösung beweisen, wodurch dasselbe unter den gewöhnlichen Erscheinungen zu dem durch seinen charakteristischen Geruch und seine Blaufärbung mit Eisenchlorid leicht erkennbaren β-Ketohexamethylencarbonsäureester zurückoxydirt wurde.

Die von Hexahydrosalicylsäureäther befreite Flüssigkeit wurde nun nach dem Ansäuern wiederholt mit Aether extrahirt.

Beim Abdunsten hinterblieb ein Oel, das bald zu einer Krystallmasse erstarrte. Die daraus durch Umkrystallisiren aus Essigäther in kleinen Krystallen erhaltene Säure schmolz constant bei 111°, zeigte jedoch bei der Elementaranalyse einen gegen den für Hexahydrosalicylsäure berechneten etwas zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, was jedenfalls auf Beimengung geringer Mengen von Pimelinsäure — herrührend entweder von einem geringen Gehalt des als Ausgangsmaterial benutzten β-Ketohexamethylencarbonsäureesters an Pimelinsäureester oder von einer theilweisen Spaltung desselben unter Einfluss des Natriumamalgams — zurückzuführen war.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser, in dem die Hexahydrosalicylsäure etwas schwerer löslich ist als die Pimelinsäure, gelang es leicht, sie völlig rein zu erhalten.

Die Hexahydrosalicylsäure schmilzt bei 111°; sie ist in Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther und Benzol ziemlich löslich und scheidet sich aus diesen Lösungen in kleinen, farblosen Krystallen aus, die gegen Permanganat beständig sind.

---

[1]) Etwas schneller verläuft die Reduction, wenn der β-Ketohexamethylencarbonsäureester vorher durch verdünnte Natronlauge in der Kälte verseift wird, wodurch die Bildung des Hexahydrosalicylsäureäthers ganz vermieden wird.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_3$.

Procente: C 58.33, H 8.33.

Gef. » » 58.32, » 8.58.

Zur Neutralisation von 0.1082 g Säure wurden verbraucht 7.6 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge (ber. 7.5 ccm).

Das Natriumsalz der Hexahydrosalicylsäure wurde direct durch Eindampfen der Reductionsflüssigkeit zur Trockne, Extrahiren des Rückstandes mit absolutem Alkohol, nochmaliges Aufnehmen in absolutem Alkohol und Verdunsten der Lösung als in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Pulver erhalten.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}O_3Na$.

Procente: Na 13.85.

Gef. » » 13.89.

Das Baryumsalz wurde durch Versetzen der ziemlich concentrirten Lösung des Ammonsalzes (erhalten durch Eindampfen einer Lösung der Hexahydrosalicylsäure in überschüssigem wässrigem Ammoniak) mit etwas mehr als der berechneten Menge Chlorbaryumlösung und dem etwa gleichen Volum Alkohol in feinen, filzartig verwobenen Nadeln erhalten und durch Lösen in Wasser und Fällen mit dem gleichen Volum Alkohol gereinigt.

Das lufttrockne Salz zeigte bei 110° keinen Gewichtsverlust, bei höherer Temperatur verlor es 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$.

Procente: H_2O 4.08, Ba 31.07.

Gef. » » 4.10, » 31.09.

Als Darstellungsmethode der Hexahydrosalicylsäure wird die Bildung aus Hexahydroanthranilsäure wohl der hier beschriebenen vorzuziehen sein; es wurde daher auf das weitere Studium der Hexahydrosalicylsäure verzichtet, nachdem die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Säuren durch den Schmelzpunkt, die Zusammensetzung der Säure und ihrer Salze erwiesen war.

Weiteres über den β-Ketohexamethylencarbonsäureester und seine Derivate werde ich demnächst in Gemeinschaft mit Hrn. Koblitz mittheilen.

460. Emil Fischer und Leo Beensch: »Ueber einige synthetische Glucoside«.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

Unter dem Einfluss der starken Salzsäure lassen sich die Zucker mit den Alkoholen und den Oxysäuren leicht zu Glucosiden verbinden [1]). Die Reaction ist, wie früher gezeigt wurde, sehr allgemein und verläuft auch in der Regel ziemlich glatt, sobald man einen Ueberschuss des Alkohols anwenden kann. Dagegen ist die Isolirung der Producte, wie die meisten Versuche in der Zuckergruppe, ziemlich mühsam und steigert sich häufig bis zur Unmöglichkeit, wenn es darauf ankommt, krystallisirte Substanzen zu gewinnen. In der ersten Mittheilung sind deren nur drei beschrieben, das Methylglucosid, das Methyl- und Aethylarabinosid. Es ist uns nun gelungen, noch vier andere krystallisirte Glieder der Gruppe, das Aethylglucosid, Methyl- und Aethylgalactosid und das Benzylarabinosid darzustellen.

Ferner haben wir das Verfahren auf die hochwerthigen Säuren der Zuckergruppe übertragen. Durch Combination der Gluconsäure mit dem Traubenzucker und der Galactose ist es in der That möglich, zwei Verbindungen zu gewinnen, welche die grösste Aehnlichkeit mit der Maltobion- und Lactobionsäure [2]) zeigen. Sie besitzen nach der Analyse der Kalksalze die Formel $C_{12}H_{22}O_{12}$ und liefern bei der Hydrolyse neben Gluconsäure Traubenzucker resp. Galactose. Leider krystallisiren sie und ihre Salze ebensowenig wie die aus der Maltose und dem Milchzucker gewonnenen Säuren und bei dem Mangel an scharf ausgeprägten Kennzeichen ist es deshalb nicht möglich, bestimmt zu sagen, ob sie mit jenen identisch sind oder nicht. Wir halten aber das letztere für wahrscheinlicher, weil der Traubenzucker allein unter denselben Bedingungen nicht Maltose, sondern Isomaltose liefert. Man könnte die beiden Verbindungen Gluconsäureglucosid bezw. -galactosid nennen. Aber wir geben den Namen Glucosido- und Galactosido-Gluconsäure den Vorzug, weil sie für die Bezeichnung der Salze und anderer Derivate bequemer sind und gebrauchen dementsprechend für die ganze Klasse den Namen Glucosidosäuren. Höchstwahrscheinlich wird man solche Verbindungen, welche aus den Disacchariden so leicht entstehen können, auch in der Natur finden und es scheint uns, dass die Arabinsäure, deren Formel allerdings anders angegeben ist, ebenfalls Aehnlichkeit mit denselben hat.

Bezüglich der Structur der neuen Producte kann auf das früher Gesagte verwiesen werden.

[1]) E. Fischer, diese Berichte 26, 2400.

[2]) E. Fischer und J. Meyer, diese Berichte 22, 362 und 1941.

Alkoholglucoside.

Aethylglucosid, $C_6H_{11}O_6.C_2H_5$. Die Verbindung ist schon in der ersten Mittheilung erwähnt und dabei die Schwierigkeit ihrer Reinigung betont. Dieselbe erfordert in der That besondere Sorgfalt, weshalb wir auch eine ganz genaue Beschreibung der Bedingungen für nöthig halten.

2 Theile reiner Traubenzucker werden in 1 Th. warmem Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 12 Th. absolutem Alkohol, welcher ebenfalls unter guter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt war, vermischt. Die Flüssigkeit bleibt dann 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wobei sie sich rothbraun färbt und ihre Wirkung auf Fehling'sche Lösung fast ganz verliert. Sie wird jetzt in das 3fache Volumen Wasser und Eis gegossen, so dass die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigt, sofort mit angeschlemmtem reinem Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat im Vacuum aus einem Bade, welches nicht über 50° warm ist, eingedampft. Der Rückstand ist ein Gemisch von krystallisirtem Chlorbaryum und einem dicken Syrup. Er wird zunächst mit dem mehrfachen Volumen warmen, absoluten Alkohols ausgelaugt und der feste Rückstand, nachdem er fein zerrieben ist, noch einige Male so behandelt. Den beim Verdampfen des Filtrats bleibenden dicken Syrup löst man von Neuem in der 10fachen Menge absoluten Alkohols, versetzt mit dem gleichen Volumen absoluten Aethers und klärt die getrübte Flüssigkeit durch Schütteln mit etwas Thierkohle. Beim Verdampfen bleibt jetzt ein schwach gelber Syrup, welcher zweimal mit der 40fachen Menge reinem Essigäther, jedesmal etwa 1 Stunde am Rückflusskühler ausgekocht wird. Das Filtrat hinterlässt nun beim Verdampfen einen fast farblosen Syrup. Löst man denselben in sehr wenig absolutem Alkohol und lässt dann über Schwefelsäure bei einer Temperatur unter 15° stehen, so beginnt nach einigen Wochen die Krystallisation, bis schliesslich die ganze Masse die Gestalt einer harten Salbe annimmt. Das Product wird jetzt zwischen Fliesspapier sehr stark und wiederholt abgepresst, dann mit kaltem reinem Essigäther verrieben, filtrirt und in wenig reinem ganz trockenem Essigäther warm gelöst. Bleibt diese Flüssigkeit über Schwefelsäure stehen, nachdem sie mit einigen Kryställchen versetzt ist, so beginnt schon nach einigen Stunden die Krystallisation und liefert dann ein reines Product. War der Essigäther feucht, so kann auch bei dieser Operation das Glucosid zunächst amorph ausfallen. Ist man einmal im Besitz des krystallisirten Präparates, so lassen sich grössere Mengen desselben viel rascher bereiten, da die Krystallisation des ersten aus Essigäther erhaltenen Syrups durch Impfen sehr beschleunigt wird. Die Ausbeute an abgepresstem krystallinischem Product beträgt etwa 30 pCt. und an chemisch reiner Substanz etwa 10 pCt. des angewandten Zuckers.

Das Aethylglucosid hat, im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, die Zusammensetzung $C_8H_{16}O_6$.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_6$.

Procente: C 46.15, H 7.69.

Gef. » » 46.03, » 7.85.

Es krystallisirt in farblosen, meist warzenförmig vereinigten Nadeln und schmilzt bei 65°. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich und zerfliesst an feuchter Luft nach einiger Zeit. In heissem Essigäther ist es ebenfalls leicht, in gewöhnlichem Aether dagegen sehr schwer löslich.

Eine wässrige Lösung, welche 9.47 pCt. enthielt und das specifische Gewicht 1.024 hatte, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 27.20° nach rechts. Somit beträgt die specifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = +140.2°$. Birotation wurde nicht beobachtet.

Im Uebrigen gleicht das Aethylglucosid der Methylverbindung. Es reducirt die Fehling'sche Lösung beim kurzen Aufkochen gar nicht. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es ziemlich rasch hydrolysirt. Ebenso, nur viel langsamer, wirkt Invertin bei 50°. Dem entspricht auch das Verhalten gegen Bierhefe, über welches vor Kurzem [1]) schon berichtet wurde.

Methylgalactosid, $C_6H_{11}O_6 . CH_3$.

1 Theil Galactose wird in demselben Gewicht heissem Wasser gelöst und dann unter guter Abkühlung mit 8 Th. frisch bereiteter und bei 0° gesättigter methylalkoholischer Salzsäure vermischt. Wenn die Flüssigkeit 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hat, ist sie rothbraun gefärbt und reducirt die Fehling'sche Lösung kaum mehr. Sie wird nun unter sehr guter Kühlung in die doppelte Menge Wasser gegossen, mit reinem Baryumcarbonat neutralisirt, schliesslich zur Zerstörung von Chlorhydrinen mit Aetzbaryt alkalisch gemacht und nach 1 Stunde wieder durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt. Verdampft man das Filtrat im Vacuum aus einem Bade, welches nicht über 50° erwärmt ist, so bleibt ein Gemisch von Chlorbaryum und einem dicken Syrup, welches mit der zehnfachen Menge absolutem Alkohol ausgekocht wird. Der Rückstand muss noch wiederholt verrieben und mit heissem Alkohol ausgelaugt werden, um alles Glucosid zu lösen. Die Filtrate lassen beim Eindampfen einen Syrup zurück, welcher ziemlich viel Chlorbaryum enthält. Durch Alkohol lässt sich dasselbe nicht vom Glucosid trennen, weil es mit demselben zugleich in Lösung geht. Man entfernt es deshalb besser, indem man den Syrup in wenig Wasser löst und mit überschüssigem, fein gepulvertem Silbersulfat schüttelt. Aus dem Filtrat

[1]) E. Fischer und H. Thierfelder, diese Berichte 27, 2031.

wird das gelöste Silber mit Salzsäure und die Schwefelsäure mit Baryumhydroxyd quantitativ gefällt und dann die Flüssigkeit wiederum im Vacuum bei 50° verdampft. Beim Erkalten krystallisirt das Methylgalactosid heraus. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute an reinem Product beträgt etwa 25 pCt. der Galactose. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet enthält das Methylgalactosid 1 Molekül Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}O_6 . CH_3 + H_2O$.

Procente: C 39.62, H 7.54.

Gef. » » 39.39, 39.41, » 7.57, 7.45.

Das Krystallwasser entweicht vollkommen beim 25—30stündigen Erhitzen auf 85—90° im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}O_6 . CH_3 + H_2O$.

Procente: H_2O 8.49.

Gef. » » 8.57, 8.64.

Die Analyse der getrockneten Substanz endlich gab:

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}O_6 . CH_3$.

Procente: C 43.29, H 7.21.

Gef. » » 42.95, 42.95, » 6.90, 7.12.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol beim Abkühlen in feinen Nadeln, beim langsamen Verdunsten derselben Lösung erhält man sie in ziemlich grossen, schief abgeschnittenen Säulen. Sie ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer und in Aether fast gar nicht löslich. Sie schmeckt süss. Wasserhaltig, beginnt sie bei 105° zu sintern und schmilzt gegen 110°. Der Schmelzpunkt des getrockneten Präparates liegt bei 111—112°.

Die wässrige Lösung des Galactosids, welche 9.92proc. war und das specifische Gewicht 1.0296 hatte, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 33.38° nach rechts. Die specifische Drehung beträgt somit: $[\alpha]_D^{20} = +163.4°$. Birotation wurde nicht beobachtet.

Der Methylgalactosid reducirt die Fehling'sche Lösung erst beim längeren Kochen ganz schwach. Durch verdünnte Säuren wird es gerade so wie das Methylglucosid ziemlich rasch in seine Componenten gespalten. Dagegen wird es von Bierhefe (Reinkultur von »Brauereihefe« [Hefe Frohberg]) nicht vergohren und ebensowenig konnte nach 8stündiger Behandlung mit Invertin bei 50° eine Spaltung der Verbindung beobachtet werden.

Aethylgalactosid, $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$.

Dasselbe wird auf die gleiche Art wie die vorhergehende Verbindung gewonnen. Die Ausbeute betrug 20 pCt. des angewandten Zuckers. Für die Analyse war das Präparat bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_6$.

Procente: C 46.15, H 7.69.

Gef. » » 46.02, » 7.82.

Aber auch im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, enthält es kein Krystallwasser. Es bildet feine, farblose Nadeln, welche bei 135—136° (138—139° corr.) schmelzen und im Uebrigen der Methylverbindung sehr ähnlich sind.

Von Bierhefe (Reinkultur »Hefe Frohberg«) und Invertin wird es ebenfalls nicht verändert.

Die wässrige Lösung, welche 9.47 pCt. enthielt und das specifische Gewicht 1.0273 besass, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 34.78° nach rechts. Die specifische Drehung beträgt somit: $[\alpha]_D^{20} = +178.75°$. Birotation wurde nicht beobachtet.

Benzylarabinosid, $C_5H_9O_5 . CH_2 . C_6H_5$.

Während das Benzylglucosid recht schwer krystallisirt und deshalb bisher nicht in reinem Zustande dargestellt worden ist, zeichnet sich das Arabinosid durch geringe Löslichkeit in Wasser und grosse Neigung zum Krystallisiren aus.

Um dasselbe zu gewinnen, wird ein Gemisch von 5 g fein gepulverter Arabinose und 20 g Benzylalkohol, welches in einer Stöpselflasche durch eine Kältemischung gekühlt ist, mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Beim andauernden Schütteln geht der Zucker im Laufe von 1—1½ Stunden vollkommen in Lösung und die Flüssigkeit nimmt allmählich eine rothbraune Farbe an. Wenn dieselbe nach 2—3stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht mehr reducirt, wird sie mit der dreifachen Menge kalten Wassers vermischt und sofort mit Baryumcarbonat neutralisirt. Der Ueberschuss des letzteren wird mit dem ölig abgeschiedenen Benzylalkohol durch Filtration entfernt und der Rest des Alkohols ausgeäthert.

Die wässrige Mutterlauge hinterlässt beim Eindampfen im Vacuum ausser Chlorbaryum einen Syrup, welcher durch mehrmaliges Auslaugen mit heissem absolutem Alkohol von dem Salz getrennt wird. Das verdampfte alkoholische Filtrat giebt wieder einen dicken Syrup, welcher bei längerem Stehen das Glucosid krystallinisch abscheidet. Seine Menge beträgt etwa 40 pCt. des angewandten Zuckers. Für die Analyse wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}O_5$.

Procente:	C 60.00,	H 6.66.
Gef. »	» 59.75.	» 6.68.

Das Benzylarabinosid krystallisirt aus Wasser und Alkohol in farblosen, feinen Nadeln oder Blättchen, welche bei 169—170° (172—173° corr.) schmelzen. In Wasser und Alkohol ist es in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte dagegen recht wenig löslich. So fällt es z. B. noch aus der 1proc. wässrigen Lösung bei längerem Stehen aus. Sein Geschmack ist schwach, aber anhaltend bitter.

Von warmen verdünnten Säuren wird es leicht gespalten, dagegen wird es weder von Invertin noch von Brauereihefe (Hefe Frohberg) verändert.

Die wässerige Lösung, welche 1.03 pCt. enthielt und das spec. Gewicht 1.0013 hatte, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 4.44° nach rechts. Die specifische Drehung beträgt somit: $[\alpha]_D^{20} = +215.2$. Wegen der starken Verdünnung der Lösung ist die Zahl mit einem ziemlich grossen Fehler behaftet. Birotation wurde nicht beobachtet.

Anhangsweise erwähnen wir noch zwei neue Glucoside, welche aber nicht krystallisirt erhalten und deshalb auch nicht analysirt worden sind.

Propylglucosid. Dasselbe wird aus Traubenzucker und Normalpropylalkohol in der gleichen Art bereitet und gereinigt wie das Aethylglucosid. Beim Verdunsten seiner Lösung in Essigäther über Schwefelsäure bleibt es als farblose, harte, amorphe Masse zurück, welche sehr hygroskopisch ist und die Fehling'sche Lösung kaum reducirt.

Glyceringlucosid. Fein gepulverter Traubenzucker wird mit der doppelten Menge käuflichen, reinen Glycerins (welches bekanntlich etwas Wasser enthält) auf dem Wasserbade erwärmt, bis klare Lösung erfolgt und dann die Flüssigkeit unter sehr guter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Das Gemisch bleibt bei Zimmertemperatur stehen. Wenn dasselbe nach 4—5 Stunden keine Dämpfe von Salzsäure mehr ausstösst, wird von Neuem Salzsäuregas eingeleitet und diese Operation noch mehrmals wiederholt, bis nach einigen Tagen die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Sie wird dann ebenso behandelt wie beim Methylgalactosid. Zur Entfernung des überschüssigen Glycerins wird schliesslich der aschefreie Syrup in absolutem Alkohol gelöst und das Glucosid durch Aether ausgefällt. Wiederholt man diese Operation mehrmals, so bleibt alles Glycerin in der Mutterlauge. Das so gewonnene Glyceringlucosid bildet einen fast farblosen, ganz dicken, süssen Syrup, welcher in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether aber fast gar nicht löslich ist, und welcher die Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird er leicht in die Componenten gespalten.

Ungleich schwieriger ist es, die Zucker mit den höherwerthigen Alkoholen, welche meist bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper sind, zu combiniren, weil es an einem passenden Lösungsmittel fehlt; denn Wasser, Alkohol und auch Essigsäure sind ausgeschlossen. Man könnte allerdings daran denken, den Zucker in dem geschmolzenen Alkohol aufzulösen, aber bei den hohen Temperaturen, die hierfür erforderlich sind, wird der Zucker durch die Salzsäure zerstört. Ausserdem würde es nicht leicht sein, die bei einer solchen Reaction entstehenden Glucoside von dem unveränderten Alkohol zu trennen.

Glucosido-Säuren.

Als einziger Repräsentant derselben ist früher die Verbindung der Milchsäure mit dem Traubenzucker unter dem Namen Milchsäureglucosid als amorphe Masse kurz beschrieben worden. Beachtenswerther sind wegen der nahen Beziehungen zu den Disacchariden die nachfolgenden Derivate der Gluconsäure.

Glucosido-Gluconsäure, $C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$.

7 g reiner, fein gepulverter und gesiebter Traubenzucker werden mit 10 g syrupförmiger Gluconsäure, welche durch starkes Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnen ist und noch etwa 5 pCt. Wasser enthält, auf dem Wasserbade so lange unter Umrühren erhitzt, bis klare Lösung erfolgt. Dieselbe wird dann auf 40° abgekühlt und bei dieser Temperatur mit Salzsäuregas gesättigt, wobei es nöthig ist, die zähe Flüssigkeit fortwährend zu bewegen. Sie färbt sich bei dieser Operation dunkel. Wenn nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur die Salzsäure ganz absorbirt ist, wird von Neuem eingeleitet und dies fünf- bis sechsmal wiederholt, bis eine Probe der Masse Fehling'sche Lösung kaum mehr reducirt. Dieser Punkt wird nach 5—6 Tagen erreicht. Man löst jetzt den tief dunklen Syrup in der fünffachen Menge Eiswasser und neutralisirt sofort mit reinem angeschlemmtem Bleicarbonat. Die Mutterlauge wird durch Schwefelsäure vom Blei und das Filtrat durch Silberoxyd von Chlor befreit, dann das gelöste Silber quantitativ mit Salzsäure und der Rest der Schwefelsäure ebenso mit Aetzbaryt gefällt. Das Filtrat wird, nachdem es durch Schütteln mit Thierkohle völlig geklärt und entfärbt ist, im Vacuum aus einem nicht über 50° erwärmten Bade zum dicken Syrup verdampft.

Um daraus die überschüssige Gluconsäure zu entfernen, versetzt man ihn mit ziemlich viel, möglichst trockenem Eisessig (etwa 200 ccm), wodurch die Glucosidosäure als flockiger Niederschlag gefällt wird. Man filtrirt denselben sofort auf der Saugpumpe, wäscht sorgfältig mit Aether und bringt das hygroskopische Product alsbald in den Exsiccator. Wenn er nach einigen Stunden weniger zerfliesslich geworden ist, wird er mit absolutem Aether verrieben, filtrirt und von neuem über Schwefelsäure getrocknet. Das Product ist ein farbloses amorphes Pulver von schwach säuerlichem Geschmack. Seine Menge beträgt etwa 40 pCt. des angewandten Zuckers, weitere 25 pCt. desselben lassen sich aus der essigsauren Lösung durch Fällen mit Aether gewinnen, aber dies Präparat ist etwas weniger rein.

Das so erhaltene Product ist ein Gemisch von Säure und Lacton. Es löst sich in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol und Aether fast gar nicht. Die wässrige Lösung wird von zweifach-basisch-essigsaurem Blei und von basischem Bleinitrat gefällt. Dagegen sind die

neutralen Salze in Wasser sehr leicht löslich und amorph. Für die Analyse diente das Kalksalz. Für seine Bereitung wurde die Säure in wässriger Lösung mit überschüssigem reinem Calciumcarbonat gekocht, das Filtrat verdampft und der bleibende Syrup ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Nach einigen Tagen war derselbe zu einer weissen, leicht zerreiblichen Masse erstarrt, welche bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$.

Procente: Ca 5.30, C 38.19, H 5.57.

Gef. » » 5.23, » 37.35, » 5.82.

Trotz der ziemlich erheblichen Differenz im Kohlenstoff lassen doch die Zahlen über die Zusammensetzung des Salzes keinen Zweifel. Noch beweisender für obige Formel ist das Resultat der Hydrolyse.

Beim einstündigen Erwärmen mit der zehnfachen Menge 5proc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird die Glucosido-Gluconsäure wahrscheinlich vollkommen gespalten in Traubenzucker und Gluconsäure, welche beide nach bekannten Methoden [1]) isolirt und identificirt wurden.

Von Bierhefe (Hefe Frohberg) wird das Kalksalz nicht vergohren, ebensowenig scheint es von Invertin gespalten zu werden.

Wie zuvor schon erwähnt, halten wir die Glucosido-Gluconsäure für ein Isomeres der Maltobionsäure. Ob Structur- oder Stereoisomerie vorliegt, lässt sich nicht sagen. Leider ist es uns nicht gelungen, die Säure resp. ihr Lacton in den zugehörigen Zucker zu verwandeln. Wir hatten gehofft, auf dem Wege zur Isomaltose zu kommen, welche bekanntlich aus dem Traubenzucker auf die gleiche Art durch Salzsäure entsteht.

Galactosido-Gluconsäure, $C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$.

Die Verbindung wird ebenso hergestellt wie die vorhergehende, nur ist es nöthig, dem Gemisch von Galactose und Gluconsäure vor dem Einleiten der Salzsäure etwas Wasser und zwar ein Drittel vom Gewicht des Zuckers zuzufügen, um die allzu zähe Masse dünnflüssiger zu machen.

Die Analyse des ebenfalls amorphen und bei 100° getrockneten Kalksalzes gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$.

Procente: Ca 5.30, C 38.19, H 5.57.

Gef. » » 5.32, » 37.28, » 5.59.

Die Verbindung ist der vorhergehenden zum Verwechseln ähnlich. Sie kann aber davon leicht durch die Hydrolyse unterschieden werden, denn sie liefert dabei neben Gluconsäure nur Galactose.

Die Arabinosido-Gluconsäure wird genau auf dieselbe Art aus Gluconsäure und Arabinose gewonnen. Aber ihre Reinigung ist

schwieriger, da sie durch Eisessig nicht in Flocken, sondern als zäher Syrup gefällt wird.

Der Vollständigkeit halber haben wir endlich den Traubenzucker mit Glycol- und Glycerinsäure combinirt.

Zur Bereitung der Glucosido-Glycolsäure wurde Traubenzucker mit der doppelten Menge Glycolsäure auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und das erkaltete Gemisch mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Bei wiederholtem Einleiten von Salzsäure war nach 6 Tagen der Zucker fast vollständig verschwunden. Das Rohproduct wurde ebenso behandelt, wie bei der Glucosido-Gluconsäure und der schliesslich resultirende Syrup mehrmals in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, wodurch die überschüssige Glycolsäure leicht entfernt wird. Im frischgefällten Zustande ist die Glucosido-Glycolsäure flockig und sehr hygroskopisch, nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine amorphe harte Masse, welche die Fehling'sche Lösung nicht reducirt und durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in Zucker und Glycolsäure gespalten wird.

Die Glucosido-Glycerinsäure wird auf dieselbe Art dargestellt. Nur ist es vortheilhafter, hier den Traubenzucker in der dreifachen Menge Glycerinsäure bei 100° zu lösen.

---

461. Emil Fischer: Ueber einige Osazone und Hydrazone der Zuckergruppe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

i-Phenyl-Xylosazon.

Ebenso wie die anderen mehrwerthigen Alkohole wird der Xylit von Brom und Soda zu einer Pentose oxydirt, und letztere kann leicht in Form ihres Phenylosazons isolirt werden. Dieses Product ist aber nicht identisch mit dem Osazon der natürlichen Xylose; es unterscheidet sich davon nicht allein durch den viel höheren Schmelzpunkt und die geringere Löslichkeit, sondern auch durch die optische Inactivität. Dieses Resultat war vorauszusehen, denn der Xylit selbst ist durch intramoleculare Compensation inactiv und wird mithin bei der Oxydation ein Gemisch der beiden optisch entgegengesetzten Pentosen liefern müssen. Da es ferner für die Osazonbildung gleichgiltig ist, ob man eine Aldose oder Ketose verwendet, so halte ich die obige Verbindung, welche in ihrem gesammten Charakter den

[1]) E. Fischer und J. Meyer, diese Berichte 22, 1942 und 363.

Osazonen der gewöhnlichen Zucker durchaus entspricht, für die racemische Form des Xylosazons. Die Verbindung ist besonders deshalb beachtenswerth, weil sie mit dem Glucosazon verwechselt werden kann.

Der zu den nachfolgenden Versuchen benutzte Xylit wurde durch Reduction der Xylose dargestellt. Da diese Operation je nach der Ausführung recht verschiedene Resultate liefert, so mögen hier die günstigsten Bedingungen Erwähnung finden. 20 g Xylose werden in 200 ccm Wasser gelöst, auf 10° abgekühlt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, und dann nach Zusatz von 100 g 2½ proc. Natriumamalgam kräftig und andauernd geschüttelt. Durch häufigen Zusatz von Schwefelsäure wird die Flüssigkeit immer schwach sauer gehalten und Erwärmung durch zeitweises Abkühlen in Eiswasser verhindert. Ist die erste Portion des Amalgams nach etwa ½ Stunde verbraucht, so wird die gleiche Menge hinzugefügt. Wenn 300 g des Reductionsmittels auf diese Art ausgenutzt sind und bei Weitem die grösste Menge des Zuckers verschwunden ist, lässt man die Flüssigkeit schwach alkalisch werden und setzt dann das Schütteln mit neuem Amalgam fort, bis 1 ccm der Flüssigkeit nur noch 0.1 ccm Fehling'sche Lösung reducirt. Diesen Punkt erreicht man in etwa 3 Stunden bei einem Gesammtverbrauch von 400 g Amalgam. Man neutralisirt dann die Lösung mit Schwefelsäure, verdampft bis zur Krystallisation des Natriumsulfates und vermischt mit der 5fachen Menge absolutem Alkohol. Das Filtrat wird verdampft und der Rückstand abermals mit warmem, absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Abdampfen bleibt dann der Xylit als farbloser Syrup, welcher nur Spuren von Asche enthält und für die meisten Zwecke direct verwendet werden kann; seine Menge ist ungefähr gleich der des angewandten Zuckers. Für die Oxydation wurden 5 g von diesem Syrup mit 12 g krystallisirter Soda in 40 g Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf etwa 10° 5 g Brom hinzugefügt; dasselbe löste sich beim Umschütteln bald und die Anfangs rothgelbe Flüssigkeit war nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur farblos geworden. Sie wurde nun mit Schwefelsäure übersättigt und das frei werdende Brom durch schweflige Säure reducirt. Zur Bereitung des Osazons muss nun die Lösung zunächst mit Natronlauge alkalisch gemacht und durch Essigsäure neutralisirt werden. Fügt man dann 5 g reines Phenylhydrazin und die gleiche Menge 50 proc. Essigsäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, so beginnt nach 5—10 Minuten die Krystallisation des Osazons. Seine Menge betrug nach einstündigem Erhitzen 0.75 g, nach weiteren 3 Stunden noch 0.25 g.

Die Krystalle wurden heiss filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, zur Reinigung in der 100fachen Menge siedenden Alkohols gelöst und nach Zusatz der gleichen Menge

heissen Wassers langsam abgekühlt. Dabei fällt das Osazon in feinen gelben Krystallen, welche dem blossen Auge als Blättchen erscheinen, in Wirklichkeit aber aus sehr feinen Nadeln bestehen. Die Analyse, für welche dasselbe bei 105° getrocknet war, gab zwar keine ganz scharfen Resultate, aber dieselben sind doch für die Formel eines Pentosazons entscheidend.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_4O_3$.

Procente: C 62.19, H 6.1, N 17.07.

Gef. » » 61.53, 61.6, » 6.26, 6.17, » 16.74.

Das *i*-Xylosazon ist in heissem Wasser und in Aether fast unlöslich, auch vom siedenden absoluten Alkohol verlangt es etwa 100 Theile. Beim raschen Erhitzen schmilzt es zwischen 210—215° unter Zersetzung. Durch sehr geringe Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt um 10° erniedrigt. Alle diese äusseren Eigenschaften sind denen des Glucosazons so ähnlich, dass eine Verwechslung leicht stattfinden kann.

Abgesehen von der Elementaranalyse hat man aber in der optischen Untersuchung ein sicheres Mittel, die beiden Verbindungen zu unterscheiden. Zu dem Zweck löst man, wie früher schon angegeben, 0.1 g fein zerriebenes Osazon in 12 ccm heissem Eisessig rasch auf, kühlt sofort auf Zimmertemperatur und prüft im 1 dcm-Rohr; während das *d*-Glucosazon unter diesen Umständen nach links dreht, ist das *i*-Xylosazon gänzlich inactiv.

Bei Anwendung von Natriumlicht ist die Absorption durch die gelbrothe Osazonlösung so stark, dass eine scharfe Beobachtung das Auge ausserordentlich anstrengt. Ich benutze deshalb jetzt für diesen speciellen Fall auch beim Halbschattenapparat weisses Licht und zwar das so überaus bequeme Auer'sche Gas-Glühlicht. Bei Anwendung desselben beträgt die Drehung der oben erwähnten Glucosazonlösung 0.65° nach links, während früher[1]) bei Natriumlicht, wo allerdings die Ablesung unsicherer war, 0.85 gefunden wurde.

Phenyl-Turanosazon.

Nach den Beobachtungen von A. Alekhine[2]) zerfällt die Melezitose bei partieller Hydrolyse in Glucose und Turanose. Für letztere leitet er aus der Analyse des amorphen Zuckers und seiner ebenfalls amorphen Natriumverbindung die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ ab. Durch die Güte des Hrn. Dr. Konowaloff aus Moskau erhielt ich eine Probe dieses interessanten Zuckers, und ich hielt es nicht für überflüssig, sein Phenylosazon zu untersuchen, um einerseits die obenerwähnte Formel, welche nur aus der Analyse amorpher Substanzen

[1]) Diese Berichte 23, 385.

[2]) Ann. Chim. Phys. [VI], 18, 532 (1889).

abgeleitet ist, zu prüfen und andrerseits die Turanose mit der von mir synthetisch gewonnenen Isomaltose zu vergleichen.

Dass der Zucker sich mit Phenylhydrazin verbindet, ist schon von Alekhine angegeben und von Maquenne bestätigt worden; aber es fehlt jede genauere Angabe über die Eigenschaften der Substanz.

Um dieselbe zu bereiten, wurden 2 g der mir übergegebenen Turanose, welche noch etwas Traubenzucker enthielt, in 8 g Wasser gelöst, mit 2 g reinem Phenylhydrazin und 2 g 50 proc. Essigsäure vermischt und 2 Stunden in einem mit Kühlrohr versehenen Gefäss auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei scheidet sich das Glucosazon, welches aus dem Traubenzucker entsteht, aus, während das Turanosazon erst beim Erkalten krystallisirt und die Flüssigkeit in einen dicken Brei verwandelt. Der gesammte Niederschlag wird nach einstündigem Stehen in der Kälte möglichst stark abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, schliesslich abgepresst und dann mit 10 ccm Wasser ausgekocht; hierbei geht das Turanosazon völlig in Lösung und scheidet sich beim Erkalten alsbald wieder als äusserst fein krystallisirter, fast gallertartig aussehender, schmutzig-gelber Niederschlag aus. Derselbe wird abermals filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und abgepresst. Das Product ist noch keineswegs rein und färbt sich beim Trocknen im Vacuum braunroth; es wird deshalb am besten noch feucht 1—2 Mal aus der 20 fachen Menge 40 proc. heissen Alkohols umkrystallisirt. Das so gereinigte Product bildet äusserst feine, meist kugelig vereinigte Nadeln, welche auch beim Trocknen über Schwefelsäure ihre gelbe Farbe behalten. Für die Analyse wurde es im Vacuum bei 65° bis zum constanten Gewicht getrocknet, was 6 Stunden dauerte. Obschon die nachfolgenden Resultate nicht besonders scharf sind, so lassen sie doch über die Zusammensetzung der Verbindung keinen Zweifel und bestätigen die von Alekhine angenommene Formel der Turanose:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}O_9(N_2H.C_6H_5)_2$.

Procente: C 55.38, H 6.14, N 10.77.

Gef. » » 54.9, » 6.44, » 10.49.

Das Phenyl-Turanosazon löst sich schon in 5 Theilen heissem Wasser völlig auf und scheidet sich daraus in der schon erwähnten, äusserst feinen, fast gallertartig erscheinenden Form ab; es ist dadurch leicht von dem viel schwerer löslichen und alsbald schön krystallisirenden Maltosazon oder auch Lactosazon zu unterscheiden. Dagegen gleicht es in diesen Eigenschaften dem Isomaltosazon; glücklicherweise weicht es aber von letzterem wieder sehr stark im Schmelzpunkte ab. Denn das reine Turanosazon schmilzt beim raschen Erhitzen erst bei 215—220° unter Zersetzung; geringe Verunreinigungen, wie sie dem rohen Producte anhaften und wie sie beim län-

geren Aufbewahren oder bei mehrstündigem Erhitzen desselben auf 105° entstehen, können allerdings den Schmelzpunkt um 20° und mehr erniedrigen.

Da nach den vorliegenden Beobachtungen die Turanose unzweifelhaft von der Isomaltose verschieden ist, und da sie ferner nach der Beobachtung von Alekhine bei der Hydrolyse nur Traubenzucker liefert, so giebt es bereits drei verschiedene Disaccharide des Traubenzuckers, welche nach dem Verhalten gegen Phenylhydrazin zu schliessen, eine sehr ähnliche Structur besitzen.

Arabinose-Parabromphenylhydrazon,

$C_5H_{10}O_4 . N_2H . C_6H_4 . Br.$

Wie schon früher kurz erwähnt[1]), ist diese Verbindung im Gegensatz zu den meisten Hydrazonen der Zuckergruppe in Wasser schwer löslich und kann deshalb zur Erkennung der Arabinose benutzt werden. Zur Darstellung derselben löst man 6 Theile reines *p*-Bromphenylhydrazin in 80 Theilen warmem Wasser und 20 Theilen 50procentiger Essigsäure und fügt nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur eine Lösung von 5 Theilen Arabinose in etwa 50 Theilen Wasser hinzu. Nach 5—10 Minuten beginnt die Krystallisation des Hydrazons, welches feine, farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln bildet. Dasselbe wird nach einer Stunde filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Für die Analyse diente ein aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirtes Präparat.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}O_4 . N_2H . C_6H_4 . Br.$
Procente: N 8.77.
Gef. » » 8.66.

Aus heissem Wasser oder aus 50procentigem warmem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt das Product nicht ganz constant zwischen 150—155°; aus absolutem Alkohol oder Aceton umkrystallisirt, fängt es beim raschen Erhitzen auch gegen 150° an zu sintern, schmilzt aber erst völlig gegen 162° (corr. 165°). Die geschmolzene Masse bräunt sich dann bei derselben Temperatur langsam und zersetzt sich unter Gasentwicklung.

Das Hydrazon verlangt von heissem Wasser ungefähr 40 Theile zur Lösung und scheidet sich daraus beim Erkalten sofort wieder krystallinisch ab. In heissem, absolutem Alkohol und Aceton ist es noch schwerer löslich, krystallisirt aber aus diesen Lösungen sehr viel langsamer heraus; am leichtesten wird es von heissem 50procentigem Alkohol aufgenommen, welcher deshalb auch zum Umkrystallisiren am besten geeignet ist. Von kalter concentrirter Salzsäure

[1]) Diese Berichte 24, 4221.

(sp. G. 1.19) wird es leicht gelöst und nach kurzer Zeit in die Componenten gespalten.

Handelt es sich um den Nachweis der Arabinose, so verwendet man als Reagens eine Lösung von 1 Theil *p*-Brombenylhydrazin, 3.5 Theilen 50procentiger Essigsäure und 12 Theilen Wasser, welche am besten frisch bereitet wird, da sie bei Luftzutritt ziemlich rasch verdirbt. In einer 1procentigen wässrigen Lösung von Arabinose erzeugt das Reagens, wenn man die Menge so wählt, dass auf 1 Theil Zucker ungefähr 2 Theile Hydrazin treffen, bei Zimmertemperatur schon nach einer halben Stunde eine Krystallisation des Hydrazons. Dieselbe dauert einige Stunden fort, und das Product ist nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht zu identificiren. Selbst in einer Lösung, welche nur ein halbes Procent Arabinose enthält, tritt unter denselben Bedingungen die Krystallisation nach längerer Zeit ein. Xylose und Traubenzucker geben bei der gleichen Behandlung kein Hydrazon; dass diese Probe also zur Unterscheidung der beiden natürlichen Pentosen dienen kann, ist selbstverständlich, und dass sie auch zum Nachweis der Arabinose bei Gegenwart von Xylose brauchbar ist, beweist folgender Versuch:

0.2 g Arabinose und 0.4 g Xylose wurden in 5 ccm Wasser gelöst und soviel von obigem Reagens zugefügt, dass die Mischung 0.7 g Bromphenylhydrazin enthielt. Nach $^3/_4$ Stunden begann die Krystallisation, und nach 12 Stunden war der grösste Teil der Arabinose gefällt.

Zu beachten ist bei dieser Probe nur die leichte Bildung des Acetyl-Parabromphenylhydrazins[1]), welches beim gelinden Erwärmen des obigen Reagens oder auch schon beim längeren Stehen desselben entsteht und wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser auskrystallisirt. Aber dasselbe kann von dem Arabinose-Parabromphenylhydrazon leicht unterschieden und auch getrennt werden, weil es in heissem Alkohol sehr löslich ist.

i-Phenyl-Arabinosazon.

Der aus dem Adonit durch Oxydation entstehende Zucker liefert ein Phenylosazon, welches ich, einerseits aus theoretischen Gründen, andererseits wegen der äusseren Aehnlichkeit mit dem Osazon der *l*-Arabinose für die racemische Form des letzteren gehalten und *i*-Arabinosazon[2]) genannt habe. Dieselbe Verbindung wurde gleichzeitig von Hrn. A. Wohl[3]) aus der *i*-Arabinose erhalten; er fand aber den Schmelzpunkt 16° höher, wie ich, nämlich bei 163°. Um diese Differenz aufzuklären, habe ich das Product aus Adonit noch-

[1]) Diese Berichte 26, 2191. [2]) Diese Berichte 26, 637.
[3]) Diese Berichte 26, 742.

mals nach der früheren Angabe dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser sorgfältig gereinigt. Dabei ist der Schmelzpunkt erheblich gestiegen, derselbe lag beim raschen Erhitzen zwischen 166 und 167° (corr. 169—170°); in der dunkelrothen Flüssigkeit trat langsam Gasentwicklung und schliesslich totale Zersetzung ein. Das Osazon bildet reingelbe, feine Nadeln und gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften sehr den activen Componenten. Wegen seines höheren Schmelzpunktes ist es als eine wahre racemische Verbindung anzusehen.

462. S. Gabriel und Theodor Posner: Zur Kenntniss des o-o_1-α-Tricyandibenzyls.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

Gelegentlich der Benzoylirung des o-Cyanbenzylcyanids [1]) hatten wir ein bei 114° schmelzendes Nebenproduct von der Formel $C_{17}H_{11}N_3$ erhalten, welches entweder in dem angewandten rohen Dicyanid enthalten oder aus ihm durch die Einwirkung des Alkalis nach der Gleichung:

$$2\,CN\,C_6H_4\,CH_2\,CN = HCN + C_{17}H_{11}N_3$$

entstanden sein konnte. Die Constitution der Verbindung wurde bald aufgeklärt durch ihre Synthese aus o-Cyanbenzylcyanid und o-Cyanbenzylchlorid, welche unter dem Einflusse von Alkali im Sinne des Schemas

$$CN\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,CN + CN\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2Cl = HCl + C_{17}H_{11}N_3$$

verläuft und ungezwungen zur Constitutionsformel

$$C_6H_2{<}\begin{matrix}CH(CN)\,.\,CH_2\\CN\qquad\quad CN\end{matrix}{>}C_6H_4 = (o\text{-}o_1\text{-}\alpha)\text{-Tricyandibenzyl}$$

führt.

Dieses Trinitril bildet den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Wir wollen daher die Darstellung desselben nach einem etwas abgeänderten Verfahren voranschicken, welches weit bessere Ausbeuten, als sie früher erzielt worden sind, ergiebt.

7 g o-Cyanbenzylcyanid und 7.5 g o-Cyanbenzylchlorid werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach völligem Erkalten der Flüssigkeit allmählich mit 20 ccm 2.5fach normaler alkoholischer Kalilauge unter Umschwenken und Kühlung versetzt: nach 24 Stunden

[1]) Diese Berichte 27, 831, 835.

filtrirt man das ausgeschiedene Krystallpulver ab, wäscht es mit verdünntem Alkohol und dann zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser; die Ausbeute beträgt 7.8 g, d. h. etwa 60 pCt. der theoretischen.

1. Verseifung des Tricyanids.

In der Hoffnung, die entsprechende Dibenzyltricarbonsäure zu erhalten, haben wir das Tricyanid zunächst mit starker Salzsäure behandelt: sie wirkt erst bei höheren Temperaturen ein, und zwar ergiebt sie nach mehrstündiger Digestion bei 200—230° statt der erwarteten Säure einen indifferenten, hochschmelzenden Körper, welcher nach seinen Eigenschaften mit dem weiter unten beschriebenen Nebenproduct (A.) identisch ist.

Wir wandten daher statt der Salzsäure schliesslich Bromwasserstoffsäure an, welche unter folgenden Bedingungen eine wenigstens partielle Verseifung herbeiführt.

Kocht man das Trinitril mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1.47 am Rückflusskühler, so schmilzt es zunächst und geht theilweise in Lösung; nach einer halben Stunde beginnt die Abscheidung einer hellgelben, körnigen Substanz; im Verlauf von 2—3 Stunden hat sich die kochende Flüssigkeit in einen gelblichen Brei verwandelt, den man alsdann mit Wasser verdünnt und filtrirt. Auf dem Filter verbleibt eine gelbliche, körnige Masse; sie löst sich zum weitaus grössten Theile in Ammoniak mit intensiv gelber Farbe, während ein Rückstand hinterbleibt, der aus unverändertem Trinitril (Schmp. 114°) und geringen Mengen eines in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Nebenproductes (A.) besteht. Letzteres krystallisirt aus sehr viel siedendem Eisessig oder heissem Nitrobenzol in farblosen Nadeln, schmilzt oberhalb 300° und sublimirt dabei in glitzernden, farblosen Blättchen. Die Analyse desselben: C 81.58, H 5.26, N 6.14 pCt., lässt keine einfache Beziehung zum Ausgangsmaterial erkennen: wahrscheinlich liegt ein hochmoleculares Condensationsproduct vor; darauf deuten auch die angeführten Eigenschaften hin. Zu einer Untersuchung reichte die geringe Menge der Substanz nicht aus.

Das in der gelben, ammoniakalischen Lösung enthaltene Hauptproduct der Verseifung fällt beim Uebersättigen mit Salzsäure als schneeweisser, feinpulveriger Niederschlag aus; es ist nahezu unlöslich in Alkohol, krystallisirt aus siedendem Eisessig in mikroskopischen, flachen Nadeln; es schmilzt bei 242°; doch variirt der Schmelzpunkt mit der Art des Erhitzens und wird z. B., wenn man die Substanz in das auf 240° vorgewärmte Bad taucht, bei etwa 250° gefunden.

Der Körper ist eine Säure von der Formel $C_{17}H_{13}NO_4$:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO_4$.

Procente: C 69.2, H 4.4, N 4.8.

Gef. » » 69.1, » 4.6. » 4.9.

und hat sich gemäss folgender Gleichung aus dem Trinitril gebildet:

$$C_{17}H_{11}N_3 + 4H_2O = 2NH_3 + C_{17}H_{13}NO_4.$$

Er könnte, da er auf O_4 nur noch N_1 enthält, eine Dicarbonsäure sein: leider gaben Basicitätsbestimmungen wegen der ausserordentlichen Oxydirbarkeit des Körpers in alkalischer Lösung (s. unter *6*) keine brauchbaren Zahlen. Die weiter unten beschriebene Methylirung führt aber zu dem Schlusse, dass die Säure einbasisch und zwar als

Dibenzyl-(*o*-o_1-α)-tricarbonsäureimid = α-Benzylhomophtalimid-o_1-carbonsäure, $C_6H_4 . CO_2H$ / CH_2 / $CH . CO$ / $C_6H_4 . CO$ >NH,

aufzufassen ist.

Kocht man die Verbindung $C_{17}H_{13}NO_4$ mit etwa 15 Th. Essigsäureanhydrid, so entsteht eine klare hellgelbe Lösung, welche beim Erkalten zu einem Brei farbloser Nadeln vom Schmp. 263° gesteht. Sie besitzen die Formel $C_{17}H_{11}NO_3$:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}NO_3$.

Procente: C 73.6, H 4.0, N 4.9.

Gef. » » 73.5, » 4.2, » 5.3.

unterscheiden sich mithin durch einen Mindergehalt von Wasser von dem Ausgangsmaterial. Diese Anhydroverbindung löst sich nicht mehr in kaltem Ammoniak, enthält also nicht mehr Carboxyl, giebt aber beim Erwärmen mit Alkalien eine citronengelbe Lösung, aus der durch Säuren wieder Benzylhomophtalimid-*o*-carbonsäure, $C_{17}H_{13}NO_2$, niedergeschlagen wird. Die Anhydrisirung scheint sich im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4 . COOH \\ CH_2 . CH \\ \quad C_6H_4 . CO . NH \end{matrix} \quad CO = H_2O + \begin{matrix} C_6H_4 . CO \\ CH_2 . C . CO \\ \quad C_6H_4 . CO \end{matrix} >NH$$

vollzogen zu haben, d. h. der Wasserstoff des Methins .CH. mit dem Hydroxyl als Wasser ausgetreten zu sein: für diesen Verlauf spricht die Beobachtung, dass das weiter unten beschriebene Methylderivat, welches statt .CH. die Gruppe .C(CH_3). enthält, unter analogen Bedingungen kein Anhydroproduct liefert. Bemerkenswerth ist allerdings die Leichtigkeit, mit welcher der durch die Anhydrisirung entstandene Fünfring, der den Anhydrokörper als Hydrindonderivat erscheinen lässt, unter dem Einfluss von Alkali wieder aufgespalten wird [1]).

[1]) Ueber die Aufspaltung des Hydrindonringes unter dem Einflusse von Alkali vergl. übrigens W. v. Miller und Rhode, diese Berichte **25**, 2098.

2. Methylirung des Dibenzyltricarbonsäureimids.

Da sich, wie bereits angedeutet, die Säure in alkalischer Lösung leicht freiwillig oxydirt, und daher die Reindarstellung von Salzen nicht gelang, haben wir die Anzahl sämmtlicher vertretbaren Wasserstoffatome der Säure dadurch bestimmt, dass wir ihre alkalische Lösung im geschlossenen Rohr mit Jodmethyl umsetzten.

5.9 g Dibenzyltricarbonsäureimid werden in 55 ccm 1.2fach normaler methylalkoholischer Kalilauge gelöst, sofort mit 8.5 g Jodmethyl versetzt und $1^1/_2$ Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Aus dem Rohrinhalt scheidet sich beim Stehen über Nacht ein farbloses Krystallpulver ab, welches man abfiltrirt, mit verdünntem Holzgeist und — zur Entfernung des mitausgeschiedenen Jodkaliums — mit Wasser auswäscht. In der alkoholischen Mutterlauge ist ein später (s. unter 5) zu beschreibendes Nebenproduct (B.) enthalten.

Das Hauptproduct (3.5 g) schiesst aus siedendem Holzgeist in rhombischen Kryställchen vom Schmp. 145° an und ist den Analysen zufolge ein Trimethylderivat der angewandten Säure, d. h.

$$C_{17}H_{10}NO_4(CH_3)_3 = C_{20}H_{19}NO_4:$$

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}NO_4$.

Procente: C 71.2, H 5.6,

Gef. » » 71.1, 71.0, » 5.8, 5.8.

Durch hydrolytische Spaltung und synthetischen Aufbau hat sich nachweisen lassen, dass das Trimethylproduct den

Methylester des α-Methyldibenzyl-(o-o_1-α)-tricarbonsäuremethylimids,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \,.\, COOCH_3\,(1) \\ | \\ CH_3 \\ | \\ (2)CH_3 . C \,.\, CO \\ | \\ C_6H_4 \,.\, CO \end{matrix} > NCH_3\,(3).$$

darstellt.

3. Spaltung der Trimethylverbindung mit Jodwasserstoff.

Kocht man die Trimethylverbindung mit etwa 10 Th. Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1.70, so entweicht Jodmethyl; nach einstündigem Kochen verdünnt man den Kolbeninhalt mit Wasser und erwärmt ihn zur Entfärbung mit Schwefligsäure, wobei farblose Oeltropfen ungelöst bleiben, die schon während des Siedens krystallinisch erstarren; weitere Mengen derselben Substanz scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit als farbloses Krystallpulver ab. Zur Reinigung wird die neue Substanz in einer kleinen Menge heissen Alkohols gelöst und die Lösung mit lauwarmem Wasser versetzt, worauf sich beim Stehen wasserklare, rhombische Krystalle abscheiden. Diese beginnen bei etwa 140° zu sintern und schmelzen bald darauf zu einer trüben Flüssigkeit, die gegen 145—147° völlig klar wird;

sie lösen sich leicht in Ammoniak, sowie in fixen Alkalien, stellen also eine Säure dar. Wie ihre Analyse ersehen lässt:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}NO_4$.

Procente: C 70.6, H 5.3.

Gef. » » 70.1, » 5.6.

ist aus dem Trimethylproduct durch den Jodwasserstoff nur eine Methylgruppe abgespalten worden, also nur eine Methoxylgruppe vorhanden gewesen, folglich muss die Trimethylverbindung ein Monomethylester, $C_{17}H_{10}(CH_3)_2NO_2 . CO_2CH_3 = C_{20}H_{19}NO_4$, und der Körper $C_{19}H_{17}NO_4$ die entsprechende freie Säure, d. h.

α-Methyldibenzyl-(o-o_1-α)-tricarbonsäuremethylimid,

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H \\ CH_2\end{cases}\quad\begin{matrix}CO . NCH_3 . CO \\ C(CH_3)\end{matrix}\quad\Big\rangle C_6H_4,$$

sein.

Um die in der Formel angedeutete Stellung der beiden Methylgruppen — die eine am Stickstoff, die andere an dem der Methylengruppe benachbarten α-Kohlenstoff — endgültig nachzuweisen, wurde eine

Synthese des Dimethylproductes

auf folgendem Wege versucht.

Man dampft eine Lösung von α-Methyl-o-homophtalsäure, $CO_2H . C_6H_4 . CH[CH_3]CO_2H$ [1]), in überschüssigem, wässrigem Methylamin bis zum Syrup ein und destillirt ihn alsdann: dabei entweichen zunächst Wasser und Methylamin, darauf destillirt zwischen 310—311° (759 mm Druck) ein nahezu farbloses Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Der Körper löst sich leicht in Holzgeist, Benzol, Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser, schiesst aus warmem, verdünntem Holzgeist in farblosen Nadeln vom Schmp. 64—66° an und besteht aus dem erwarteten

(α-n)-Dimethylhomophtalimid, $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)H . CO \\ CO\end{cases}\quad NCH_3$

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$.

Procente: C 69.8, H 5.8.

Gef. » » 69.5, » 6.2.

Das vorliegende Methylimid löst sich leicht in verdünnter Kalilauge mit intensiv gelber Farbe, und diese Lösung erstarrt auf Zusatz starker Kalilauge zu einem Brei citronengelber Nadeln, welche zweifellos ein Kaliumsalz $C_6H_4 . C(CH_3)K . CO . NCH_3 . CO$ darstellen, da älteren Erfahrungen zufolge beide Wasserstoffe der Methylengruppe des o-Homophtalimids leicht austauschbar sind.

[1]) S. Gabriel, diese Berichte 20, 2504.

Auf einem Austausch des eingetretenen Kaliums beruht der weitere Verlauf der Synthese.

Es werden nämlich 1.9 g α-n-Dimethylhomophtalimid mit 1.5 g o-Cyanbenzylchlorid in 10 ccm Holzgeist gelöst, mit 5.2 ccm 1.9fach normaler methylalkoholischer Kalilauge versetzt und dann im Rohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Eindampfen des Rohrinhaltes bleibt neben Chlorkalium ein bald krystallisirender Syrup, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser aus heissem Alkohol in farblosen Drusen, resp. kurzen Prismen anschiesst. Das Product schmilzt bei 117—118° und ist nach Ausweis der Analysen:

Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_2$

	Procente:	75.0,		H 5.3,		N 9.2.
Gef.	»	74.4,	74.6,	» 5.5,	5.8,	» 9.5.

das erwartete

o-Cyanbenzyl-α_1-n-dimethylhomophtalimid,

$$C_6H_4\begin{cases}CN\\CH_2\end{cases}\begin{matrix}CO\,.\,N(CH_3)\,.\,CO\\C(CH_3)\end{matrix}\Big\rangle C_6H_4.$$

Wenn sich diese Cyanverbindung zur entsprechenden Carbonsäure verseifen liess und letztere mit der vorher erwähnten dimethylirten Säure $C_{19}H_{17}NO_4$ identisch war, so war die Stellung der beiden Methylgruppen jener Säure im Sinne der bereits oben benutzten Constitutionsformel erwiesen.

Eine derartige Verseifung des Nitrils gelang indess nicht: bei längerem Kochen mit starker Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure blieb es nämlich unverändert. Als aber die Reactionstemperatur erheblich erhöht wurde, trat ausser der beabsichtigten Verseifung noch eine weitere Reaction ein, welche zu einem stickstofffreien Körper führte; dieser liess sich jedoch, wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, für den Constitutionsnachweis verwerthen.

Man erhitzt o-Cyanbenzyldimethylhomophtalimid mit der 10fachen Menge rauchender Salzsäure im Rohr zwei Stunden lang auf 220°; das Rohr öffnet sich ohne Druck; in der Salzsäure schwimmen bernsteingelbe Tropfen, welche beim Erkalten zu einem spröden Glase erstarren. Das glasige Product löst man in siedendem Alkohol, fügt dann siedendes Wasser bis zur eben noch verschwindenden Trübung hinzu und lässt erkalten, worauf sich beim Stehen über Nacht ein Krystallpulver abscheidet. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem warmem Alkohol verwandelt es sich in schief abgeschnittene, kurze Säulen, welche bei 150° erweichen und bei 160° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Ammoniak; ihre Analyse

ber. für $C_{18}H_{16}O_6$:

	Procente:	C 65.9,	H 4.9.
Gef.	»	» 66.1,	» 5.2.

und die Anwesenheit von Methylamin und Ammoniak in der Salzsäure lassen erkennen, dass die Reaction nach der Gleichung

$$C_{19}H_{16}N_2O_2 + 4H_2O = C_{18}H_{16}O_5 + NH_3 + NH_2CH_3$$

verlaufen ist, dass also

α-Methyldibenzyl-(*o*-o_1-α)-tricarbonsäure,

$$C_6H_4\begin{<}{CO_2H \atop CH_2}\quad{CO_2H \atop C(CH_3)}\quad{CO_2H}\begin{>}C_6H_4$$

vorliegt.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen kann man weitere Mengen derselben Säure und zwar zweckmässig in Form ihres Anhydrids, wie folgt, isoliren.

Das nach dem Verjagen des Alkohols verbleibende, beim Erkalten zu einem gelben Glas erstarrte Oel wird in Kalilauge gelöst und mit überschüssiger starker Kalilauge aufgekocht, worauf die Lösung beim Erkalten zu einem farblosen Krystallbrei gesteht, den man mit Alkohol verdünnt, filtrirt und mit Alkohol wäscht. Die Krystalle löst man in Wasser, fügt Salzsäure hinzu und kocht so lange, bis die anfangs zähe, harzige Fällung krystallinisch-bröcklig geworden ist, und krystallisirt sie nun aus siedendem, absoluten Alkohol um, wobei glasglänzende Rhomboëder vom Schmp. 183—184° erhalten werden. Sie bestehen aus dem Anhydrid der vorgenannten Tricarbonsäure,

$$C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_4\begin{<}{CO_2H \atop CH_2}\quad{CO.O.CO \atop C(CH_3)}\begin{>}C_6H_4,$$

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_5$.

Procente: C 69.7, H 4.52.

Gef. » » 65.5, » 4.95.

Der Körper löst sich, da er ein Carboxyl enthält, leicht in Ammoniak.

Dasselbe Anhydrid wird erhalten, wenn man die Tricarbonsäure bis zum Aufhören des Aufschäumens auf 180° erhitzt und die verbliebene glasige Masse aus Alkohol umkrystallisirt.

4. *Die Spaltung der Trimethylverbindung* $C_{17}H_{10}NO_4(CH_3)_3$ *mit Salzsäure*

ergiebt unter denselben Bedingungen (2 Stunden bei 220°), wie sie bei der Zerlegung des Nitrils

$$CN.C_6H_4.CH_2.C(CH_3).C_6H_4.CO.NCH_3.CO = C_{19}H_{16}N_2O_2$$

innegehalten worden sind, ebenfalls Methylamin und Methyldibenzyltricarbonsäure, bezw. ihr Anhydrid vom Schmp. 183—184°. Hierdurch ist nachgewiesen, dass das Trimethylproduct die 3 Methylgruppen in der angegebenen Anordnung enthält.

5. Nebenproduct (B.) bei der Darstellung des Trimethylkörpers $C_{17}H_{10}NO_4(CH_3)_3$.

Wenn man die alkoholischen Mutterlaugen von der Bereitung des Trimethylkörpers (s. unter 2) verdunstet, so verbleibt ein braunes Harz, welches beim Verreiben mit verdünnter Kalilauge sich unter Hinterlassung einer geringen Menge (0.4 g) des Trimethylkörpers löst. Die abfiltrirte Lösung liefert beim Uebersättigen mit Salzsäure einen schleimigen Niederschlag, den man in der sauren Flüssigkeit aufkocht, bis er krystallinisch geworden ist (1.3 g); dann gewinnt man ihn durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig in farblosen, kleinen Prismen vom Schmp. 233—236°. Durch die Analyse erwies er sich als ein Monomethylderivat, $C_{17}H_{12}NO_4.CH_3$:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}NO_4$.

Procente:	C 69.9,	H 4.8,	N 4.6.
Gef.	» 69.4, 69.2,	» 5.1, 5.2,	» 4.5.

Die Verbindung löst sich (farblos) in Ammoniak, enthält also noch das freie Carboxyl des Ausgangsmaterials $C_{17}H_{13}NO_4$ =

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H & CO.NH.CO\\ CH_2 & CH\end{matrix}>C_6H_4.$$

Um zu entscheiden, ob das Methyl für Wasserstoff in den Complex .CH. oder in die Imidogruppe eingetreten ist, wurde der Monomethylkörper durch zweistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure gespalten; hierbei bildete sich das bereits oben beschriebene Anhydrid der α-Methyldibenzyltricarbonsäure (Schmp. 184°) neben Ammoniak; das Methyl haftet also am Kohlenstoff und die bei 233—236° schmelzende Säure ist mithin

α-Methyldibenzyl-(*a*.o_1.*a*)-tricarbonsäureimid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H & CO.NH.CO\\ CH_2 & C(CH_3)\end{matrix}>C_6H_4.$$

Abgesehen von dem durch die Spaltung erbrachten Nachweis der Stellung des Methyls, liess sich schon aus einer anderen Beobachtung der Schluss ziehen, dass das Methyl am Kohlenstoff der Methingruppe und nicht am Stickstoff hafte. So weit nämlich die vorhandenen Beobachtungen reichen, sind die alkalischen Lösungen der alkylirten Homophtalimide — ebenso wie die Lösung des Homophtalimids selbst — intensiv gelb gefärbt, wenn beide Methylenwasserstoffe oder wenigstens noch eines derselben unersetzt ist; andernfalls sind die Lösungen völlig oder doch nahezu ungefärbt; es geben also von den nachstehenden Derivaten:

$C_6H_4<\begin{matrix}CHR\,.\,CO\\CO\,.\,NH\end{matrix}$ $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\\CO\,.\,NR\end{matrix}$ $C_6H_4<\begin{matrix}CHR\,.\,CO\\CO\,.\,NR\end{matrix}$

$C_6H_4<\begin{matrix}CR_2\,.\,CO\\CO\,.\,NH\end{matrix}$ $C_6H_4<\begin{matrix}CR_2\,.\,CO\\CO\,.\,NR\end{matrix}$

mit Alkalilauge nur die drei Ersten gelbe Lösungen; Producte vom letzten Typus sind begreiflicherweise alkaliunlöslich.

Hiermit stimmt überein, dass die Lösung des vorher genannten Monomethylproductes $C_{17}H_{12}NO_4\,.\,CH_3$ farblos ist und ebenso die wegen des vorhandenen Carboxyls alkalilösliche Trimethylverbindung $C_{17}H_{10}NO_4(CH_3)_3$ sich farblos löst, dagegen die *α*-Benzylhomophtalimid-*o*-carbonsäure $C_{17}H_{13}NO_4$ eine gelbe Lösung liefert; verschwindet in der letztgenannten Säure der tertiäre Wasserstoff am *α*-Kohlenstoff (z. B. durch Oxydation, siehe den folgenden Abschnitt), so bleibt die Gelbfärbung aus.

6. Verhalten des Dibenzyltricarbonsäureimids in alkalischer Lösung.

Lässt man die intensiv gelbe, ammoniakalische Lösung des genannten Imidkörpers, $C_{17}H_{13}NO_4$, in flacher Schicht an der Luft stehen, so tritt völlige Entfärbung ein und bleibt schliesslich eine schneeweisse, kreideähnliche Kruste zurück, welche nach dem Trocknen bis zur Gewichtsconstanz bei 197—198° schmilzt und die Formel $C_{17}H_{16}N_2O_5$ besitzt:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_5$.

Procente: C 62.2, H 4.9, N 8.5.

Gef. » » 62.0, » 5.0, » 8.7.

Der Körper ist durch Oxydation gemäss der Gleichung

$$C_{17}H_{13}NO_4 + NH_3 + O = C_{17}H_{16}N_2O_5$$

entstanden. Er bildet das Ammoniumsalz einer stickstoffhaltigen Säure; aus seiner Lösung in lauwarmem Wasser wird durch Salzsäure eine Säure als farbloses Harz ausgeschieden, welches allmählich erstarrt, während sich aus der Flüssigkeit nach und nach noch kleine Mengen derselben Säure als weisser, pulveriger Niederschlag absetzen. Die Säure löst sich farblos in Ammoniak, liefert mit Ammoniak wieder das vorher erwähnte Ammoniumsalz und fällt aus einer geringen Menge heissen Alkohols als weisses, krystallinisches Pulver aus, welches bei 128—130° unter Schäumen schmilzt; es hat die Formel $C_{17}H_{15}NO_6$:

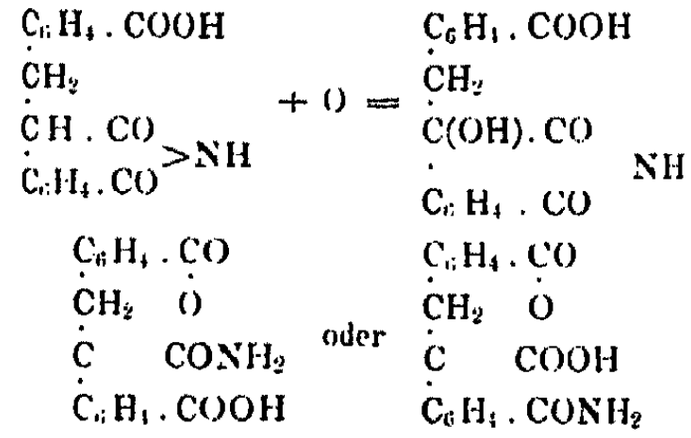
Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO_6$.

Procente: C 62.0, H 4.6, N 4.3.

Gef. » 62.2, 62.1, » 4.7, 4.7, » 4.5.

Im Hinblick auf die Zusammensetzung ihres Ammoniumsalzes, $C_{17}H_{12}NO_5\,.\,NH_4 = C_{17}H_{16}N_2O_5$, ist die analysirte freie Säure einbasisch, enthält ein Molekül Krystallwasser, entspricht also der Formel

$C_{16}H_{12}NO_3CO_2H + H_2O$ (= $C_{17}H_{15}NO_6$). Im Uebrigen lässt sich ihre Bildung folgendermaassen erklären: Bei der spontanen Oxydation des Imids, $C_{17}H_{13}NO_4$, geht der am α-Kohlenstoff tertiär gebundene Wasserstoff, der, wie die vorangehenden Versuche zeigen, leicht beweglich ist, in Hydroxyl über, so dass eine δ-Oxysäure entsteht, welche sich unter Wasseraustritt zu einem δ-Lacton schliesst; andererseits wird das Imid in der ammoniakalischen Lösung unter Wasseraufnahme in eine Aminsäure verwandelt; der ganze Vorgang vollzieht sich also in folgender Weise:



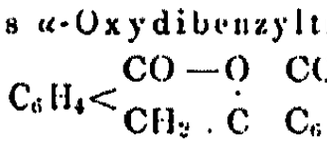
Lacton der α-Oxydibenzyl-o,o_1,α-tricarbonaminsäure

Letzteres $C_{17}H_{13}NO_5$ krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser, enthält ein Carboxyl, bildet also das eben erwähnte Ammoniumsalz, $C_{17}H_{12}NO_5 . NH_4$. Die angegebene Constitutionsformel harmonirt durchaus mit dem nachstehend geschilderten

7. *Verhalten der Lactonaminsäure*, $C_{17}H_{13}NO_5 + H_2O$.

1. Gegen Hitze: Wird die genannte Säure im Probirrohr auf 150—160° 1 Stunde lang erwärmt, so schmilzt sie zunächst unter Abgabe von 2 Molekülen Wasser, um bald darauf allmählich wieder krystallinisch zu erstarren. Das Product wurde zunächst aus siedendem Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sechsseitige Täfelchen resp. Nadeln vom Schmp. 239—241° erhalten werden; es löst sich nicht mehr in Ammoniak, wohl aber in kaltem fixen Alkali, ist also ein Imid, d. h. das

Lacton des α-Oxydibenzyltricarbonsäureimids,



Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}NO_4$.

Procente:	C 69.6,	H 3.8,	N 4.8.
Gef. »	» 69.5.	» 3.9,	» 4.9.

2. Gegen Alkali. Kocht man die alkalische Lösung der Lactonaminsäure, so entweicht Ammoniak; in der Lösung ist, wenn die

Ammoniakentwicklung aufgehört hat, offenbar das Alkalisalz der α-Oxydibenzyltricarbonsäure enthalten: sie wird durch Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure als zäher Schleim niedergeschagen, welchen man, da er sich nicht für die Analyse eignet, in der sauren Mutterlauge so lange kocht, bis er in eine krystallinische Masse übergegangen ist. Unter diesen Umständen gewinnt man statt der Oxytricarbonsäure das um ein Molekül Wasser ärmere Lacton der α-Oxydibenzyltricarbonsäure, $C_{17}H_{12}O_6$. Die Substanz scheidet sich aus verdünntem, heissem Alkohol allmählich in farblosen, mikroskopischen, kurzen Prismen ab, welche bei 204—207° unter Schäumen schmelzen:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}O_6$.

Procente: C 65.4, H 3.9.
Gef. » » 65.1, » 4.0.

In der Hoffnung, aus dem Lacton ein Salz der Oxytricarbonsäure zu erhalten, haben wir den Körper, $C_{17}H_{12}O_6$, mit Barytwasser gekocht, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure gefällt, das Filtrat im Vacuum eingetrocknet und das hinterbliebene weisse, blättrige Barytsalz theils direct analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{10}O_6Ba + H_2O$:

Procente: C 42.2, H 2.9,
Gef. » » 42.5, » 3.1,

theils in das Silbersalz (weiss, flockig):

ber. für $C_{17}H_8O_6Ag_2$: 41.06, gef. 42.6 pCt. Ag

verwandelt. Aus den erhaltenen Werthen lässt sich ersehen, dass die Lactonverbindung durch den Baryt sich entweder nicht geöffnet oder schon unter dem Einfluss der Kohlensäure sich wieder geschlossen hat. Eine ähnlich starke Neigung zur Rückbildung des Lactons ist von Rotering[1]) bei der o-Benzhydrylbenzoësäure, $C_6H_5 . CH(OH) . C_6H_4 . CO_2H$, beobachtet worden.

Aus der Constitution der Oxytricarbonsäure, $CO_2H . C_6H_4 . CH_2 . C(OH)(CO_2H) . C_6H_4 . CO_2H$, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten für die Lage der Lactonbindung in dem Körper $C_{17}H_{12}O_6$; durch folgenden Versuch wird nun eine Entscheidung zu Gunsten der Formel

$$CO_2H . C_6H_4 . CH_2 . C(CO_2H) . C_6H_4 . CO . O$$

getroffen.

Erhitzt man die Lactonsäure, $C_{17}H_{12}O_6$ auf 220°, so zerfällt sie in Kohlensäure und eine bei 198—201° schmelzende, aus Eisessig in Nadeln anschiessende Säure, $C_{16}H_{12}O_4$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$.

Procente: C 71.6, H 4.5.
Gef. » » 71.3, » 4.7.

[1]) Jahresber. f. Chem. 1875, 596.

Letztere ist mit der von J. Wislicenus [1]) bei der Reduction des Phtalsäureanhydrids erhaltenen Hydrodiphtallactonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH.C_6H_4.CO.O$, identisch. Bei dieser Gelegenheit mag darauf hingewiesen werden, dass auch das von J. Ephraim [2]) synthetisch dargestellte Lacton der Tolylenhydrat-o-dicarbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$, (Schmp. 201°) mit der vorhergenannten Säure, wie zu erwarten war, völlig übereinstimmt.

Hasselbach [3]), der die Hydrodiphtallactonsäure etwas eingehender untersucht hat, giebt an, dass man beim Erhitzen der Säure mit Cyankalium auf ca. 215° eine Schmelze erhält, deren wässrige Lösung mit Salzsäure eine Fällung von Stilben-o-dicarbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CO_2H$, ergiebt; er führt die Bildung derselben auf eine intermediär entstandene, um HCN reichere Säure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(CN).C_6H_4CO_2H$, zurück. Diese Umwandlung der Lactonsäure in eine ungesättigte Säure erinnert nun an den Uebergang des Lactons der Benzhydrylessigcarbonsäure in Zimmt-o-carbonsäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH.CH_2CO_2H\\ \\ CO\end{matrix}\!\!>O + 2KOH = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CH(OH).CH_2.CO_2K\\ \\ COOK\end{matrix}$$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH.CO_2K\\ CO_2K\end{matrix} + 2H_2O$$

welcher sich vollzieht, wenn man die Lösung der Lactonsäure mit überschüssigem Alkali eindampft und über 100° erhitzt [4]).

Wir haben daher geglaubt, dass sich auf demselben Wege d. h. unter Anwendung von fixem Alkali statt Cyankaliums die betreffende Umwandlung der Hydrodiphtallactonsäure ebenfalls bewerkstelligen lassen würde.

Zu dem Ende wurde die Lösung der letzteren in überschüssiger Kalilauge bei 150° eingetrocknet und alsdann eine Stunde lang auf 280° erhitzt: aus der Lösung der Schmelze schied sich durch Salzsäure eine Säure ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus starker Essigsäure den Schmelzpunkt 260—270° zeigte und zweifellos die erwartete Stilbendi-o-carbonsäure ist, die nach Hasselbach beim schnellen Erhitzen zwischen 263—264° schmilzt; sie lagert sich nach Hasselbach beim Schmelzen wieder in die isomere Hydrodiphtallactonsäure um: eine analoge Umlagerung war schon früher beim Schmelzen der o-Zimmtcarbonsäure beobachtet worden:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH:CH.CO_2H\\ \\ CO_2H\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH.CH_2CO_2H\\ O\\ CO\end{matrix}\!\!>.$$

Ein ähnlicher Vorgang findet sich im Folgenden Abschnitt beschrieben.

---

[1]) Diese Berichte 17, 2181. [2]) Diese Berichte 24, 2825.
[3]) Hasselbach, Ann. d. Chem. 243, 253.
[4]) S. Gabriel und A. Michael, diese Berichte 10, 2203.

Die weiter oben geschilderte freiwillige Oxydation des Dibenzyltricarbonsäureimids (α-Benzylhomophtalimid-*o*-carbonsäure) hat uns veranlasst, ähnliche Versuche zunächst mit dem Homophtalimid und mit seinem α-Benzylderivat anzustellen.

8. *Verhalten des Homophtalimids in alkalischer Lösung.*

Eine Lösung von 2.7 des genannten Imids in 20 ccm Wasser und 20 ccm Normal-Kali wurde in einer flachen Schale an der Luft stehen gelassen; nach etwa 3 Tagen war die Gelbfärbung verschwunden. Die Lösung schied auf Zusatz von Salmiak nicht mehr Homophtalimid ab; ein Oxydationsproduct war nicht nachzuweisen, dagegen liess sich eine reichliche Menge Homophtalaminsäure [1]), $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$, isoliren, welche also lediglich durch Aufnahme von Wasser aus dem angewandten Imid entstanden war.

9. *Verhalten des α-Benzylhomophtalimids in alkalischer Lösung.*

Bleibt eine Lösung von 7 g Benzylhomophtalimid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_7H_7)CO\\CO-\cdots NH\end{matrix}$$ [2])

in 20 ccm Wasser und 5 ccm 33 procentiger Kalilauge an der Luft stehen, so ist nach etwa 2 Tagen die Gelbfärbung verschwunden. Man filtrirt die Flüssigkeit von einem geringen, pulvrigen Bodensatz ab und fügt starke Kalilauge hinzu, worauf sich das Ganze in eine bald krystallinisch erstarrende Emulsion verwandelt. Der Krystallbrei wird abgesogen, auf Thon gestrichen und in heissem, wasserhaltigem Amylalkohol gelöst. Beim Erkalten desselben scheiden sich durchsichtige, farblose Blättchen ab, welche beim Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure undurchsichtig werden, indem sie offenbar Krystallwasser verlieren. Die getrocknete Substanz hat die Formel $C_{16}H_{12}O_2K_2$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_2K_2$.

Procente: K 21.6.

Gef. » 21.4.

Diese Zahlen stimmen auf das Kaliumsalz der

α-Oxydibenzyl-(α-*o*)-dicarbonsäure,

$C_6H_5.CH_2.C(OH)(CO_2K).C_6H_4CO_2K$.

Die zugehörige freie Säure scheidet sich durch Salzsäure aus der Lösung des Kaliumsalzes als zähes Harz — offenbar ein Hydrat — aus, welches beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach zu einer Krystallmasse erstarrt. Sie ist nunmehr leicht in Alkohol, Essigester, Chloroform und heissem Benzol löslich und schiesst aus Benzol in wasserklaren, kleinen Stäbchen vom Schmelzpunkt 130 bis 133° an.

[1]) Diese Berichte 20, 1204. [2]) Eichelbaum, diese Berichte 21, 2681.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$.

Procente: C 71.6, H 4.5.

Gef. » » 71.5, » 4.6.

Somit hat sich Benzylhomophtalimid in derselben Weise wie zuvor die Benzylhomophtalimid-*o*-carbonsäure oxydirt, nur ist im vorliegenden Falle gleichzeitig die Imidogruppe durch 2 Hydroxyle ersetzt worden:

$$C_6H_5 . CH_2 \dot{C}H . C_6H_4 . \begin{matrix} CO \\ \dot{C}O \end{matrix} \!\!\!\

gleichem Wege, vom «-Benzylphtalid, $C_6H_5.CH_2.CH_2C_6H_4.CO.O$ zur Stilben-*o*-carbonsäure, $C_6H_5CH:CHC_6H_4CO_2H$, zu gelangen.

Der Versuch verlief wie folgt:

Eine Lösung von «-Benzylphtalid (Lacton der «-Tolylenhydratcarbonsäure) in Kalilauge wurde bei 150° eingetrocknet und die zähe Masse alsdann etwa 1 Stunde lange auf 212° (Aethylbenzoatdampf) erhitzt: dabei entwich Wasser, alsdann wurde die Masse völlig fest. Aus der verdünnten, heissen Lösung des Productes schied Salzsäure eine schneeweisse, bald krystallinisch erstarrende Emulsion ab, welche aus verdünntem, siedendem Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 158—160° anschoss, sich leicht in Ammoniak, Alkohol und Chloroform löste und, wie erwartet, mit dem *α*-Benzylphtalid isomer war:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$.

Procente: C 80.36, H 5.4.

Gef. » » 80.14, » 5.6.

Es liegt also Stilben-*o*-carbonsäure, $C_6H_5CH:CH.C_6H_4.CO_2H$, vor; sie wird, wie vorauszusehen war, in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam mit Leichtigkeit zur Dibenzyl-*o*-carbonsäure [1]), $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_4CO_2H$, vom Schmelzpunkt 129—132° reducirt.

Es sei schliesslich gestattet, auf einen Unterschied in dem Verhalten der drei erwähnten ungesättigten Verbindungen hinzuweisen:

Während die Zimmt-*o*-carbonsäure beim Schmelzen sofort in das isomere Lacton, $C_6H_4<\begin{matrix}CH.CH_2CO_2H\\ O\\ CO\end{matrix}>$, zurückgeht, bedarf es, wie wir beobachteten, bei der Stilben-*o*-dicarbonsäure längeren Erhitzens, bis sich ihre Umlagerung in das isomere Lacton (Hydrodiphtallactonsäure) vollendet. Noch schwieriger, wenn überhaupt, scheint sich die Stilben-*o*-carbonsäure durch Wärme umzulagern: wenigstens geht sie beim Destilliren zum grössten Theil unzersetzt über.

[1]) Diese Berichte 18, 2443.

463. Max Busch: Ueber eine neue Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und primären Hydrazinen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August).

Gelegentlich meiner Untersuchungen über *o*-Amidobenzylamine[1]) hatte sich gezeigt, dass Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidobenzylamin glatt unter Bildung eines ringförmigen Thioharnstoffs, des Tetrahydrothiochinazolins, einwirkt, während die monosubstituirten *o*-Amidobenzylamine beim blossen Kochen mit Schwefelkohlenstoff unverändert bleiben. Die gewünschte Reaction trat jedoch auch hier ein beim Erhitzen auf 150° im Rohr, sie verlief vollkommen glatt, wenn die betr. Basen mit Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von alkoholischem Kali einige Zeit unter Rückfluss erhitzt wurden. Eine ähnliche Beobachtung ist bereits früher von Weith[2]) gemacht worden, der fand, dass Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von alkoholischem Kali energischer auf Anilin einwirkt, indem die Bildung von Sulfocarbanilid weit schneller verläuft.

Ich habe nun gefunden, dass Phenylhydrazin, welches sich mit Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin[3]) vereinigt, unter den angegebenen Bedingungen ein neues Kondensationsproduct mit Schwefelkohlenstoff liefert. Man erhält das Kaliumsalz einer stark sauren Verbindung, das den Ergebnissen der Analyse zufolge dadurch entstanden, dass 1 Mol. Phenylhydrazin sich mit 2 Mol. Schwefelkohlenstoff unter Austritt der Elemente des Schwefelkohlenstoffs vereinigt hat. Wie die nähere Untersuchung ergab, geht die Bildung dieses Productes vor sich, indem zunächst das Kaliumsalz der Fischer'schen Phenylsulfocarbazinsäure entsteht, welches sich leicht isoliren lässt:

$$C_6H_5 . NH . NH_2 + CS_2 + KOH = CS{<}^{NH . NH . C_6H_5}_{SK} + H_2O.$$

Der Process verläuft also zunächst in der von Losanitsch[4]) beim Anilin beobachteten Weise, wo sich intermediär das Kaliumphenyldithiocarbamat bildet:

$$C_6H_5NH_2 + CS_2 + KOH = CS{<}^{NHC_6H_5}_{SK} + H_2O.$$

Auf die Phenylsulfocarbazinsäure wirkt dann unter Austritt von Schwefelwasserstoff ein zweites Molekül Schwefelkohlenstoff ein, wo-

[1]) Diese Berichte 25, 2853 und »Synthesen von Stickstoffkohlenstoffringen«, Habilit.-Schrift, Erlangen 1893.

[2]) Diese Berichte 6, 967. [3]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 114.

[4]) Diese Berichte 24, 3021.

bei zunächst die Entstehung einer Sulfocarbizindithiocarbonsäure denkbar, welcher nach den kürzlich veröffentlichten Untersuchungen von Harries und Löwenstein[1]) folgende Formel zukommen müsste:

$$CS{<}^{NH.NH.C_6H_5}_{SH} + CS_2 = H_2S + \begin{matrix} N.CSSH \\ \\ N \\ CH \\ \\ S \end{matrix}$$

Die grosse Beständigkeit der neuen Verbindung machte jedoch von vornherein eine derartige Constitution, d. h. das Vorhandensein einer Dithiocarbonsäure unwahrscheinlich. Ferner ist durch die Untersuchungen von M. Freund u. A.[2]) gezeigt worden, dass bei der Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Säurederivate der primären Hydrazine nicht Derivate des Sulfocarbazins entstehen, indem die genannten Verbindungen nicht als $RNH.NH.CO(S)R_1$, sondern in der tautomeren Form reagiren und Biazolone bezw. Thiobiazolone entstehen, z. B.

$$\begin{matrix} R.NH \cdot \\ \\ \\ HO \end{matrix} \begin{matrix} N \\ \\ CR_1 \\ \\ \end{matrix} + COCl_2 = 2HCl + \begin{matrix} RN \\ \\ OC \\ \\ O \end{matrix} \begin{matrix} N \\ \\ CR_1 \\ \\ \end{matrix}$$

Die Untersuchung der später beschriebenen neuen Verbindung lässt nun keinen Zweifel darüber, dass sich auch im vorliegenden Falle ein Derivat des Biazolons gebildet hat, indem bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die intermediär gebildete Phenylsulfocarbazinsäure ein Schwefelatom mit einem Imid- und dem Sulfhydrylwasserstoff ausgetreten, wobei entsprechend folgender Formel die Entstehung zweier tautomerer Formen möglich:

$$C_6H_5NH.NH.CS_2H + CS_2 = H_2S +$$

$$\text{I)} \begin{matrix} C_6H_5N \\ \\ SC \\ \\ S \end{matrix} \begin{matrix} NH \\ \\ CS \\ \\ \end{matrix} \quad \text{oder II)} \begin{matrix} C_6H_5N \\ \\ SC \\ \\ S \end{matrix} \begin{matrix} N \\ \\ C.SH. \\ \\ \end{matrix}$$

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln bot keine Schwierigkeit, da die neue Verbindung sich in ihrem ganzen Verhalten unzweifelhaft als ein Thiophenol charakterisirte, eine Eigenschaft, wodurch sowohl die Formel I wie auch die oben in Erwägung gezogene Form des Sulfocarbizins ausgeschlossen wird. Es ist demnach auch hier analog den Beobachtungen von M. Freund (loc. cit.) die Phenylsulfocarbazinsäure in der tautomeren Form $C_6H_5.NH.N{:}C.SH$ (SH) in Reaction getreten, die neu gewonnene Verbindung ist ein Phenyldithiobiazolonsulfhydrat.

[1]) Diese Berichte 27, 861. [2]) Diese Berichte 23, 2821; 24, 4178.

Ich habe bereits angeführt, dass sich — unter den im experimentellen Theile näher angegebenen Bedingungen — das bei der Reaction auftretende Zwischenprodukt, das Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazinsäure, leicht isoliren lässt. Es lag nun nahe, zu versuchen, ob dasselbe mit Phosgen in analoger Weise wie mit Schwefelkohlenstoff reagiren, d. h. ein Thiobiazolonsulfhydrat resultiren würde. In der That verlief auch hier die Reaction im Sinne folgender Gleichung:

$$COCl_2 + \begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ HS \end{matrix} \begin{matrix} N \\ \| \\ CSH \end{matrix} = 2HCl + \begin{matrix} C_6H_5N \\ | \\ OC \end{matrix} \begin{matrix} N \\ \| \\ C.SH, \\ | \\ S \end{matrix}$$

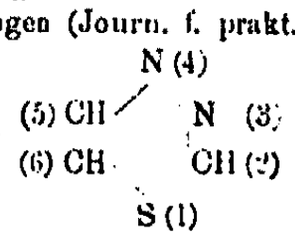
In ähnlicher Weise vereinigt sich die Phenylsulfocarbazinsäure mit einem Molekül Aethylenbromid unter Austritt von 2 HBr, wobei die beiden Componenten aller Wahrscheinlichkeit zu einem sechsgliedrigen Ringcomplex, einem Derivat des 1.3.4-Diazthins[1]) zusammentreten. Verlief der Process in diesem Falle analog wie beim Phosgen, so war wiederum die Entstehung eines Thiophenols zu erwarten:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ HS \end{matrix} \begin{matrix} N \\ \| \\ C.SH \end{matrix} = 2HBr + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} N.C_6H_5 \\ \| \\ C.SH \\ | \\ S \end{matrix}$$

Das Reactionsproduct zeigt jedoch nicht die sauren Eigenschaften eines Thiophenols, es erwies sich vielmehr als eine ausgesprochene Base, die mit Mineralsäuren wohlcharakterisirte Salze liefert und sich durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure als secundäre Base kennzeichnet. Dieser Thatsache trägt die folgende Bildungsgleichung Rechnung, nach welcher der neue Körper als ein Phenylthiopentahydro-1.3.4-diazthin anzusprechen ist:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5.NH \\ | \\ HS \end{matrix} \begin{matrix} NH \\ | \\ CS \end{matrix} = 2HBr + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} N.C_6H_5 \\ | \\ NH \\ | \\ CS \end{matrix}$$

Was die Beständigkeit des vorliegenden Ringcomplexes anbetrifft, so bestätigte sich die schon mehrfach gemachte Beobachtung (vergl.

[1]) In Anlehnung an die Widman'schen Vorschläge zur Nomenclatur von gemischten Ringen (Journ. f. prakt. Chem. 38, 185; 45, 200) bezeichne ich die Verbindung  als 1.3.4-Diazthin.

z. B. Penthiophen[1]), Pentoxazolin[2]), Penthiazolin[3])), dass sauerstoff- und schwefelhaltige sechsgliedrige Ringe eine geringere Beständigkeit — namentlich auch gegen oxydirende Agentien — aufweisen, wie die entsprechenden fünfgliedrigen Atomcomplexe.

Die eingangs erwähnte Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin scheint, soweit die Untersuchungen[4]) bisher ein Urtheil gestatten, allgemein auf primäre Hydrazine Anwendung zu finden. Es war nun von besonderem Interesse, zu sehen, wie sich das Hydrazin selbst unter den angegebenen Bedingungen gegen Schwefelkohlenstoff verhalte. Der Versuch zeigte, dass auch hier die Reaction in demselben Sinne verläuft. Ein Molekül Diamid vereinigt sich glatt mit 2 Mol. Schwefelkohlenstoff unter Austritt von Schwefelwasserstoff:

$$NH_2 . NH_2 + 2CS_2 = HS . C\begin{matrix}N\\S\end{matrix}C . SH + H_2S.$$

Es ist dabei zwar die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, dass dem entstandenen Biazolderivat auch eine der beiden folgenden tautomeren Formen zukommen kann:

II) $NH\begin{matrix}SC\\S\end{matrix}CS$ oder III) $NH\begin{matrix}SC\\S\end{matrix}C . SH$

Die diesbezügliche Untersuchung ist noch nicht zum Abschluss gelangt, und wird sich diese Frage erst durch das Verhalten der Substanz bei der Oxydation entscheiden lassen, jedoch scheinen mir die im Folgenden dargelegten Eigenschaften der neuen Verbindung schon jetzt darauf hinzudeuten, dass ihr thatsächlich die zuerst bezeichnete symmetrische Form zukommt, dass also in ihr ein Biazoldisulfhydrat vorliegt.

Phenyldithiobiazolonsulfhydrat, $C_6H_5 . N\begin{matrix}SC\\S\end{matrix}C . SH$

Nach mehrfach wiederholten Versuchen verfährt man zur Darstellung der obigen Verbindung am besten in folgender Weise. 5 Gewichtstheile Phenylhydrazin, verdünnt mit 20 Th. Alkohol werden mit 12 Th. Schwefelkohlenstoff versetzt; dabei erstarrt die Flüssigkeit

[1]) K. Krokeler, diese Berichte 19, 3267.
[2]) S. Gabriel, diese Berichte 24, 3213.
[3]) S. Gabriel, diese Berichte 23, 94; 26, 1078.
[4]) Die Reaction ist von einigen Praktikanten des hiesigen Instituts auf andere Hydrazine ausgedehnt worden, worüber ich bald näher zu berichten gedenke.

zu einem Brei von Krystallen des Fischer'schen phenylsulfocarbazinsauren Phenylhydrazins. Man fügt jetzt 6 Th. reines Aetzkali, gelöst in 30 Th. absolutem Alkohol hinzu. Wird dabei eine Temperatursteigerung vermieden, so löst sich die Krystallmasse vorübergehend, die Lösung färbt sich dunkel und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, dem Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazinsäure.

Da sich dieses Salz schwer löst und dadurch der weiteren Reaction weniger leicht zugänglich wird, so empfiehlt es sich, den Zusatz des alkoholischen Kalis auf mässig erwärmtem Wasserbade durch den Rückflusskühler vorzunehmen. Die Flüssigkeit wallt dabei lebhaft auf und färbt sich gelb bis gelbroth. Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs (der vermuthlich in der Form des xanthogensauren Kalis in Reaction tritt) ist nach zehnstündigem Kochen beendet. Man filtrirt jetzt heiss von geringen, ungelösten Bestandtheilen ab und lässt erkalten; dabei scheidet sich das Kaliumsalz der neuen Verbindung in langen, glänzenden Nadeln ab. Durch Eingengen der Mutterlauge gewinnt man noch eine beträchtliche weitere Menge des Salzes, sodass die Ausbeute der theoretischen nahe kommt. Da das Rohproduct meist mit geringen Mengen unveränderten phenylsulfocarbazinsauren Kaliums verunreinigt ist, so muss es durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das unveränderte Salz fast unlöslich, gereinigt werden. Man erhält so das

Kaliumsalz

in fast farblosen, prächtigen Nadeln, die gegen 240° schmelzen. Es löst sich in 8 Gewichtsth. Wasser bei 15° und kann auch aus letzterem umkrystallisirt werden. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2S_3K$.

Procente: K 14.77.

Gef. « 14.58.

Das Baryumsalz fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes in feinen, verfilzten Nadeln aus, welche die Flüssigkeit wawellitartig erfüllen. Einer Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gemäss kommt: 1 Ba auf 1 Mol. des Sulfhydrates, darnach entspricht dem Salz wohl die Formel: $(C_8H_5N_2S_3)_2Ba$

Analyse: Ber. Procente: Ba 37.84.

Gef. » » 37.80.

Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser, das Magnesiumsalz fällt als weisser Niederschlag aus. Mit Metallsalzen liefert die Lösung des Kaliumsalzes charakteristisch gefärbte Niederschläge, so giebt z. B. Silber weissen, bald schmutzig-grün werdenden, Quecksilber und Blei intensiv gelben, Kupfer braungelben und Nickel schmutzig-grünen Niederschlag.

Das Phenyldithiobiazolonsulfhydrat fällt auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Kaliumsalzes in glänzenden, weissen Blättchen oder Nädelchen aus, die sich am Licht sehr bald gelb färben, indem eine Oxydation zu dem gelben Disulfid eintritt. Um das Sulfhydrat frei von Disulfid zu erhalten, löst man dasselbe in möglichst wenig Aether, — das Disulfid ist darin sehr schwer löslich — setzt niedrig siedendes Ligroïn bis zur Trübung hinzu und lässt nun den Aether im dunklen Raume verdunsten. Man gewinnt so dicke, spiessförmige Blätter, die fast wasserhell sind und sich am Licht nunmehr sehr langsam gelb färben. Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Wasser und niedrig siedendem Ligroïn; — aus absolutem wie aus verdünntem — krystallisirt er erst auf Zusatz von conc. Salzsäure aus und zwar in glänzenden, weissen Nadeln. Die Substanz schmilzt bei 90—91°, zu einem gelben Oel, das sich bei weiterem Erhitzen dunkelgelb färbt und gegen 230° unter theilweiser Zersetzung siedet.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2S_2$.

Procente: C 42.48. H 2.65, N 12.39, S 42.48.
Gef. » » 42.56, » 2.97, » 12.37, » 42.93.

Eine mit dem Beckmann'schen Apparate nach der Gefrierpunktsmethode (Phenol als Lösungsmittel) ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung ergab die entsprechenden Zahlen:

Analyse: Ber. M 226.
Gef. 239.

Das Sulfhydrat besitzt stark saure Eigenschaften; es löst sich in Soda unter lebhaftem Aufbrausen, Essigsäure vermag nicht die Säure aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen. Mit Anilin und Phenylhydrazin erhält man schön krystallisirte Salze. Durch organische Säureanhydride und Säurechloride wird die Verbindung sehr leicht acylirt; das Kaliumsalz setzt sich ferner mit Halogenalkylen bereits in der Kälte zu den entsprechenden Thiophenoläthern um.

Gegen reducirende Agentien ist das Molekül unbeständig; deshalb gelingt es auch nicht, den Schwefel der CS-Gruppe mittels energischer Reduction durch Wasserstoff zu ersetzen. Bei der Reduction mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung resultirte ein unangenehm, mercaptanartig riechendes Oel, aus dem sich Phenylhydrazin isoliren liess, ein Zeichen, dass Sprengung des Ringes stattgefunden hatte.

Bei der Oxydation zeigt sich der Ringkomplex dagegen beständig. Zunächst tritt immer eine Oxydation zu dem entsprechenden Disulfid ein

$$C_8H_5N_2S_2 . SH + O = H_2O + C_8H_5N_2S_2 . S . S . S . C_8H_5N_2S_2$$

so u. a. durch den Luftsauerstoff, bei der Einwirkung von Eisenchlorid, salpetriger Säure, Salpetersäure, Kaliumpermanganat in der

Kälte. Lässt man unter Erwärmen etwas mehr als die für 3 O berechnete Menge Permanganat einwirken, so erhält man die Phenyl-*dithiobiazolonsulfosäure*:

$$C_8H_5N_2S_2 . SH + O_3 = C_8H_5N_2S_2 . SO_3H.$$

Fährt man mit dem Zusatz von Permanganat fort, so geht die Oxydation unter Zerstörung des Moleküls weiter.

Acetylphenyldithiobiazolonsulfhydrat, $C_8H_5N_2S_3 . COCH_3$, bildet sich bei gelindem Erwärmen des Sulfhydrats mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten in Nadeln aus. Dieselben können aus Alkohol umkrystallisirt werden, jedoch muss man ein längeres Sieden des Lösungsmittels vermeiden, da hierbei schon eine partielle Verseifung stattfindet. Setzt man zur alkoholischen Lösung Salzsäure, so tritt vollkommene Verseifung ein und das Sulfhydrat scheidet sich in den charakteristischen, sich bald gelb färbenden Nadeln aus. Die Acetylverbindung schmilzt unscharf bei 121—122°.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2S_3 . COCH_3$.

	Procente:	N 10.41.
Gef.	»	» 10.41.

Methyläther: $C_8H_5N_2S_2 . S . CH_3$.

Fügt man zur alkoholischen Lösung des Kaliumsulfhydrats Jodmethyl und erwärmt gelinde, so giebt sich der Eintritt der Reaction durch Aufkochen der Flüssigkeit zu erkennen, und nach kurzer Zeit fällt die Methylverbindung in schneeweissen Blättchen aus. Zur Lösung des nebenher gebildeten Jodkaliums verdünnt man mit Wasser und krystallisirt das Product aus Alkohol um. Man erhält so prächtige, flache Nadeln von beliebiger Grösse; dieselben erweichen bei 106° und schmelzen bei 108—109°. Der Körper zeichnet sich durch ausserordentliches Krystallisationsvermögen aus. Kühlt man die concentrirte alkoholische Lösung schnell ab und lässt einige Zeit stehen, so wandeln sich die ausgeschiedenen Nädelchen allmählich in derbe, wasserhelle Kryställchen um. Der Körper löst sich in Aether und siedendem Ligroïn, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Essigäther, er ist unlöslich in Wasser; gegen Alkali wie gegen verdünnte Mineralsäuren ist er beständig; beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entwickelt sich schweflige Säure.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2S_3$.

	Procente:	C 45.00, H 3.33, N 11.66.
Gef.	»	» 45.47, » 3.58, » 11.95.

Disulfid, $(C_8H_5N_2S_2)_2S_2$.

Dasselbe erhält man am einfachsten, indem man die alkoholische Lösung des Sulfhydrats oder des Kaliumsalzes mit Eisenchlorid-

Lösung versetzt, bis ein weiterer Zusatz des Oxydationsmittels nicht mehr den schwarzen Niederschlag des mit dem Biazolonsulfhydrat sich bildenden Eisensalzes hervorruft. Durch Zusatz von Wasser wird das entstandene, gelbe Disulfid vollkommen ausgefällt. Dasselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich mit Ausnahme von siedendem Essigäther und Chloroform; zur Reinigung löst man es in letzterem und versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol. Die neue Verbindung krystallisirt dann in schönen, intensiv gelben Blättchen aus, die bei 124—125° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_4S_6$.

Procente: C 42.66, H 2.22, N 12.44, S 42.66.

Gef. » » 43.10. » 2.55. » 12.46, » 43.00.

Die Gefrierpunktserniedrigung (in Phenol-Lösung) entsprach dem aus obiger Formel sich ergebenden Moleculargewicht.

Ber. M 450.

Gef. » 457. 444.

Das Disulfid löst sich in wässrigem Alkali. Beim Kochen mit alkoholischem Kali, in welchem es sich leicht löst, wird es wieder zu dem Mercaptan reducirt, entsprechend der von Schiller und Otto[1]) gefundenen Reaction.

$$2(C_8H_5N_2S_2)_2S_2 + 4KOH = 3C_8H_5N_2S_2 . SK + C_8H_5N_2S_2 . SO_2K + 2H_2O.$$

Das Kaliummercaptid krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit aus, während es bisher nicht gelang, das Nebenproduct, die entsprechende Sulfinsäure, zu isoliren.

Das Disulfid bildet sich ausser durch die früher erwähnten Reagentien auch bei Einwirkung von Jod und Phosphorpentachlorid auf das Kaliummercaptid.

Phenyldithiobiazolonsulfonsäure, $C_8H_5N_2S_2 . SO_3H$.

Das Kaliummercaptid wird in etwa der zehnfachen Menge Wasser gelöst und hierzu langsam die wässrige Lösung der für 3 O berechneten Menge (2 Mol.) Kaliumpermanganat gegeben. Die Entfärbung nach Zusatz von Permanganat tritt fast momentan bei gewöhnlicher Temperatur ein, auch noch bei grossem Ueberschuss des Oxydationsmittels (der Verlauf der weiteren Oxydation soll noch verfolgt werden). Die vom Braunstein abfiltrirte hellgelbe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Salzsäure keine Ausscheidung gab, wurde zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine gelbe Krystallmasse, die sich ziemlich leicht in heissem Wasser löste und aus dieser Lösung nach dem Erkalten in Nadeln ausfiel. Schmp. 268°. Dieselben sind einer Kaliumbestimmung gemäss das Kaliumsalz der oben beschriebenen Sulfonsäure.

[1]) Diese Berichte 9, 1637.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2S_3.SO_3K$.

Procente: K 12.50.

Gef. » » 12.69.

Da auch aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes durch Säuren keine Ausscheidung erfolgt, so versuchte ich die Gewinnung der freien Säure aus dem Silbersalz; dasselbe fällt als weisser, unlöslicher Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes aus. Um daraus die Sulfosäure zu erhalten, wurde es in Wasser fein suspendirt, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und das gebildete Chlorsilber abfiltrirt. Nach dem Eindampfen des Filtrates hinterblieb ein gelbbraunes Oel, das noch geringe Mengen Chlorsilber enthielt; dieselben wurden durch Fällen mit Alkohol entfernt und der Alkohol im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure zur Verdunstung gebracht. Es resultirte auf diese Weise ein braunes Oel, das nach längerer Zeit krystallinisch erstarrte. Da die nähere Untersuchung dieses Productes jedoch zeigte, dass dasselbe zum grössten Theile verharzt, so musste von einer Analyse Abstand genommen werden. Es wurde deshalb eine Verbrennung des Kaliumsalzes ausgeführt, welche die entsprechenden Zahlen lieferte.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2S_3.SO_3K$.

Procente: C 30.77, H 1.60.

Gef. » » 30.43, » 1.77.

Phenylthiobiazolonsulfhydrat, $\begin{matrix} C_6H_5.N \\ CO \\ S \end{matrix} \begin{matrix} N \\ C.SH \end{matrix}$

aus phenylsulfocarbazinsaurem Kalium und Phosgen. Zur Bereitung des vorstehenden Kaliumsalzes verfährt man in folgender Weise: 10 g Phenylhydrazin werden in 50 g Alkohol gelöst und hierzu unter Abkühlen 15 g Schwefelkohlenstoff gegeben. Die breiige Masse wird darauf mit der gut gekühlten Lösung von 6 g Aetzkali in 50 g Alkohol versetzt. Es findet dabei Lösung statt, die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend grün und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem weissen Krystallbrei, dem phenylsulfocarbazinsaurem Kali. Die Ausbeute ist sehr gut. Das Salz löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. In trocknem Zustande lässt es sich unter Luftabschluss längere Zeit aufbewahren. An der Luft färbt es sich langsam grün und zersetzt sich nach einiger Zeit vollkommen unter Schwärzung.

Analyse: Ber. für $C_6H_5.N_2H_2.CS_2K$.

Procente: K 17.57.

Gef. » » 17.44.

Behufs Darstellung des Biazolons wird das genannte Salz in Benzol suspendirt und die Flüssigkeit in kleinen Portionen mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosgen in 20procentiger Toluol-

lösung versetzt. Die Reaction giebt sich durch lebhaftes Erwärmen und Ausscheiden von Chlorkalium kund. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt und destillirt das Lösungsmittel zum grössten Theile ab. Der ölige Rückstand wird kräftig mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, wobei der grösste Theil in Lösung geht. Aus der alkalischen Lösung lässt sich alsdann die neue Verbindung durch Mineralsäuren in glänzenden Nadeln ausfällen. Dieselben werden von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Man krystallisirt das Product am besten aus niedrig siedendem Ligroïn um, in dem es sich relativ schwer löst, und erhält so wasserhelle, dicke, spiessförmige Nadeln, die bei 86—87° schmelzen.

Die neue Verbindung zeigt in allen ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen Dithiobiazolonderivat.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2OS_2$.

Procente: C 15.71, H 2.85, S 30.48.

Gef. » » 46.08, » 3.19, » 30.10.

Fügt man zur alkoholischen Lösung Eisenchlorid, so scheidet sich das

Disulfid, $(C_5H_5N_2OS)_2S_2$,

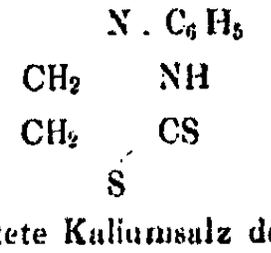
als gelbes, bald erstarrendes Oel ab. Dasselbe zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie das entsprechende Derivat des Dithiobiazolons; man krystallisirt es ebenfalls am besten aus Chloroform-Alkohol um. Glänzende, schwach gelb gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 78—79° gefunden wurde.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_4O_2S_4$.

Procente: C 45.93, H 2.39.

Gef. » » 46.10, » 2.59.

Phenylpentahydrothio-1.3.4-Diazthin,



Das in der vorhin beschriebenen Weise bereitete Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazinsäure wird in der zehnfachen Gewichtsmenge Alkohol suspendirt und die Flüssigkeit mit der berechneten Menge Aethylenbromid 3 Stunden im Rohr bei 100° erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit liefert auf Zusatz von Wasser ein gelbes Oel, das in der Kälte theilweise erstarrt; zur Entfernung des anhaftenden Oeles wurde das Product auf Thon gestrichen; es blieb dabei eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück, die leicht von Aether aufgenommen wurde. Beim Verdunsten der noch mit etwas niedrig siedendem Ligroïn versetzten Lösung erhielt ich derbe, zu Büscheln vereinigte, spiessförmige Nadeln. Schmp. 94°. Der neue Körper löst sich sehr leicht in Benzol und Essigäther; aus der alkoholischen Lösung scheiden

sich auf Zusatz von Wasser Nadeln ab, die durch theilweise Zersetzung mehr oder weniger grünlich gefärbt erscheinen. Bei längerem Stehen der Lösungen tritt Verharzung unter Bräunung ein.

Die alkoholische Lösung nimmt bei vorsichtigem Zusatz von Eisenchlorid-Lösung eine schöne, intensiv blauviolette Färbung an, bei einem Ueberschuss des Oxydationsmittels geht die Färbung in ein schmutziges Braun über. Bei concentrirter Lösung scheidet sich der Farbstoff als schwarze, amorphe Masse an den Wandungen des Gefässes ab; derselbe zersetzt sich jedoch so leicht, dass eine nähere Untersuchung bisher unmöglich war. Durch Zusatz von Alkali verschwindet die Färbung.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2S_2$.

Procente: C 51.43, H 4.76, N 13.33, S 30.47.
Gef. » » 51.32, » 4.92, » 13.31, » 30.10.

Die schwach angesäuerte alkoholische Lösung des Diazthins liefert auf Zusatz von Natriumnitrit ein krystallinisches Product, das sich sehr schnell braun färbt; dasselbe zeigt die Liebermann'sche Reaction, dürfte demgemäss das entsprechende Nitrosamin vorstellen. Das nitrithaltige Filtrat wird nach kurzer Zeit schön violetroth.

Das Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2S_2 . HCl$, krystallisirt aus der mit Salzsäure versetzten, alkoholischen Lösung des Diazthins in glänzenden, weissen Nadeln aus, die sich bei längerem Liegen an der Luft grünlich färben. Das Salz ist leicht löslich in heissem Alkohol, es löst sich nicht in Wasser, beim Erhitzen dissociirt es. Das Product erweicht gegen 180° und schmilzt bei 188° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2S_2 . HCl$.

Procente: Cl 14.40.
Gef. » » 13.98.

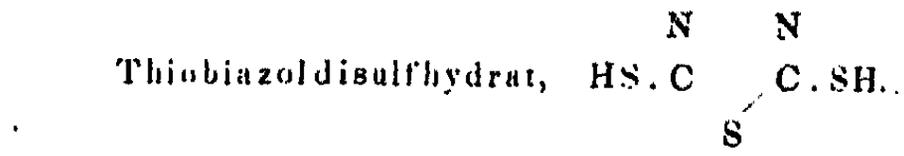
Acetylverbindung, $C_9H_9N_2S_2 . CO . CH_3$.

Die Base wurde eine Stunde mit Essigsäureanhydrid gekocht, die Flüssigkeit heiss mit Wasser versetzt und das dabei in geringer Menge ausgeschiedene Harz abfiltrirt. Die Lösung blieb auch nach dem Erkalten klar, erst auf Zusatz von Soda fiel ein fast farbloses Oel aus, das auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war; die alkoholische Lösung liefert jedoch mit alkoholischer Salzsäure — eventuell unter Hinzufügen von Aether — ein Salz in derben, weissen Nadeln. Die Chlorbestimmung ergab Zahlen, die dem Chlorhydrat der Acetylverbindung entsprechen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_2S_2O . HCl$.

Procente: N 9.70.
Gef. » » 9.58.

Das vorliegende Salz giebt mit Eisenchlorid eine grünbraune Färbung.

Thiobiazoldisulfhydrat, 

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde das im Handel befindliche Hydrazinsulfat verwandt; es erwies sich zweckmässig, dabei die folgenden Bedingungen einzuhalten. 10 g Hydrazinsulfat werden in möglichst wenig Wasser gelöst und hierzu 20 g Schwefelkohlenstoff gegeben, der mit etwa *dem doppelten* Volumen Alkohol verdünnt wurde; das Gemisch soll sich in einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben befinden. Man trägt jetzt in kleinen Portionen eine Lösung von 11 g Aetzkali in 50 ccm Alkohol ein, wobei die Flüssigkeit jedesmal stark aufkocht. Nach circa dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet. Alsdann wird die ausgeschiedene weisse Krystallmasse, die zum grössten Theil aus Kaliumsulfat besteht, abfiltrirt. Lässt man das Filtrat längere Zeit stehen, so scheiden sich aus demselben derbe, gelbliche Nadeln ab, die der Analyse zufolge das Hydrazinsalz der neuen Verbindung sind. Schmp. 185°.

Analyse: Ber. für $C_2H_2N_2S_2 . N_2H_4$.

Procente: N 30.76.

Gef. » » 30.3.

Zur Gewinnung des Sulfhydrates versetzt man das Filtrat gleich mit concentrirter Salzsäure, worauf die Säure in glänzenden, weissen Nädelchen ausfällt, die sich am Licht bald gelb färben. Um das Product vor der Oxydation zu schützen, saugt man es gleich ab, trocknet möglichst schnell auf einer guten Thonplatte und löst in Aether; während des Abdestillirens des letzteren krystallisirt das Sulfhydrat in glänzenden, derben Krystallchen von gelber Farbe aus; dieselben sind vollkommen rein; sie erweichen bei 167° und schmelzen bei 168° unter lebhaftem Aufschäumen zu gelbem Oel. Die Ausbeute ist sehr gut. Die aus Aether umkrystallisirte Substanz wird von Benzol und Chloroform schwer aufgenommen, leichter von Essigäther und heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_2H_2N_2S_3$.

Procente: C 16.00, H 1.33, N 18.66, S 64.00.

Gef. » » 16.10, » 1.80, » 18.67, » 64.5.

Das Disulfhydrat löst sich leicht in wässrigen Alkalien, ebenso in Soda unter lebhaftem Aufbrausen.

Ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure gemäss besitzt die Verbindung keine Imidgruppe; das mit Nitrit entstehende gelbe Product ist kein Nitrosamin, sondern ein Oxydationsproduct, dessen Untersuchung noch aussteht.

Fügt man zur absolut-alkoholischen Lösung alkoholisches Kali, so scheidet sich das Kaliumsalz, $C_2N_2S_3K_2$, sofort in weissen

Blättchen ab; dieselben sind fast unlöslich in absolutem Alkohol, ausserordentlich leicht löslich in Wasser; sie schmelzen bei 285° unter momentaner Zersetzung. Das Salz ist hygroskopisch. Anfangs geschmacklos, hinterlässt es einen sehr bitteren, unangenehmen Geschmack im Munde.

Analyse: Ber. für $C_3N_2S_3K_2$.

Procente: K 34.56.

Gef. » » 34.29.

Das Natriumsalz ist leichter in absolutem Alkohol löslich wie das vorige und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Aether in glasglänzenden, rhomboëderähnlichen Krystallen aus. Auch dieses Salz zerfliesst gleich dem vorigen bald an der Luft.

Die wässrige Lösung der vorstehenden Salze giebt mit Metallsalzen meist gefärbte Niederschläge; charakteristisch sind die mit folgenden Metallen:

Ag grünlich-weiss, bald dunkler werdend;

Cu braun, Hg und Pb citronengelb, Sb intensiv gelb;

Ferro schmutzig-gelb, Ferri schwarz, Stanno fleischfarben, Stanni ziegelroth.

Fügt man zur alkoholischen Lösung des Disulfhydrates Benzoylchlorid, so bildet sich das

Monobenzoylthiobiazoldisulfhydrat, $C_2HN_2S_3 . CO . C_6H_5$.

Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von mikrokrystallinischen Blättchen. Dieselben werden von siedendem Alkohol und Benzol schwer aufgenommen, leichter von Essigäther und Chloroform. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erweichen dieselben über 200° unter Bräunung und schmelzen gegen 220° unter Blasenwerfen. Durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird der Säurerest abgespalten.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2S_3O$.

Procente: N 11.02.

Gef. » » 10.84.

Das

Dibenzoylthiobiazoldisulfhydrat, $C_2N_2S_3(CO . C_6H_5)_2$,

wird gewonnen, wenn man Benzoylchlorid auf die heisse, alkoholische Lösung des Kaliumsalzes einwirken lässt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei vorübergehend gelb und bald fällt das Reactionsproduct in glänzenden, weissen Nädelchen aus; dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Am besten wird es von siedendem Alkohol und Essigäther aufgenommen; beim Erhitzen mit diesen findet jedoch bereits eine theilweise Verseifung und Uebergang in das vorhin beschriebene Monobenzoylderivat statt. Zur Analyse wurde des-

halb das mehrmals mit Wasser und Alkohol gewaschene Rohproduct verwandt. Der Schmelzpunkt liegt bei 184—185°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2S_3O_2$.

Procente: N 7.83.

Gef. » » 7.87.

Dibenzyläther, $C_2N_2S_3(CH_2 . C_6H_5)_2$.

Diese Verbindung bildet sich ebenfalls leicht aus dem Kaliumsalz des Disulfhydrats durch Kochen der alkoholischen Lösung desselben mit der berechneten Menge Benzylchlorid. Man erhält den Körper, der sich durch ein besonderes Krystallisationsvermögen auszeichnet, aus Alkohol in langen, flachen Nadeln, die bei 89° schmelzen und von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2S_3$.

Procente: N 8.48.

Gef. » » 8.88.

464. F. W. Semmler: Ueber Linaloolen $C_{10}H_{18}$.

((Eingegangen am 11. August.))

Im Anschluss an frühere Untersuchungen über das Linalool[1]) beschreibe ich im Folgenden zwei Kohlenwasserstoffe, welche ich neuerdings aus diesem ungesättigten aliphatischen Alkohol dargestellt habe.

Linaloolen.

Reducirt man Linalool mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol, so wird ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ erhalten, welchen ich Linaloolen nenne. Noch besser geschieht die Sauerstoff-Entziehung auf folgende Weise.

20 Einschmelzröhren wurden mit etwa 150 g Linalool und Zinkstaub (gleiche Gewichtsmengen) $3^1/_2$—4 Stunden auf 220—230° erhitzt. Das Reactionsproduct wird der Destillation mit Wasser unterworfen, das Destillat abgehoben und mit metallischem Natrium am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht. Destillirt geht das Ganze bei 165—168° über.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}$.

Procente: C 86.96, H 13.04.

Gef. » » 87.12, » 12.99.

Volumgewicht = 0.7882 bei 20°; n_D = 1.455.

[1]) F. W. Semmler, Diese Berichte 24, 206, F. W. Semmler und F. Tiemann ibidem 25, 1180 und 26, 2711.

Hieraus berechnet sich demnach für das Linaloolen ein Vorhandensein von 2 doppelten Bindungen, sodass das Linaloolen wie das Linalool zu den olefinischen Verbindungen gehört.

Cyclo-Linaloolen.

Wenn das Linaloolen aber zu den olefinischen Kohlenwasserstoffen gehörte, so musste es sich auch nach den Erfahrungen, welche in der Citralreihe[1]) gemacht wurden, auch in ein Cyclo-Linaloolen verwandeln lassen, also in einen Kohlenwasserstoff, welcher ein theilweise reducirter Benzolabkömmling ist.

Linaloolen wurde mit concentrirter Schwefelsäure ca. 20 Min. auf dem Wasserbade unter zeitweisem Umschütteln erwärmt; nach der Destillation mit Wasserdampf wurde abgehoben und mit metallischem Natrium kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht. Sdp. 165 bis 167°.

Analyse: Gef. Procente: C 87.11, H 12.80.

Volumgewicht = 0.8112 bei 17° C: n_D = 1.4602.

Also Brechungsvermögen und specifisches Gewicht haben zugenommen; es berechnet sich hieraus ein Kohlenwasserstoff mit nur einer doppelten Bindung.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

465. P. Jannasch und M. Weiler: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monobrommesitylen.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August.)

Bei der Darstellung einer grösseren Menge von Isodurol aus Brommesitylen, Jodmethyl und Natrium in Benzollösung[2]) erhielten wir beim Fractioniren ein Oel von bedeutend höherem Siedepunkte als das Isodurol. Um einer Zersetzung desselben bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck vorzubeugen, fractionirten wir es im Vacuum. Bei 13 mm Druck wurden verschiedene Fractionen von 100 bis 275° gewonnen. Die ersten bestanden grösstentheils aus Isodurol; die mittleren Destillate waren etwas dickflüssiger und von schwach gelblicher Farbe mit prachtvoll blauer Fluorescenz, die letzten zähflüssig, stärker gefärbt und von schön grüner Fluorescenz. Nun versuchten wir, die öligen niedriger siedenden Producte unter gewöhn-

[1]) vgl. Ber.

[2]) Diese Berichte 8, 355. Ueber die von uns aus reinem Isodurol dargestellten Derivate werden wir demnächst ausführlich berichten.

lichem Druck zu fractioniren, was vollkommen gelang. Der Vorlauf bis 307° fluorescirte nicht, dagegen das später bis 342° Uebergehende lebhaft blau. Hier musste die Destillation unterbrochen werden, da die jetzt folgenden Producte sich zu zersetzen begannen. Nach einigen Tagen hatten sich bei Temperaturen von 5—10° aus den Siedepunkten 307—318 und 318—321° einige nadelförmige Krystalle ausgeschieden, deren Menge sich aber durch directes Abkühlen auf — 15°, wobei die Destillate nur eine zähflüssige Beschaffenheit annahmen, nicht vermehrte. Als wir später die Fractionen einige Tage im evacuirten Exsiccator stehen liessen, krystallisirten allmählich grössere Mengen von klaren compacten Prismen aus, und zwar bis 330° hinauf; die darunter und darüber liegenden Siedepunkte blieben unverändert flüssig. Wir saugten jetzt die Krystalle ab und krystallisirten sie aus heissem Alkohol um, worin sie ziemlich leicht löslich waren. Beim Erkalten erhielten wir durchsichtige glänzende Blätter, resp. klare Tafelkrystalle von auffallender Grösse. Dieselben schmolzen genau bei 78.5° und siedeten bei 316.5° (corr. 330°). Sie schwammen auf Wasser und erwiesen sich bei der Natriumprobe als bromfrei. Aus Benzol und anderen Flüssigkeiten von starker Lösungskraft kann man den Kohlenwasserstoff in prachtvollen compacten Krystallen von beliebiger Grösse ziehen. Das ganz ungewöhnlich ausgeprägte Krystallisationsvermögen der Verbindung tritt beispielsweise auch bei dem Festwerden ihrer Schmelze deutlich hervor, die meist der Hauptmenge nach nur zu einem einzigen grossen Krystallindividuum erstarrt. In Form kleiner Blättchen zeigt das Dimesityl eine ganz schwach bläuliche Fluorescenz, ähnlich der des Anthracens. Zur Gewinnung grösserer Mengen von Kohlenwasserstoff behandelten wir weiterhin 150 g Monobrommesitylen vom Siedepunkte 226 — 227.5° (corr.) mit Natrium, theils in Benzol-, theils in Aetherlösung. Wir benutzten hierzu einen ca. 500 ccm fassenden, genügend starkwandigen Rundkolben, der mit einem langen Kühler verbunden war. In dem oberen Ende des letzteren befand sich eine abwärts gebogene Glasröhre, welche in eine Quecksilberschicht von ca. 75 mm Höhe tauchte. Je ein Kolben enthielt 50 g Brommesitylen, 50 g Benzol und 20 — 25 g dünnscheibiges Natrium. Nach 24 stündigem Stehen zeigte sich das Natrium nur wenig angegriffen, sodass im Paraffinbade erhitzt werden musste. Bei 150—160° fing das Natrium sich dunkler zu färben an; eine vollständige Zersetzung desselben erreichte man aber erst durch mehrstündiges Erhitzen auf 170—190°. In einem speciellen Falle brachten wir 70 g Aether und 25 g Natrium zusammen, liessen einige Stunden im Kolben stehen und fügten schliesslich 60 g Brommesitylen hinzu. Schon nach wenigen Minuten trat Schwärzung des Natriums ein, nach ¼ Stunde gerieth der Aether in's Sieden und nach 2 Stunden war die Reaction beendet. Zu bemerken ist, dass die Flüssigkeit

beim längeren Stehenlassen allmählich gelatinirte. Die Reactionsproducte wurden nun gesondert mit Benzol, resp. Aether übergossen und die Lösungen decantirt, da ein Filtriren unmöglich war. Nach öfterer Wiederholung dieser Operation auch bei den Abgüssen konnte man die Flüssigkeit absaugen. Schliesslich destillirten wir die vereinigten Natriumrückstände mit directer Flamme, wobei noch bemerkenswerthe Quantitäten Dimesityl überdestillirten. Dieselben wurden mit der ersten Hauptausbeute vereinigt und Alles sorgfältig fractionirt. Durch längeres Stehenlassen der verschiedenen hochsiedenden Destillate im Eisschrank schieden sich grössere Mengen des festen Kohlenwasserstoffes aus, besonders aus den Portionen 310—323 und 320—333°, die nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 78—79° zeigten.

Der neben der festen Verbindung in viel grösserer Menge resultirende flüssige Kohlenwasserstoff wurde so lange auf Eistemperatur abgekühlt, bis gar keine Ausscheidungen mehr auftraten. Bei wiederholter Fractionirung erzielten wir ein bei 312—320° (uncorr.) siedendes bläulich fluorescirendes, keine Krystalle mehr lieferndes Oel, leichter als Wasser und bromfrei.

Moleculargewichtsbestimmungen der beiden Kohlenwasserstoffe.

a) Von den Krystallen.

Circa 1.5 g reine Verbindung wurden auf einem Uhrglas geschmolzen und darnach im Achatmörser gepulvert, wobei dieselbe stark elektrische Eigenschaften annimmt, sodass die abgestossenen Theilchen weit umherspringen. Nach mehrtägigem Verweilen des Pulvers im Exsiccator bestimmten wir das Moleculargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung. In 14.68 g Benzol lösten wir der Reihe nach 0.0521 g; 0.2543 g; 0.4823 g; 0.7997 g; sowie 1.088 g des Kohlenwasserstoffs und erzielten hierbei die Zahlen 177, 209, 211, 223, 223, während der theoretische Werth für $C_{18}H_{22} = 238$ ist. Der etwas niedrige Werth der ersten Bestimmung rührte daher, dass der Erstarrungspunkt des Benzols nicht genau abzulesen war, was bei der vorliegenden Concentration sofort eine grössere Differenz verursacht.

b) Moleculargewicht von dem flüssigen, bei 312—320° siedenden Kohlenwasserstoff.

In 13.47 g Benzol kamen bei dieser Bestimmung 0.0935 g; 0.3083 g und 0.7210 g des Kohlenwasserstoffs zur Lösung mit den Resultaten 213, 219 und 228, die mit dem theoretischen Werthe 238 der Formel $C_{18}H_{22}$ genügend übereinstimmen.

Derivate des krystallisirenden Kohlenwasserstoffs.

I. Nitroderivate.

0.4 g der reinen Krystalle wurden in wenig Eisessig gelöst und darnach vorsichtig mit ca. 80 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Unter vorübergehender Schwärzung der Lösung war eine energische Einwirkung bemerkbar. Nach etwa ½ Stunde schüttelten wir die klare Flüssigkeit in Wasser, wodurch sich das Nitroproduct als ein reinweisser, beim Rühren untersinkender Niederschlag ausschied, den wir abfiltrirten, auswuschen und trockneten. In Aceton und Benzol löste sich das Product sehr leicht, in Alkohol fast gar nicht. Als bestes Lösungsmittel erwies sich eine Mischung von Aceton und Wasser. Man löst zuerst in Aceton und fügt vorsichtig Wasser hinzu bis zur bleibenden Trübung. Zuerst krystallisirten feine Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 205—206° besassen. Darauf schieden sich grosse Prismen (3 mm lang und ½ mm breit und dick) aus vom Schmelzpunkt 158—160°. Diesen Schmelzpunkt zeigten die Krystalle aber nur bei der ersten Schmelze. Brachte man das Schmelzpunktröhrchen in kaltes Wasser, so erstarrte die Verbindung auch beim Erschüttern nicht mehr, desgleichen hielt sie sich flüssig beim längeren Liegenlassen. Sobald man aber das Röhrchen am Thermometer in den noch heissen Luftraum des Schmelzpunktröhrchens brachte, erstarrte die Schmelze sofort krystallinisch. Beobachtete man jetzt den Schmelzpunkt von Neuem, so wurde die Verbindung bei ca. 160° zwar etwas durchscheinender, schmolz aber erst normal bei 215° zu einem hellgelben Oel, welches wiederum das oben erwähnte, sehr bemerkenswerthe Verhalten zeigte. Beim weiteren Auskrystallisiren der Aceton-Wasserlösung schieden sich beide Nitroverbindungen neben einander aus, die niedrig schmelzende Verbindung in grösseren Einzelprismen, die höher schmelzende in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln. Wir trennten die beiden Tetranitrodimesityle (cf. unten die Analysen) durch Auslesen. Beim Umkrystallisiren der auf diese Weise isolirten Präparate resultirte stets dieselbe in Krystallform und Schmelzpunkt scharf charakterisirte Modification. Es wandelte sich also nicht das eine Nitroderivat in das andere um, in Folge dessen die Annahme einer physikalischen Isomerie ausgeschlossen erscheint. Die Analyse ergab für das bei 206° schmelzende Product 13.55 pCt. N, für das bei 160° schmelzende 13.71 pCt. N, während der theoretische Gehalt eines Tetranitrodimesityls = 13.43 pCt. beträgt. Andere Nitroderivate wie die oben beschriebenen waren nicht vorhanden.

b) Nitroderivate des flüssigen Kohlenwasserstoffs.

Die Darstellung erfolgte ebenfalls durch Versetzen der Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure. Beim Umkrystallisiren des erhaltenen Rohproductes aus wässrigem Aceton gewannen wir ein in fett-

glänzenden Blättern krystallisirendes Derivat vom Schmelzpunkt 233° und aus den Mutterlaugen ein Oel, das wir vorläufig nicht weiter untersucht haben. Die feste Verbindung ergab bei der Analyse 13.75 pCt. N, was ebenfalls einem Tetranitrodimesityl entspricht.

II. Bromderivate.

a) Von dem festen Kohlenwasserstoff.

Wir lösten denselben zunächst in wenig Eisessig, fügten einige Jodkryställchen hinzu und schliesslich überschüssiges Brom in Eisessiglösung. Es entstand sogleich ein reichlicher körniger Niederschlag. Nach längerem Stehen wurde mit Kalilauge geschüttelt, gewaschen, filtrirt und getrocknet. In viel kochendem Alkohol war das Product löslich. Beim Erkalten dieser Lösung schieden sich sägeförmige, compacte Prismen aus vom Schmelzpunkt 170 — 171°. In den Mutterlaugen blieben nur noch ganz geringe Mengen dieser Verbindung gelöst. Eine Brombestimmung nach Carius ergab 58.06 pCt. Br, während die Theorie für Tetrabromdimesityl 57.75 pCt. erfordert. In einem zweiten Falle wurde der Kohlenwasserstoff direct mit überschüssigem Brom behandelt unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Wasser. Die Masse ballte sich hierbei stark zusammen, weshalb wir sie vollständig zerdrückten und in diesem Zustande das Brom noch längere Zeit darauf einwirken liessen. Die weitere Behandlung geschah wie oben. Die getrocknete Krystallmasse lösten wir in kochendem Benzol. Beim Erkalten der Benzollösung erfüllt sich das Glas plötzlich mit langen feinen Nadeln bis zur vollständigen Undurchsichtigkeit der Flüssigkeit. Beim längeren Stehenlassen verwandeln sich aber die haarfeinen, seidenglänzenden Nadeln in derbe monokline Prismen resp. Tafelkrystalle, welche aber den gleichen Schmelzpunkt von 280° wie die ersteren Krystalle aufwiesen. Die Analyse ergab 66.83 pCt. Br, während die Theorie für Hexabromdimesityl 67.42 pCt. erfordert. Es liegt somit in obiger Verbindung eine Dimorphie vor und zwar eine labile Form von Krystallen gegenüber einer beständigen. Ein anderes Bromderivat war in den Mutterlaugen nicht vorhanden.

b) Einwirkung von überschüssigem Brom auf den flüssigen Kohlenwasserstoff.

Es entsteht hier ein complicirteres Gemisch von Bromderivaten, welche wir noch nicht vollständig getrennt haben.

Die Constitutionsverhältnisse der von uns aufgefundenen Kohlenwasserstoffe, zu deren Erklärung das Studium ihrer Oxydationsproducte vor Allem unumgänglich nothwendig erscheint, können wir erst in einer späteren Abhandlung erörtern. Hier wollen wir bloss noch hervorheben, dass auf die chemische Reindarstellung aller Ausgangsproducte die grösstmöglichste Vorsicht und Sorgfalt angewandt wurde.

So haben wir nur aus Aceton dargestelltes innerhalb eines Grades siedendes Mesitylen verarbeitet, welches ein sicher reines Monobromderivat lieferte. Verschiedene käufliche, aus Steinkohlentheerölen gewonnene Mesitylenpräparate enthielten bei genauer Prüfung grössere Mengen von Pseudocumol neben noch anderen Verunreinigungen.

Im Anschluss an die obige Untersuchung beabsichtigen wir auch noch weitere Bromverbindungen, wie das Brompseudocumol, das Dibrommesitylen u. s. f. der Einwirkung von Natrium zu unterwerfen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium. August 1894.

466. Harry Ingle: Ueber Paradiacetylbenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

A. von Baeyer beobachtete vor einiger Zeit[1]), dass bei der Einwirkung von Terephtalylchlorid auf Natriummalonsäureester ein Körper entsteht, welcher beim Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure ein Diketon — das *p*-Diacetylbenzol — liefert. Da letzteres zu dem noch unbekannten und wegen seiner Beziehungen zu den Terpentinölen interessanten doppelten Styrol — dem *p*-Divinylbenzol — führen musste, veranlasste er mich, das Diacetylbenzol zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen, deren erste Resultate hier in summarischer Weise mitgetheilt werden sollen, während die ausführliche Publication an einem andern Orte stattfinden wird.

Terephtalyldimalonsäureester.

Behandelt man Dinatriummalonsäureester mit einem Molekül Terephtalylchlorid, so bildet sich der Terephtalyldimalonsäureester in fast quantitativer Menge. Dieser Ester krystallisirt aus Alkohol in langen seideglänzenden Nadeln, die bei 110° schmelzen und die Zusammensetzung $C_6H_4[COCH(CO_2C_2H_5)_2]_2$ besitzen. Die Analyse ergab für die Formel $C_{22}H_{26}O_{10}$

Ber. Procente: C 58.67, H 5.78.
Gef. » » 58.48, » 5.83.

Der Körper färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid kirschroth, löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe unverändert auf, erleidet aber bei längerem Stehen in alkalischer Lösung Säurespaltung, indem Terephtalsäure zurückgebildet wird.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt dagegen theilweise Ketonspaltung ein.

[1]) Diese Berichte 25, 1039.

p-Diacetylbenzol.

Kocht man Terephtalyldimalonsäureester mit verdünnter Schwefelsäure unter Alkoholzusatz, so wird er nach ein- bis zweitägigem Kochen in Diacetylbenzol, Acetylbenzoësäure und Terephtalsäure gespalten, und zwar lieferten 10 g Terephtalylchlorid etwa 2 – 3 g Diacetylbenzol, 3 g Acetylbenzoësäure und 2 g Terephtalsäure.

Das *p*-Diacetylbenzol krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen, das Licht stark brechenden Prismen, die bei 114° schmelzen. Es besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4(COCH_3)_2$. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{10}O_2$

Ber. Procente: C 74.07, H 6.17.
Gef. » » 73.95. » 6.26.

Der Körper färbt sich mit Eisenchlorid nicht, liefert eine krystallisirende Natriumbisulfitverbindung, ein bei 182° schmelzendes und in goldgelben Nädelchen krystallisirendes Hydrazon, sowie ein in weissen Nädelchen krystallisirendes und bei 240° unter Zersetzung schmelzendes Dioxim. Letzteres enthielt 14.48 pCt. Stickstoff; ber. 14.55 pCt. Stickstoff.

Die neben dem Diketon durch theilweise Keton- und theilweise Säurespaltung erhaltene Acetylbenzoësäure ist identisch mit der von Richard Meyer[1]) und Ahrens[2]) erhaltenen Substanz. Dieselbe schmilzt nach der Sublimation bei 205°, während Meyer und Ahrens den Schmelzpunkt 200° angeben.

Der Schmelzpunkt des Methyläthers wurde bei 91° gefunden.

Das Phenylhydrazon stellt goldgelbe Blättchen dar, die bei 235° schmelzen, das Oxim bei 254° schmelzende Blättchen.

Paradi-α-oxäthylbenzol.

Dieser Alkohol wird durch Reduction einer wässrigen Lösung des Diacetylbenzols mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom und bei Wasserbadtemperatur gewonnen. Er bildet ein dickflüssiges Oel, welches Anfangs süss, nachher bitter schmeckt und in Wasser, sowie in Alkohol löslich ist. Unter gewöhnlichem Druck kann er nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Permanganat wirkt in der Kälte nicht ein und giebt in der Wärme damit Terephtalsäure. Die Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4[CH(OH)CH_3]_2$. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{14}O_2$

Ber. Procente: C 71.43, H 8.34.
Gef. » » 71.32, » 8.25.

Para-α-Bromäthyl-α-Oxäthylbenzol.

Versetzt man eine Lösung des Alkohols in wenig Eisessig mit einer bei 15° gesättigten wässrigen Bromwasserstoffsäure und lässt

[1]) Ann. d. Chem. 219, 259. [2]) Diese Berichte 20, 2955.

einige Zeit stehen, so kann man der Flüssigkeit durch Aether das in weissen Nädelchen krystallisirende und bei 136° schmelzende intermediäre Monobromid entziehen. Es besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)CH_3\\CHBrCH_3\end{matrix}$. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{13}BrO$

Ber. Procente: Br 34.96.
Gef. » » 35.36.

Paradi-α-bromäthylbenzol.

Lässt man den Alkohol dagegen mit bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte stehen, so scheiden sich schon nach 20 Stunden Krystalle des Dibromids ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether zeigten dieselben einen Schmelzpunkt von 112°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_4(CHBrCH_3)_2$. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{12}Br_2$

Ber. Procente: Br 54.74.
Gef. » » 54.35.

Paradivinylbenzol.

Destillirt man das Dibromid mit Chinolin bei etwa 10 mm Druck, so geht das Divinylbenzol mit dem Chinolin zugleich über und kann dem letzteren durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entzogen werden. Dieser Kohlenwasserstoff besitzt einen Petroleum ähnlichen Geruch und verharzt beim Versuch, ihn bei gewöhnlichem Druck zu destilliren, fast vollständig. Der Siedepunkt scheint bei etwa 180° zu liegen. Unter diesen Umständen wurde darauf verzichtet, den Kohlenwasserstoff zu analysiren, dessen Zusammensetzung durch die Bildung eines Tetrabromides ohnehin festgestellt ist.

Tetrabromid des *p*-Divinylbenzols.

Beim Bromiren in Chloroformlösung erhält man ein Tetrabromid, welches, aus Aether umkrystallisirt, bei 156.5° schmolz. Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_{10}Br_4$

Ber. Procente: Br 71.05.
Gef. » » 71.13.

Ein weiterer Beweis dafür, dass der eben beschriebene Kohlenwasserstoff das Divinylbenzol ist, wurde durch die Ueberführung desselben in das ursprüngliche aus dem Acetonalkohol erhaltene Dibromid erbracht.

Dihydrobromid des Divinylbenzols, identisch mit Paradi-α-Bromäthylbenzol.

Lässt man eine Lösung des Divinylbenzols in Eisessig-Bromwasserstoff stehen, so scheiden sich Krystalle aus, die bei 110—112°

schmelzen und sich ganz wie das oben beschriebene Dibromid verhalten. Die Analyse stimmte auch für die Formel $C_{10}H_{12}Br_2$

Ber. Procente. Br 54.74.
Gef. » » 54.60.

Ein krystallisirendes Nitrosochlorid oder Nitrosit des Divinylbenzols konnte nicht erhalten werden.

467. A. Hantzsch und H. Freese: Schwefelhaltige Begleiter der Anilinbasen und deren Farbenreactionen.

(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem V. Meyer den Schwefelgehalt des Theer-Benzols nachgewiesen und die bis dahin als typische Benzol-Reaction angesehene Indophenin-Probe auf den schwefelhaltigen Begleiter des Benzols zurückgeführt hatte, erschien es kaum möglich, dass sich auf nächstliegendem Gebiete ein zweites, völlig analoges Beispiel dafür werde auffinden lassen, dass eine angebliche Reaction auf eine der technisch wichtigsten Substanzen derselben überhaupt gar nicht eigenthümlich ist, sondern dass sie einem sie fast stets begleitenden, wenn auch immer nur in minimalen Mengen vorhandenen, ihr sehr ähnlichen Körper zukommt. Trotzdem ist dieser Fall eingetreten.

Das chemisch reine Anilin zeigt nicht die für dasselbe angeblich typische Chlorkalk-Reaction. Das käufliche, aus Theer-Benzol gewonnene Anilin enthält aber Spuren einer schwefelhaltigen Verbindung. Dieser schwefelhaltige Begleiter des Anilins ist demselben chemisch überaus ähnlich und deshalb nur schwer zu entfernen, veranlasst aber die sogenannte Chlorkalk-Reaction des Anilins. Man wird deshalb wohl nicht fehl gehen, wenn man diese, bisher noch nicht isolirte Substanz als Amidothiophen anspricht. Dasselbe wie für das Anilin gilt auch für mehrere andere aromatische Basen; vor allem für das käufliche Paramidophenol[1]).

Zu diesem merkwürdigen Resultat wurden wir durch eine zum Theil zufällige und unerwartete Beobachtung geführt. Sie ist ebenfalls

[1]) Das zu der Entdeckung dieser Thatsache dienende Paramidophenol war von Kahlbaum bezogen. Hr. Dr. Bannow hatte die Freundlichkeit, mir auf meine Anfrage nach der Herkunft dieses Präparates mitzutheilen, dass es auf die übliche Weise aus Phenol durch Nitriren und Amidiren hergestellt war; sowie dass dieses Phenol aus dem Theer stammte und nicht etwa das auch im Handel vorkommende synthetische Product war.

derjenigen ähnlich, welche vor etwa einem Decennium V. Meyer den Anstoss zur Entdeckung des Thiophens gegeben hat. V. Meyer fand, dass ein aus Benzoësäure bereitetes Benzol die Indophenin-Reaction nicht zeigte; wir beobachteten, dass ein in sogleich zu beschreibender Absicht völlig rein erhaltenes Paramidophenol die Chlorkalkreaction nicht zeigte. Hiermit war der Anstoss dazu gegeben, ganz reines Anilin darzustellen, und damit die Ursache der Farbstoffbildung nicht im Anilin bezw. Paramidophenol, sondern in den schwefelhaltigen Begleitern dieser Basen aufzufinden.

Wie erinnerlich sein dürfte, hat der Eine von uns wiederholt Versuche angestellt, Stereoisomerie bei Anilen bezw. Imidoderivaten von der Form $\frac{R_1}{R_2}>C:N.C_6H_5$ nachzuweisen, wennschon bisher immer ohne Erfolg. Zur Wiederaufnahme dieser Versuche wurden wir nun durch eine Angabe von Haegele[1]) veranlasst, wonach sich »Amidophenole, und zwar namentlich die Paraverbindung, fast ebenso leicht wie Phenylhydrazin mit Aldehyden, etwas schwieriger mit Ketonen condensiren« — sollen. Haegele beschreibt sodann genauer das angebliche Condensationsproduct von Paramidophenol mit Aceton als »Isopropylenamidophenol, $\frac{CH_3}{CH_3}>C:N.C_6H_4.OH$«. Er schreibt: »Schüttelt man eine essigsaure Lösung von Paramidophenol mit Aceton, so scheidet sich kein Condensationsproduct aus; kocht man aber die Base mit überschüssigem Aceton, so krystallisirt beim Erkalten das Isopropylenamidophenol in farblosen Blättchen aus. Isopropylenamidophenol schmilzt bei 158° und lässt sich leicht aus Wasser umkrystallisiren. Eine Condensation des *p*-Amidophenols mit Acetophenon gelang nicht.« Auffallend erschien uns hiernach allerdings schon die Wasser-Löslichkeit dieses angeblichen Condensationsproductes, und die Unfähigkeit der Condensation des Paramidophenols mit Acetophenon ebenso wie die überaus leichte Condensation mit Aceton. — Immerhin sollte bei der leichten Condensation des Paramidophenols mit Aceton auch diejenige mit Methyläthylketon gelingen; das zu erwartende Product $\frac{CH_3}{C_2H_5}>C:NC_6H_4.OH$ sollte ferner bei der Asymmetrie seiner Structurformel allfällig in zwei Stereoisomeren auftreten können. Allein Methyläthylketon und Paramidophenol konnten weder unter den von Haegele angegebenen Bedingungen noch unter anderen Umständen mit einander condensirt werden. Die Base löste sich zwar in dem siedenden Keton, krystallisirte jedoch stets unverändert wieder aus; nur war sie von dem ursprünglichen Paramidophenol dadurch auffallend verschieden, dass sie vollkommen luftbeständig war, während das von Kahlbaum bezogene, übrigens schön krystallisirte Ausgangs-

[1]) Diese Berichte 25, 2753.

material sich ziemlich rasch blauviolet färbte, und dadurch, dass sie die bei letzterem intensiv auftretende Chlorkalkreaction auch nicht spurenweise zeigte. Der Schmelzpunkt lag, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol, wie für Paramidophenol angegeben, scharf bei 183°, nicht, wie Haegele angiebt, bei 158°. Auch die Analyse bestätigte, dass nicht das erwartete Condensationsproduct, sondern nur Paramidophenol vorlag:

Analyse: Ber. für C_6H_7NO: N. Procente: 12.83, gef. N 12.64.
Ber. für $C_{10}H_{13}NO$: » 8.59.

Nunmehr wurden die Versuche Haegele's mit Aceton wiederholt; sie ergaben ganz dasselbe, wie die mit Methyläthylketon: aus der längere Zeit im Sieden erhaltenen Acetonlösung krystallisirte dasselbe Product vom Schmp. 183°; es lag wieder reines Paramidophenol vor, welches wiederum die Chlorkalkreaction nicht zeigte. Damit erklären sich also die oben angeführten auffallenden Beobachtungen Haegele's, wie die Wasserlöslichkeit, leichte Bildung des angeblichen Condensationsproductes u. a. m. dadurch, dass eben gar keine Condensation stattgefunden hat. Nur bleibt unerklärt, wie Haegele bei der Analyse die für das Condensationsproduct berechneten Zahlen gefunden hat. Es wurde übrigens noch besonders nachgewiesen, dass das aus der Acetonlösung erhaltene Paramidophenol auch nicht einmal Spuren des angeblichen Condensationsproductes enthält: beim Kochen mit verdünnten Säuren liess sich im Destillat nicht die geringste Menge Aceton durch die Jodoformreaction oder durch Phenylhydrazin nachweisen.

Reines Paramidophenol ist also luftbeständig und ermangelt der für dasselbe angeblich typischen Chlorkalkreaction.

Es lag nahe, nunmehr dieselbe Frage für das Anilin zu beantworten. Hierbei mag zunächst erwähnt werden, dass der Eine von uns die Chlorkalkreaction bei einem in der Vorlesung frisch bereiteten Anilin bisweilen nur äusserst schwach eintreten sah, so dass sie den Hörern mit einem Handelspräparate anschaulich gemacht werden musste.

Andererseits ergab uns jedoch ein sorgfältig »inactiv« gemachtes Benzol ein Anilin, welches sich mit Chlorkalk noch deutlich, obgleich schwächer als das Handelsproduct, färbte. Diese merkwürdige und noch aufzuklärende Erscheinung dürfte wohl seiner Zeit auch den Entdecker des Thiophens in der Annahme bestärkt haben, dass die Farbreaction dem Anilin als solchem charakteristisch sei.

Ganz reines Anilin, welches auf die später anzugebende Weise aus käuflichem erhalten werden kann, zeigt jedoch die Chlorkalkreaction durchaus nicht; es bleibt ferner wasserhell auch bei längerem Stehen an der Luft. Bräunung an der Luft und Chlorkalkreaction kommen also einem Begleiter des Anilins bezw. Paramidophenols zu.

Es wurde nunmehr auf Schwefelgehalt bei beiden käuflichen Basen gefahndet, da ja nach V. Meyer im käuflichen Nitrobenzol Dinitrothiophen vorhanden ist, und zwar mit günstigem Erfolg. Namentlich war das von Kahlbaum bezogene *Paramidophenol relativ* schwefelreich, während das Anilin nur Spuren von Schwefel enthielt.

a) Die Schwefelbestimmung im käuflichen Paramidophenol wurde folgendermaassen ausgeführt:

In reiner, aus Natrium bereiteter Natronlauge wurde eine bestimmte Menge (1 g) Paramidophenol aufgelöst, dann Kaliumchlorat unter Erhitzen in einer Silberschale in kleinen Portionen hinzugefügt, und endlich die Temperatur bis zum ruhigen Fliessen der Masse gesteigert. In der wässrigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung wurde der Schwefel, wie üblich bestimmt; es ergaben sich 0.014 g Baryumsulfat, d. i. 0.002 g oder 0.2 pCt. Schwefel; also *nicht* sehr abweichend von den Angaben V. Meyer's über den durchschnittlich 0.5 pCt. betragenden Schwefelgehalt der rohen Theerkohlenwasserstoffe.

b) Die Schwefelbestimmung bezw. der Schwefelnachweis im käuflichen Anilin ist etwas schwieriger; diese Methoden bedürfen noch einer genaueren analytischen Ausbildung.

10 g Anilinchlorhydrat wurden in wässriger Lösung mit gasförmiger salpetriger Säure diazotirt; ein Ueberschuss der letzteren sollte zur Oxydation des allfällig vorhandenen Schwefels dienen. Die Lösung wurde alsdann erwärmt, und nach stattgefundener Stickstoffentwicklung noch längere Zeit im Sieden erhalten, von den entstandenen Harzen abfiltrirt, angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt. Der so ermittelte Schwefelgehalt von 5 g Anilin betrug nur 0.002 g, d. i. 0.04 pCt., wobei freilich von den Harzen noch etwas zurückgehalten, oder auch die Oxydation nur unvollständig gewesen sein könnte.

Die beste Methode, das Anilin zu entschwefeln, dürfte darin bestehen, es längere Zeit mit Aceton zu erhitzen — was also der Reinigung des Paramidophenols völlig entspricht. Destillirt man alsdann zuerst das überschüssige Aceton ab, so geht nachher mit den Wasserdämpfen ein Anilin über, welche mit Chlorkalk kaum, bezw. bei genügend langer Behandlung mit Aceton gar nicht mehr reagirt. Dafür bleibt ein geringer harziger Rückstand, welcher mit concentrirter Salpetersäure oxydirt, sich als relativ stark schwefelhaltig erwies.

Höchst wahrscheinlich ist diese Entschwefelung des käuflichen Anilins darauf zurückzuführen, dass sich das in ihm vermuthlich enthaltene Amidothiophen, nicht aber das Amidobenzol mit Aceton zu einem nicht flüchtigen Condensationsproducte vereinigt; das Gleiche dürfte natürlich auch für das Paramidophenol gelten, somit das Kochen mit Aceton und die nachherige Abscheidung der schwefelfreien Base nicht ein blosses Umkrystallisiren, sondern eine chemische Reinigung bedeuten.

Man wird sich bei dieser Gelegenheit daran erinnern, dass auch ganz ähnlich Thiophen, nicht aber Benzol mit Isatin condensirt werden kann.

Versuche zur Isolirung der schwefelhaltigen Base.

Die Trennung des Anilins von seinem Begleiter wurde zunächst durch fractionirte Krystallisation seiner Salze in grösserem Maassstabe versucht.

a) Vermittelst der Sulfate. Käufliches Anilin wurde in der zur Bildung des neutralen Sulfates gerade erforderlichen Menge von Schwefelsäure gelöst und die Sulfate sehr oft aus Wasser umkrystallisirt; mit gleichen Mengen der einzelnen Krystallisationen wurde alsdann die Chlorkalkprüfung in gleicher Verdünnung mit der gleichen Tropfenzahl ein und derselben Chlorkalklösung und nach Hinzufügen entsprechender Alkalilösung vorgenommen. Hierbei zeigte sich ganz deutlich, dass die Farbenreaction in den letzten Fractionen des Sulfats an Intensität zunahm; auch liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren der ersten Ausscheidungen schliesslich ein Anilinsulfat herstellen, welches kaum noch mit Chlorkalk reagirte. Die letzten, etwas dunkel gefärbten, und bei dem sehr geringen Schwefelgehalt des Roh-Anilins auch sehr geringen Mutterlaugen wurden in das Platindoppelsalz verwandelt. Dasselbe unterschied sich vom reinen Anilindoppelsalz zwar durch etwas dunklere Färbung und etwas anderen Habitus — doch war die Menge zu weiterer Untersuchung vorläufig viel zu gering.

b) Versuche zur Trennung vermittelst der Chlorhydrate verliefen ganz ähnlich, nur dass gerade umgekehrt wie beim Sulfat die ersten Krystallisationen die Chlorkalkreaction stärker zeigten, als die letzten. Doch ist die Differenz der Farbintensität hier nicht so bedeutend, wie dort.

c) Versuche zur Trennung vermittelst Acetylirung sind noch nicht abgeschlossen, zeigen aber wenigstens, dass die Scheidung der beiden Basen auch auf diese Weise nur schwierig vorgenommen werden kann. Hervorzuheben ist hier jedoch, dass der Schmelzpunkt des völlig reinen, aus Wasser wiederholt umkrystallisirten Acetanilids nicht bei 114° sondern bei 115—116° liegt, was mit Rücksicht auf die medicinische Verwendung des Antifebrins und die Angaben der Pharmacopöen nicht ohne Interesse sein dürfte. Sodann sei bemerkt, dass bei einem Versuche, das rohe Acetanilid durch Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° zu spalten, nur Spuren desselben aber unter intensiver Bräunung zerlegt wurden und dass die Spaltung der hierbei nicht veränderten Hauptmenge mit Salzsäure bei höherer Temperatur hierauf ein fast »inactives« Anilin lieferte. 1 bis 2 g dieses Anilins gaben in wässriger Lösung mit einigen Tropfen Chlorkalklösung erst nach längerer Zeit eine schwache Färbung. Danach ist

nur das Acetylderivat der schwefelhaltigen Base durch das Behandeln mit Schwefelsäure bei 100° zerstört worden — worauf sich wohl auch eine Methode zur Entschwefelung des Anilins gründen lassen dürfte.

Durch fractionirte Destillation für sich oder mit Wasserdampf scheint ein »inactives« Anilin ebenso schwierig erhalten werden zu können. In beiden Fällen waren die ersten Fractionen die reineren.

Die bisherigen, obgleich noch unbefriedigenden Trennungsversuche zeigen wenigstens so viel, dass die das Anilin begleitende Base demselben physikalisch und chemisch sehr nahe stehen muss; sie lassen mit anderen Worten kaum einen Zweifel daran, dass die Schwefelbase Amidothiophen ist. Denn nur diese Base könnte sich hinsichtlich der Flüchtigkeit und der Eigenschaft ihrer Salze, sowie des Acetylderivates dem Anilin so überaus ähnlich verhalten. Auch dürfte es deshalb, wenn schon nach V. Meyer im käuflichen Nitrobenzol Dinitrothiophen vorhanden ist, wenig wahrscheinlich sein, dass Diamidothiophen vorliegt. Denn dasselbe müsste sich bei den bekannten, vom Anilin sehr abweichenden Eigenschaften der Diamidobenzole, auch viel leichter von Anilin trennen lassen, als es mit diesem schwefelhaltigen Begleiter in Wirklichkeit der Fall ist.

Nun lässt sich allerdings reines Thiophen unter den üblichen Nitrirungsbedingungen nicht in Mononitrothiophen überführen; allein es ist sehr wohl möglich, und sogar wahrscheinlich, dass kleine Mengen desselben in Benzol gelöst, doch durch die so geschaffene Verdünnung zum Theil analog nitrirt werden, und damit die Bedingungen zur Erzeugung von Monamidothiophen schaffen. Dass aber der grösste Theil des Thiophens bei der Nitrirung, entsprechend den Angaben V. Meyer's zerstört wird, geht wohl daraus hervor, dass der Schwefelgehalt des käuflichen Anilins viel geringer ist, als der des käuflichen Benzols; dadurch sowie durch die schwierige Trennung der Basen erklärt es sich auch, dass die sogen. Chlorkalkprobe auf Anilin bezw. Paramidophenol Jahrzehnte hindurch von Tausenden zum Nachweise dieser Basen benutzt wurde, trotzdem dieselbe den reinen Basen überhaupt nicht zukommt.

Diese Mittheilungen sind trotz ihrer Lückenhaftigkeit deshalb schon jetzt publicirt worden, weil auch Wohl in einem der letzten Hefte der »Berichte«, S. 1815, durch unvollständige Reduction von Nitrobenzol unter gewissen Bedingungen ein reines, mit Chlorkalk nicht reagirendes Anilin erhalten hat.

Wir werden unsere Versuche in der angedeuteten Richtung fortsetzen und auch auf andere, dem Theer entstammende käufliche Benzolpräparate ausdehnen.

Würzburg, im August 1894,

468. Fritz Blau: Zur Constitution des Nicotins.

(Vierte Mittheilung[1]).)

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien.]

(Eingegangen am 14. August.)

Durch die Untersuchung der Reductionsproducte des Nicotins habe ich gezeigt, dass im Nicotin an Pyridin gebunden ein methylirter stickstoffhaltiger Ring vorhanden sein müsse.

Ob dieser ein methylirter Pyrrolidin-Trimethylenimin- oder Aethylenimin-Ring sei, konnten meine Versuche nicht entscheiden, doch hielt ich wegen seiner leichten Aufspaltbarkeit durch Reduction die erste Formel für weniger wahrscheinlich, während Pinner gerade diese bevorzugt. Die von ihm aufgefundenen Thatsachen lassen sich aber mit den beiden anderen Formeln ebenso gut vereinigen, wie mit der bevorzugten, so dass in dieser Sache eben noch Alles zu thun bleibt.

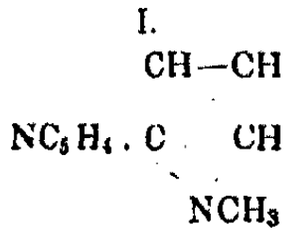
Eine nähere Untersuchung der Reductionsproducte hat leider zu keinem nennenswerthen Resultat geführt, nur möchte ich hier anführen, dass Hr. Dr. Herzig seine Untersuchungen über die quantitative Abspaltbarkeit des Stickstoffmethyls[2]) auch auf das Hexa- und Octohydronicotin ausgedehnt hat und so freundlich war, mir schon jetzt die Analysenzahlen zur Verfügung zu stellen, wodurch den bisher bekannten, ein am Stickstoff befindliches Methyl fordernden Thatsachen eine erwünschte Bestätigung wurde.

Für Hexahydronicotin: Ber. 8.93 pCt.; Gef. 9.25 pCt. Methyl.
» Octohydronicotin: » 8.82 » » 8.65 » »

Ich wandte mich dann der Untersuchung des von Cahours und Etard entdeckten, leider Isodipyridin genannten Körpers zu, in der Hoffnung, durch Feststellung, ob das methylirte Stickstoffatom Halogenalkyl addiren könne oder nicht, zur Kenntniss des Nicotins Einiges beitragen zu können.

Diesem Körper von der Formel $C_{10}H_{12}N_2$ (dessen Zusammensetzung ich bestätigen konnte) kann man eine Reihe von Formeln geben, von welchen ich die ganz undiscutirbaren hier weggelassen habe.

I.



[1]) Diese Berichte 24, 326; 26, 628 und 1029.
[2]) Diese Berichte 27, 319.

II.

a) $NC_5H_4.CH:C.CH:CH$ b) $NC_5H_4.CH_2.C:C:CH$

NCH_3 NCH_3

c) $NC_5H_4.CH:CH.C:CH$ d) $NC_5H_4.CH:C:C.CH_2$

NCH_3 NCH_3

Die unter II aufgezählten Formeln, wenn auch durchaus denkbar, sehen doch mehr oder weniger unwahrscheinlich aus und dies um so mehr, als die Base durch directe Oxydation des wasserstoffreicheren Nicotins entsteht, während eine derartige directe Wasserstoffentziehung bisher kaum anderswo beobachtet wurde als da, wo das entstehende Product aromatischen Typus zeigt.

Ferner geben diese Formeln keinen Aufschluss, warum das Nicotyrin — so will ich die Cahours-Étard'sche Base weiterhin nennen — nur mit einem Säuremolekül Salze bildet und sich nur mit einem Jodalkyl verbindet, wie ich es thatsächlich gefunden habe. Mit der Pyrrolformel hingegen ist dieses Verhalten völlig im Einklang, da keine quaternären Pyrrolbasen bekannt sind.

Bekanntlich nimmt Bamberger in seinen höchst interessanten Abhandlungen[1]) an, dass das Pyrrolstickstoffatom deshalb keine basischen Eigenschaften und keine Additionsfähigkeit zeigt, weil das Pyrrol ein hexacentrisches System ist und der Stickstoff darin fünfwerthig.

Die Fünfwerthigkeit ist an das Bestehen des hexacentrischen Systems geknüpft.

Die scharfsichtige Begründung, die Bamberger seiner Hypothese giebt, sowie die glänzende Bestätigung seiner Ansicht, die aus seinen Untersuchungen über die Imidazole hervorgeht, sind den Fachgenossen wohl zur Genüge bekannt.

Wenn Bamberger's Anschauungen als zutreffend angesehen werden — ich *für meine Person kann mich* dem fast Zwingenden desselben nicht verschliessen — so folgt für das Nicotyrin, dass das zweite Stickstoffatom einem Pyrrolkern angehören muss, weil keine der anderen sonst möglichen Formeln, einerlei wie man sie variirt, hexacentrisch geschrieben werden kann.

Nach der von den Entdeckern angegebenen Methode (Oxydation von Nicotin mit Ferricyankalium) konnte ich nur minimale Mengen Nicotyrin gewinnen, die aber genügten, um die Base nochmals zu analysiren und durch den Schmelzpunkt einiger Salze zu charakterisiren. Ich fand die Formel und die angegebenen Eigenschaften bestätigt, ferner den Schmp. des Platinates bei 158 resp. 159—160° je

[1]) Diese Berichte 24, 1758 und Ann. d. Chem. 273, 267—379

nach der Schnelligkeit des Erhitzens, und den Schmp. des Pikrats bei 159—160; er erhöht sich durch Umkrystallisiren aus etwas prikrinsäurehaltigem Alkohol auf 163—164°.

Nach längeren Versuchen (auch nach den Angaben von Tafel[1]) gelingt es nicht, grössere Mengen Nicotyrin zu erhalten) habe ich folgendes Verfahren eingeschlagen, das zwar auch noch viel zu wünschen übrig lässt, aber doch brauchbar ist.

Je 40 g Nicotin wurden mit dem aus 170 g (4 Mol.) Silbernitrat gefällten und ausgewaschenen feuchten Silberoxyd in 400 ccm Wasser suspendirt im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Nach 6 Stunden zeigt sich Entwicklung von Kohlensäure, nach weiteren 10 bis 15 Stunden ist diese beendigt und auch alles Silberoxyd reducirt.

Es wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen; im Filtrat B ist alles Nicotin und ein grosser Theil des Nicotyrins. Der Rückstand A wurde mit warmem Alkohol gewaschen, bis dieser hell gefärbt ablief, hierauf wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether versetzt. Es bleibt ein Harz, das nochmals mit wenig warmem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt wird. Die vereinigten Aetherlösungen werden abgedampft und nochmals mit frischem trocknen Aether aufgenommen, wobei noch Harz zurückbleibt. Die Lösung wird verdunstet, der Rückstand bei 100° im Vacuum getrocknet und im Oelbad destillirt. Bei 15 mm Druck zeigt das im Dampfe befindliche Thermometer constant 149—150°. Das Oelbad muss zum Schluss auf 200° erhitzt werden, da sonst die im Kölbchen zurückbleibende nicht flüchtige Schmiere viel Nicotyrin zurückhält. Das Destillat ist frei von Nicotin und nach einmaligem Destilliren im Vacuum absolut rein. Es wiegt ca. 3 g, doppelt so viel Nicotyrin aber steckt noch in der wässrigen Lösung B. Diese wurde mit Potasche versetzt, mit Aether erschöpft, die Lösung von Nicotin und Nicotyrin verdampft, getrocknet und im Vacuum fractionirt. Bei 15 mm Druck geht das Nicotin bei 123° über, das Nicotyrin wie schon erwähnt bei 149—150°. Man kann ziemlich scharf ausfractioniren und gewinnt ca. 15 g fast reines Nicotin zurück und 6—7 g Nicotyrin, das aber noch von kleinen Mengen Nicotin befreit werden muss.

Dies geschieht am besten, wenn man das Oel in einem Messröhrchen mit dem doppelten Volum Wasser und 1 ccm Normalsalzsäure heftig schüttelt, über Nacht absitzen lässt und dies so oft wiederholt, bis das aus der wässrigen Lösung erhaltene, anfangs über 200° schmelzende Pikrat schon bei ca. 160° schmilzt. (8 ccm schrumpften durch 6maliges Behandeln auf 7 ccm zusammen.)

Dann verwandelt man das Oel ins Pikrat, krystallisirt aus Alkohol um und zerlegt das völlig gereinigte Salz.

[1]) Diese Berichte 25, 1619.

Die Base siedet dann vollkommen constant unter 15 mm Druck bei 149° uncorr., 150° corr., unter 744 mm Druck bei 273—274° uncorr., 280—281° corr.

Man kann auch das Reactionsproduct mitsammt dem reducirten Silber mit Aether ausschütteln, verliert aber dann den Vortheil, einen Theil des Nicotyrins sofort nicotinfrei zu erhalten.

Die Gesammtausbeute beträgt 8—9 g und kann durch Anwendung niedrigerer Temperatur nicht verbessert werden. Dagegen dürfte man durch Verminderung des Silberoxyds bessere Ausbeuten erlangen können.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$.

Procente: C 75.95, H 6.33.

Gef. » » 75.77, 75.86, » 6.26, 6.77, 6.44.

Die von den Entdeckern angegebene Eisenreaction ist nicht gerade charakteristisch.

Mit Isatin und Schwefelsäure tritt erst nach längerem Stehen Dunkelfärbung von unbestimmtem Ton ein.

Ein mit der Base getränkter Fichtenspan färbt sich mit Salzsäure bald schmutzig blaugrün, doch ist auch diese Reaction weder empfindlich, noch charakteristisch.

Eine Lösung des Nicotyrins in verdünnter Salzsäure, welche auf 1 Mol. Base 1 Mol. Salzsäure enthält, reagirt stark sauer. Beim Verdampfen riecht sie nach der freien Base und färbt sich dunkel.

0.316 g Nicotyrin nahmen beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas 0.074 g auf, das ist 1 Mol. HCl. Analysenrein darstellbar sind von den untersuchten Salzen nur das Pikrat und Chloroplatinat.

Ersteres wurde durch Fällung einer Lösung von 0.3533 g Nicotyrin in 50 ccm Alkohol mittels $2^1/_2$ Mol. Pikrinsäure, in 50 ccm Alkohol gelöst, und 4maliges Waschen mit je 5 ccm Alkohol dargestellt und wog 0.832 g. In der Lösung konnten nach einem Nebenversuch nicht mehr als 0.04 g geblieben sein. Ausbeute berechnet für die Verbindung mit 1 Mol. Pikrinsäure 0.865 g, mit 2 Mol. 1.377 g.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2 . C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 49.61, H 3.36.

Gef. » » 49.26, » 3.30.

Der Schmelzpunkt des umkrystallisirten Salzes ist 163—164°. Das sehr schwer lösliche Chloroplatinat hat die von C. und E. angegebenen Eigenschaften; es wurde zur Analyse bei 103° getrocknet. (Bei 2stündigem Erhitzen auf 120° sintern die Ränder und es tritt Zersetzung ein.)

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{10}N_2 . HCl)_2 PtCl_4 + 2$ aq. Proc.: H_2O 4.73.

» » » + $1^1/_2$ aq. » » 3.59.

Gef. » » 4.23, 3.75.

Für das getrocknete Salz berechnet: Procente: Pt 26.84.

Gef. » » 26.97, 27.04.

Es ist also zweifelhaft, ob das Salz mit 2 oder mit $1^1/_2$ Mol. Wasser krystallisirt.

Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen 159—160°, bei weniger raschem 158°.

Additionsproducte.

Die Addition von Jodmethyl wurde bei gewöhnlicher Temperatur, bei ca. 60° und bei 130° jedesmal in methylalkoholischer Lösung und ohne Lösungsmittel vorgenommen. Das Product ist unter allen Umständen das Monojodmethylat.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2 . CH_3J$.

Procente: C 44.00, H 4.33, J 42.33.

Gef. » 44.06, » 4.25, » 42.03.

Der Körper ist in Methylalkohol und Aethylalkohol, sowie in Wasser in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in oft prächtig ausgebildeten, glänzenden, hellgelben Nadeln vom Schmp. 211—213°.

In derselben Weise wurde das Jodäthylat hergestellt und immer dasselbe Product erhalten. Schmutziggelbe, derbe Krystalle mit ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie beim Methylat und dem Schmp. 173.5—174.5.

In einem Versuch wurden 3.20 g Nicotyrin, 7.0 g Jodäthyl und 10 g trockener Aether im Rohr 6 Stunden auf 125° erhitzt.

Die entstandene Krystallmasse, mit Alkohol herausgespült und im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet, wog 6.34 g, während sich für ein Monojodäthylat 6.36 g, für ein Dijodäthylat 9.54 g Ausbeute berechnen.

Der Schmelzpunkt war 173°, und durch Umkrystallisiren erhielt ich 6.1 g vom Schmp. 173.5—174.5°, ferner 0.2 g vom Schmp. 171 bis 172°, und selbst die letzte Mutterlauge setzte noch Krystalle derselben Verbindung ab.

Das Monojodäthylat ist demnach das alleinige Reactionsproduct.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2 . C_2H_5J$.

Procente: C 45.86, H 4.78, J 40.40.

Gef. » » 45.82, » 4.83, » 40.15.

Vorsichtig geleitete Oxydationsversuche, sowie eine Kalischmelze, die den Zweck verfolgten, den quarternären Pyridinkern zu eliminiren und so eventuell zu einer N-Methylpyrrolcarbonsäure zu gelangen, scheiterten bisher.

Versuche über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nicotyrin, die analog den von Ciamician ausgeführten[1]) unter Abspaltung von Methylamin zum Dioxim eines Pyridylsuccinaldehyds führen können, sind noch im Gange.

[1]) Diese Berichte 22, 1968, 3176.

469. Franz Loth und A. Michaelis: Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige organische Verbindungen[1]).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Art der Einwirkung des Thionylchlorides auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Chloraluminium ist zuerst von Colby und Loughlin[2]) festgestellt worden, indem dieselben zeigten, dass so die Sulfoxyde der Kohlenwasserstoffe, wie Thionylbenzol, $SO(C_6H_5)_2$, Thionyltoluol, $SO(C_7H_7)_2$, u. s. w entstehen. Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenole erhielt dagegen Tassinari[3]) Thioverbindungen, wie $S(C_6H_4OH)_2$, und ebenso bildet sich aus Dimethylanilin und Thionylchlorid nach Michaelis und Godchaux[4]) Thiodimethylanilin, während das Monomethylanilin unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid Thionylmonomethylanilin liefert[5]). Bei dieser verschiedenen Art der Einwirkung des Thionylchlorids schien es uns nicht uninteressant, das Verhalten desselben zu anderen Klassen organischer Verbindungen zu studiren. Wir haben als solche zunächst die Methyl- und Aethyläther des Phenols und der beiden Naphtole gewählt und auch einige orientirende Versuche mit Aldehyden und Ketonen angestellt.

1. Thionylchlorid und Anisol.

Thioanisol, $S(C_6H_4OCH_3)_2$.

Thionylchlorid wirkt auf Anisol selbst beim Kochen am Rückflusskühler nicht ein; erst auf Zusatz von Aluminiumchlorid erfolgt Reaction. Man verfährt am besten in folgender Weise: 25 g Anisol und 20 g Thionylchlorid werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben nach und nach mit 10 g Aluminiumchlorid[6]) in kleinen Stücken versetzt. Nach jedem Zusatz des letzteren tritt unter Entweichen von Salzsäure und schwefliger Säure heftige Reaction ein, welche durch Abkühlen mit Eiswasser gemildert wird. Die anfangs

[1]) Auszug aus der Inauguraldissertation des Hrn. Dr. Loth: Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenol- und Naphtoläther sowie auf Ketone und Aldehyde, Rostock 1894.

[2]) Diese Berichte 20, 1952; 23, 1845.

[3]) Diese Berichte 23, Ref. 491.

[4]) Diese Berichte 23, 553. [5]) Diese Berichte 23, 3019.

[6]) Es wurde bei diesen und den nachfolgenden Reactionen immer käufliches, sogen. französisches Aluminiumchlorid benutzt. Bei Anwendung des durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf erhitztes Aluminium dargestellten Chloraluminiums erfolgt so heftige Reaction, dass, wenn man nicht stark mit Aether verdünnt, nur zähe, harzige Massen entstehen.

gelbliche Farbe des Gemisches geht während der Reaction in Roth, Grün, schliesslich in Violet über und es resultirt zuletzt eine dickflüssige Masse. Man verdünnt dann mit wasserfreiem Aether, erhitzt noch einige Zeit (etwa $^1/_2$ Stunde) auf dem Wasserbade, wobei noch reichliche Mengen von Salzsäure und schwefliger Säure entweichen und giesst das Ganze nach dem Erkalten in kaltes Wasser, um das Aluminiumchlorid zu entfernen. Die abgehobene ätherische Flüssigkeit hinterlässt beim Abdestilliren aus dem Wasserbade ein dickes Oel, das beim Abkühlen und Reiben krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man weisse Blättchen, die sich bei der Analyse als Thioanisol $S(C_6H_4OCH_3)_2$ ergaben:

Analyse: Ber. Procente: S 13.00, C 68.29, H 5.69.
Gef. » 13.19, 13.24, » 68.35, » 5.42.

Das Thioanisol schmilzt bei 46° und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich.

Das Thionylchlorid hatte also in diesem Falle wie ein Gemisch von Chlorschwefel und Schwefeldioxyd ($2SOCl_2 = SCl_4 + SO_2$ oder $= SCl_2 + SO_2 + Cl_2$) gewirkt. In der That konnte dasselbe Thioanisol auch leicht aus Chlorschwefel (und zwar sowohl aus S_2Cl_2 wie aus SCl_2) und Anisol erhalten werden. Auch durch Wechselwirkung von Quecksilberdianisyl und Thionylchlorid entstand nicht das unten beschriebene Thionylanisol, sondern nur die Thioverbindung.

Tetrabromthioanisol, $S(C_6H_2Br_2 . OCH_3)_2$.

Erhitzt man ein Gemisch von *p*-Bromanisol (11 g) und Thionylchlorid (6 g), das mit Schwefelkohlenstoff (20 g) verdünnt ist, und fügt allmählich Aluminiumchlorid hinzu, so erfolgt unter Gasentwicklung Reaction. Giesst man nach Beendigung derselben das Ganze in Wasser und entfernt vom abgeschiedenen Oel den Schwefelkohlenstoff durch Destillation, so erhält man einen Rückstand, der durch Ausziehen mit heissem Alkohol derbe, rhomboëdrische Krystalle liefert, die nicht aus einem gebromten Thioanisol, sondern aus *p*-Bromchloranisol, $C_6H_3Br . Cl(OCH_3)$, bestehen und bei 65° schmelzen. Das Thionylchlorid hatte hier also lediglich chlorirend gewirkt. Dagegen kann man ein Bromthioanisol leicht durch directes Bromiren des Thioanisols gewinnen. Man löst letztere Verbindung in Eisessig und fügt allmählich so lange Brom hinzu, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwindet, was anfangs unter Erwärmung stattfindet. Nach 24stündigem Stehen scheidet sich dann die Bromverbindung in langen, zu Drusen vereinigten Nadeln ab, die aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt werden. Eine Brombestimmung ergab, dass ein Tetrabromthioanisol $S(C_6H_2Br_2OCH_3)_2$ vorlag.

Analyse: Ber. Procente: Br 57.15.
Gef. » » 57.48.

Das Tetrabromthioanisol bildet farblose, bei 132° schmelzende Nadeln, die in Alkohol sehr schwer, in Benzol leicht löslich sind und besonders schön aus einem Gemisch beider krystallisiren.

Thionylanisol, $SO(C_6H_4OCH_3)_2$.

Da sich das Thionylanisol nicht direct erhalten liess, haben wir versucht, dasselbe durch Oxydation der Thioverbindung darzustellen, in derselben Weise also wie Saytzew[1]) aus den Sulfiden der aliphatischen Reihe die Sulfoxyde erhielt. Dieser Weg führte in der That leicht zum Ziel. Zur Ausführung setzt man zu dem zerriebenen, in einem Reagensglase befindlichen Thioanisol tropfenweise und unter Kühlung mit Eiswasser verdünnte Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 hinzu. Nach einiger Zeit tritt dann unter schwacher Entwicklung rother Dämpfe Reaction ein, die zu der Bildung eines dickflüssigen, gelben Oeles führt. Mit Wasser geschüttelt, erstarrt dasselbe zu einer festen Masse. Diese filtrirt man ab und reinigt sie durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: S 12.10,
Gef. » » 12.09.

Das Thionylanisol bildet durchsichtige, etwas gelblich gefärbte, rhomboëdrische Krystalle, die bei 96° schmelzen und in Aether, Eisessig, Alkohol leicht löslich sind.

Durch Einwirkung von Brom auf die Thionylverbindung lässt sich ein Bromderivat derselben nicht darstellen. Dagegen kann man durch Oxydation des Tetrabromthioanisols das entsprechende substituirte Thionylanisol erhalten. Man erwärmt die zerriebene Bromverbindung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 im Wasserbade allmählich auf 60°, bis die Entwicklung rother Dämpfe beendet ist, und krystallisirt das erhaltene, beim Erkalten rasch erstarrende Oel aus Alkohol um.

Analyse: Ber. Procente: Br 55.36.
Gef. » » 55.33.

Das Tetrabromthionylanisol, $(C_6H_2Br_2.OCH_3)_2SO$, krystallisirt in schwach gelb gefärbten, glänzenden Blättchen, die bei 155° schmelzen.

Anisolsulfon, $SO_2(C_6H_4OCH_3)_2$.

Man erhält diese Verbindung durch Oxydation des Thioanisols durch übermangansaures Kalium. Drei Moleküle Thioanisol wurden in Eisessig gelöst und zu dieser auf dem Wasserbade erhitzten und warm erhaltenen Flüssigkeit allmählich vier Molekül übermangansaures Kalium hinzugegeben. Nachdem die Farbe des letzteren Salzes

[1]) Ann. d. Chem. 144, 148.

verschwunden war, wurde heiss filtrirt und das Filtrat mit kaltem Wasser versetzt. Das Sulfon schied sich dann krystallinisch aus und wurde durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: S 11.51.
Gef. » 11.31.

Das Anisolsulfon bildet glänzende, durchsichtige Nädelchen, die bei 120° schmelzen und in Wasser nicht, in den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Durch Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung des Sulfons entsteht ein Monobromanisolsulfon, $SO_3 < \begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_3Br.OCH_3 \end{matrix}$. Die mit Brom versetzte Eisessiglösung wird nach einigen Stunden mit Wasser und schwefliger Säure versetzt, um das überschüssige Brom wegzunehmen, die beim Schütteln ausgeschiedenen weissen Flocken abfiltrirt und aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: Br 31.00.
Gef. » » 31.19.

Das Monobromanisolsulfon krystallisirt in perlmutterglänzenden, bei 170° schmelzenden Blättchen und ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich.

2. Thionylchlorid und Phenetol.

Auf Phenetol wirkt das Thionylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in ganz ähnlicher Weise wie auf Anisol nur etwas weniger heftig ein. Auch hier entsteht zunächst ein Thiophenetol, das sich zu Thionylphenetol und Phenetolsulfon oxydiren lässt.

Thiophenetol, $S(C_6H_4OC_2H_5)_2$.

Diese Verbindung wird wie bei dem Thioanisol angegeben unter Anwendung von 25 g Phenetol, 20 g Thionylchlorid und etwa 12 g Aluminiumchlorid dargestellt. Das nach dem Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser erhaltene Oel, erstarrt beim Abkühlen allmählich zu einer noch nicht ganz festen, mit Krystallen durchsetzten Masse, die, um sie von unverändertem Phenetol zu befreien, auf Thonteller gestrichen wird. Der Rückstand wird dann aus Benzol umkrystallisirt und es werden auch zweckmässig die Thonscherben noch mit diesem Lösungsmittel ausgezogen. Man erhält so etwa 10 g der reinen Verbindung.

Analyse: Ber. Procente: C 70.00, H 6.58.
Gef. 69.77, » 6.52.

Das Thiophenetol bildet farblose Krystalle, die dem quadratischen System angehören und bei 55° schmelzen. Sie sind in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, leicht löslich.

Das Tetrabromthiophenetol, $S(C_6H_2Br_2 . OC_2H_5)_2$, wie bei der Anisolverbindung angegeben dargestellt, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in Nadeln die bei 142° schmelzen und ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: Br 54.23.
Gef. » » 54.29.

Thionylphenetol, $SO(C_6H_4OC_2H_5)_2$.

Das Thionylphenetol wird wie bei der entsprechenden Anisolverbindung angegeben durch Oxydation der Thioverbindung mit Salpetersäure erhalten.

Analyse: Ber. Procente: S 11.34.
Gef. » » 11.28.

Es krystallisirt in schönen durchsichtigen, scharf ausgeprägten Rhomboëdern, die in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich sind und bei 116° schmelzen.

Phenetolsulfon, $SO_2(C_6H_4OC_2H_5)_2$.

Durch Behandeln des Thiophenetols mit concentrirter Salpetersäure werden nur Spaltungsproducte erhalten, dagegen erfolgte auch hier durch übermangansaures Kalium in Eisessiglösung glatte Oxydation. Durch Wasser abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Sulfon glänzende glimmerartige Blättchen, die bei 263° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 10.45.
Gef. » » 10.37.

Durch Brom entsteht auch hier ein Monobromphenetolsulfon, $SO_2\begin{pmatrix}C_6H_4OC_2H_5\\C_6H_3BrOC_2H_5\end{pmatrix}$, das aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in milchweissen Blättchen krystallisirt, die bei 185° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 20.07.
Gef. » 20.16.

3. Thionylchlorid und die Naphtoläther.

Thionylchlorid wirkt auf α-Naphtolmethyl- und äthyläther direct ohne Zusatz von Chloraluminium ziemlich heftig ein, während bei den entsprechenden β-Verbindungen die Reaction durch Zusatz einer geringen Menge von Aluminiumchlorid eingeleitet werden muss. Es entstehen so in allen Fällen Thioverbindungen.

α-Thionaphtolmethyläther, $S(C_{10}H_6 . OCH_3)_2$.

Zu 15 g α-Naphtolmethyläther wurden tropfenweise 8 g Thionylchlorid aus einem Tropfgläschen hinzugefügt. Nach dem zwanzigsten Tropfen etwa trat heftige Reaction ein, die durch Kühlen mit kaltem Wasser gemässigt wurde. Dieselbe verlief unter reichlicher Entwicklung von Schwefeldioxyd so heftig, dass das Gemisch stark schäumte,

weshalb zweckmässig ein geräumiger Kolben anzuwenden ist. Der Kolbeninhalt, der unter Farbenwechsel eine steife, dicke Consistenz angenommen hatte, wurde zuerst, um überschüssiges Thionylchlorid und nicht angegriffenen Naphtoläther zu entfernen, mit gewöhnlichem Aether geschüttelt und dann, um ihn von einer noch anhaftenden, harzigen, dunkelbraunen Masse zu befreien, am Rückflusskühler mit Alkohol ausgekocht, wodurch er sich in ein weisses Krystallmehl verwandelte, das aus Chloroform umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: S 9.24.
Gef. » » 9.54.

Der α-Thionaphtolmethyläther bildet wohlausgebildete, bei 135° schmelzende Rhomboëder, welche sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, Aether, Petroläther und Benzol lösen.

α-Thionaphtoläthyläther, $S(C_{10}H_6OC_2H_5)_2$.

Die Bildung dieser Verbindung verläuft noch glatter als die der vorhergehenden. 17 g α-Naphtoläthyläther wurden allmählich mit 5 g Thionylchlorid gemischt. Die Einwirkung des letzteren erfolgt unter heftiger Entwicklung von Schwefeldioxyd und starkem Schäumen. Am Schlusse der Reaction war das Ganze zu einer festen Masse erstarrt, die beim Waschen mit Aether zu einem Krystallmehl zerfiel. Dieses wurde in Benzol gelöst, durch Zusatz von Petroläther eine dunkelbraune Verunreinigung entfernt und das Filtrat langsam verdunstet. Es krystallisirte dann die reine Verbindung aus.

Analyse: Ber. Procente: S 8.51.
Gef. » » 8.44.

Der Thionaphtoläthyläther, $S(C_{10}H_6OC_2H_5)_2$, bildet glänzende durchsichtige Krystalle, die bei 153° schmelzen und in Chloroform (im Unterschied von der Methylverbindung), Alkohol, Aether schwer, in Benzol leicht löslich sind.

β-Thionaphtolmethyläther, $S(C_{10}H_6OCH_3)_2$.

15 g β-Naphtolmethyläther wurden in einer kleinen Menge Aether gelöst, 8 g Thionylchlorid hinzugefügt und das Ganze am Rückflusskühler im Wasserbade unter zeitweiliger Zugabe eines Stückchens Aluminiumchlorid erwärmt. Nach einiger Zeit schied sich ein Krystallmehl aus, das zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und zuletzt aus Benzol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: S 9.24.
Gef. » » 9.26.

Der β-Thionaphtoläther krystallisirt in durchsichtigen Blättchen von perlmutterartigem Aussehen, ist leicht in Benzol, schwer in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich.

β-Thionaphtoläthyläther, $\beta\text{-}S(C_{10}H_6OC_2H_5)_2$.

Die Verbindung wird entsprechend der vorhergehenden unter Anwendung von 17 g des Naphtoläthers und 6 g Thionylchlorid dargestellt.

Sie bildet, aus einem Gemisch von Benzol und Chloroform umkrystallisirt, glänzende klare Krystalle, welche bei 195° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 8.51.
Gef. » » 8.56.

Durch Oxydation der Thionaphtoläther liessen sich nicht wie bei den entsprechenden Thiophenoläthern Thionylverbindungen und Sulfone erhalten. Durch Behandlung des Thionaphtolmethyläthers z. B. mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 trat eine sehr heftige Reaction ein, die zwar zu krystallisirten, aber schwefelfreien Substanzen führte. Wässrige Chromsäurelösung, sowie eine wässrige alkalische Lösung von Kaliumpermanganat waren auf die fein zerriebene Substanz ganz ohne Einwirkung.

Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die in viel heissem Eisessig gelöste Substanz erfolgte jedoch Oxydation Durch Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Benzol wurden zu Drusen vereinigte Nadeln erhalten, deren Oberfläche mit kleinen rothen Nädelchen (Schmp. 232°) bedeckt war. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden die farblosen Nadeln rein erhalten. Dieselben hatten jedoch nicht die Zusammensetzung eines Sulfons des Naphtolmethyläthers, sondern entsprachen annähernd den Formeln

$SO_2(C_{10}H_6)_2O$ (a) oder $SO(C_{11}H_7O)_2$ (b).

Analyse: Ber. für die Formel a): C 72.29, H 3.61, S 9.64.
» » » » b): » 71.58, » 4.18, » 9.58.
Gef. Procente: C 72.56, 71.01, H 5.91, 5.68, 5.77, S 9.69, 9.46.

Die Verbindung bildet farblose Nadeln, die bei 167° schmelzen und in Benzol und Alkohol leicht, in Natronlauge nicht löslich sind. Dadurch ist ausgeschlossen, dass ein Thionylnaphtol, $SO(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ vorliegt. Vielleicht ist die Verbindung das Sulfon eines Thionaphtoläthers, $S(C_{10}H_6)_2O$, oder ein schwefelhaltiges Derivat des Naphtochinons.

Durch Einwirkung von Brom auf die Thionaphtoläther wurden nur unkrystallisirte, dunkle Producte erhalten.

4. Thionylchlorid und Thionylbenzol.

Wir untersuchten die Einwirkung dieser Verbindungen auf einander in der Hoffnung, so ein Phenylthionylchlorid C_6H_5SOCl:

$$SO(C_6H_5)_2 + SOCl_2 = 2\,C_6H_5SOCl$$

zu erhalten, das voraussichtlich sehr reactionsfähig sein musste. Die Einwirkung verläuft jedoch in anderer Weise.

Uebergiesst man das Thionylbenzol mit Thionylchlorid, so tritt sofort unter Entwicklung von Schwefeldioxyd eine heftige Reaction ein.

Es wurde daher das Thionylbenzol (1 Mol.) in etwa der fünffachen Menge Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Thionylchlorid (1 Mol.) am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Bei etwa 40° erfolgte unter Entwicklung grosser Mengen von Schwefeldioxyd und Salzsäure die Einwirkung. Nach Beendigung derselben wurde mit Wasser geschüttelt, die Benzollösung abgehoben, getrocknet und destillirt. Nachdem das Benzol übergegangen, stieg das Thermometer schnell auf 300° und es ging nun bis über 360° ein dickes, farbloses Oel über, das auch bei wiederholter Destillation keinen constanten Siedepunkt zeigte. Die Analyse ergab, dass ein nicht ganz reines Monochlorthiobenzol vorlag.

Analyse: Ber. Procente: C 65.40, H 4.09. S 14.50, Cl 15.90.
Gef. » 68.16, 68.33. 4.84, 4.77. 13.15, 13.05.

Durch die Bildung des aus dieser Verbindung erhaltenen, unten beschriebenen, Bromchlorthiobenzols und Dichlorthiobenzols wurden die Ergebnisse der Analyse bestätigt.

Das Thionylchlorid wirkt also auf das Thionylbenzol in ganz ähnlicher Weise wie das Phosphorpentachlorid ein[1]):

$$(C_6H_5)_2SO + SOCl_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\!\!>S + HCl + SO_2.$$

Bringt man Thionylbenzol im durch Eis gekühlten Einschmelzrohr allmählich mit überschüssigem Thionylchlorid zusammen, schmilzt, nachdem die heftige Reaction beendet, das Rohr zu und erhitzt einige Stunden im Wasserbade, so entstehen reichliche Mengen eines festen krystallisirten Körpers, der sich als Dichlorthiobenzol ergab.

Durch Einwirkung von Brom auf eine Eisessiglösung des, wie oben angegeben, erhaltenen unreinen Monochlorthiobenzols erhält man leicht das schön krystallisirende reine Bromchlorthiobenzol.

Man setzt zu der Eisessiglösung allmählich die berechnete Menge Brom, wobei die Farbe des letzteren fast momentan unter lebhafter Erwärmung verschwindet. Zuletzt erstarrt das Ganze zu einem Brei von Krystallen. Man saugt diesen ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um.

Analyse: Ber. Procente: Br + Cl 38.45, C 48.16, H 2.06.
Gef. » » 38.02, » 48.00, » 2.14.

Das Bromchlorthiobenzol krystallisirt in glänzenden, sternartig gruppirten Täfelchen, die bei 110° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Eisessig schwer löslich sind.

Durch Einleiten von Chlor in die Lösung des Monochlorthiobenzols in Eisessig scheidet sich das schon früher von Krafft[2]) dar-

[1]) Michaelis und Godchaux, diese Berichte 24, 763.
[2]) Diese Berichte 7, 1165.

gestellte Dichlorthiobenzol in nadelförmigen, bei 88° schmelzenden Krystallen aus. Wurde das Einleiten von Chlor längere Zeit fortgesetzt, so bildeten sich Krystalle, die bei 107—110° schmolzen und ein nicht trennbares Gemisch von Tri- und Tetrachlorthiobenzol dargestellten (gef. 40.40 pCt. Chlor, ber. für Trichlorthiobenzol 36.67 pCt. für Tetrachlorbenzol 43.52 pCt. Chlor.

5. Thionylchlorid und Benzaldehyd.

Thionylchlorid wirkt auf Benzaldehyd unter lebhafter Reaction ein, so dass man ersteres allmählich zusetzen und gut kühlen muss. Nachdem die lebhafte Entwicklung von Schwefeldioxyd beendet war, wurde das Ganze mit Wasser geschüttelt, das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, der unveränderte Benzaldehyd durch Schütteln mit wässrigem, saurem, schwefligsaurem Alkali entfernt und das ätherische Filtrat destillirt. Es wurden so reichliche Mengen reinen Benzalchlorides erhalten. Die Reaction war also nach der Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5CHO + SOCl_2 = C_6H_5CHCl_2 + SO_2.$$

Einfach-Chlorschwefel wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzaldehyd nicht ein; setzt man Aluminiumchlorid hinzu, so entsteht eine zähe dunkle Masse, aus der wir keinen krystallinischen Körper zu isoliren vermochten. Durch Erhitzen des Chlorschwefels mit Benzaldehyd auf 150° im zugeschmolzenen Rohr entstanden freier Schwefel, Benzoylchlorid und Salzsäure:

$$C_6H_5COH + S_2Cl_2 = C_6H_5COCl + S_2 + HCl.$$

6. Thionylchlorid und Aceton.

Diese beiden Substanzen wirken unter lebhafter Reaction auf einander ein, indem Schwefeldioxyd und Salzsäure entweichen. Es entsteht dabei unter gleichzeitiger Bildung von Mesityloxyd ein schweres, unangenehm riechendes Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt und aus dem wir bis jetzt keine, irgend wie gut characterisirte Verbindungen isoliren konnten. Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf eine ätherische Lösung von Acetoxim scheidet sich unter lebhafter Reaction salzsaures Acetoxim ab, während beim Verdunsten des Aethers ein nach Schwefeldioxyd riechendes Oel hinterbleibt, das sich auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht unter Aufwallen in eine pechähnliche Masse verwandelt. Der Schwefelgehalt dieses Oeles entsprach annähernd einem Schwefligsäureester des Acetoxims $SO[ON:C(CH_3)_2]_2$. Auch durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Acetophenon konnte keine krystallisirbare Verbindung isolirt werden.

Rostock, den 12. August 1894.

470. J. Klieesen: Ueber die Thionylverbindungen substituirter Phenylhydrazine und der Hydrazinbenzoësäuren[1]).

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

(Eingegangen am 15. August.)

Von Michaelis und dessen Schülern[2]) ist nachgewiesen worden, dass sich die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe in allen in dieser Hinsicht untersuchten aromatischen Hydrazinen leicht durch Thionyl ersetzen lassen, und dass diese Reaction am besten durch Schütteln der wässrigen oder alkoholischen Lösung des essigsauren Hydrazins mit Thionylanilin ausgeführt wird. Es schien mir nicht uninteressant, zu untersuchen, ob diese Reaction auch in gleicher Weise bei den im aromatischen Radical durch Halogene oder die Nitrogruppe substituirten Hydrazinen erfolgt und ob auch die Hydrazinbenzoësäuren Thionylverbindungen zu bilden vermögen. Es war dies zweifelhaft, weil die *m*-Amidobenzoësäure hierzu nicht befähigt ist, sondern nur die Ester derselben Thionylamine liefern. Es hat sich ergeben, dass die genannten Hydrazinderivate sämmtlich in glattester Weise Thionylhydrazone bilden.

1. Thionylhydrazone des *m*- und *o*-Nitrophenylhydrazins.

Die zur Darstellung dieser Verbindungen nöthigen Basen, das *m*- und *o*-Nitrophenylhydrazin stellte ich nach der Methode von Bischler[3]) durch Diazotiren von *m*- resp. *o*-Nitranilin in einer Lösung von conc. Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und Reduction mit Zinnchlorür dar. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff schied sich auf Zusatz von conc. Salzsäure das salzsaure Salz in reichlicher Menge aus[4]).

m-Nitrothionylphenylhydrazon, $m\text{-}C_6H_4{<}^{NO_2}_{NH}{>}N:SO$.

Salzsaures *m*-Nitrophenylhydrazin wurde in warmem Wasser gelöst mit der molecularen Menge essigsauren Natrons und etwas Alkohol versetzt und mit überschüssigem Thionylanilin so lange heftig geschüttelt, bis sich das gebildete Hydrazon in gelben Klumpen ab-

[1]) Auszug aus der Inaug.-Dissert. des Verf.: Ueber Schwefelderivate substituirter aromatischer Hydrazine, Rostock 1894.

[2]) Michaelis, diese Berichte 22, 2228; Michaelis und Ruhl, diese Berichte 23, 475; Ann. d. Chem. 270, 114.

[3]) Diese Berichte 22, 2809.

[4]) Das *p*-Nitrophenylhydrazin nach der Vorschrift D. R.-P. Nr. 62004 darzustellen, gelang mir nicht, indem stets beim Eintragen der Diazoverbindung in die Natriumsulfitlösung trotz sorgfältigster Kühlung statt der angegebenen dunkelrothen Lösung heftige Zersetzung unter Schäumen eintrat, wobei deutlich ein an Nitrobenzol erinnernder Geruch wahrnehmbar wurde.

schied. Das überschüssige Thionylanilin und das gebildete essigsaure Anilin blieben in dem wässrigen Alkohol gelöst. Das abfiltrirte und mit kaltem Wasser gewaschene Hydrazon wurde getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: S 16.08, N 21.10.
Gef. » » 15.80, 15.97, » 21.33.

Das *m*-Nitrophenylthionylhydrazon, $C_6H_4<^{NO_2}_{NH\,.\,N:SO}$, bildet fein verfilzte, hellgelbe Nädelchen, die bei 185° schmelzen und in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn schwer, in Benzol und heissem Alkohol leicht löslich sind. Von Wasser wird es auch beim Kochen nicht verändert, von Natronlauge dagegen, dem allgemeinen Verhalten der Thionylhydrazone entsprechend, leicht zersetzt. Es ist in dieser Flüssigkeit zuerst mit gelber Farbe löslich, doch tritt schon nach kurzer Zeit unter Entfärbung Abscheidung von Nitrophenylhydrazin ein. Auch in heisser Sodalösung löst sich die Verbindung mit schön rother Farbe, indem wahrscheinlich das Natriumsalz,

$$C_6H_4<^{NO_2}_{N\,.\,Na\,.\,N:SO},$$

entsteht.

Suspendirt man das Hydrazon in Aether und fügt eine ätherische Bromlösung hinzu, so erfolgt eine langsame Gasentwicklung, die nach 24 Stunden beendet ist. Das Hydrazon hatte sich dabei in eine feinkrystallinische ziegelrothe Masse verwandelt, die sich nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen im Exsiccator als identisch mit dem von Griess[1]) aus salpetersaurem Diazonitrobenzol erhaltenen *m*-Nitrodiazobenzolperbromid, $C_6H_4<^{NO_2}_{N:NBr_3}$, erwies.

Von Thionylchlorid wurde das *m*-Nitrophenylthionylhydrazon bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, während es sich beim Erhitzen unter Aufbrausen und Entwicklung von Schwefeldioxyd zu einer klaren dunkelgelben Flüssigkeit löste. Beim Versetzen mit Aether schied sich ein weisser krystallinischer Körper ab, der sich fest an die Gefässwandung ansetzte und nur mechanisch entfernt werden konnte. Derselbe war nach dem Trocknen explosiv und erwies sich als *m*-Nitrodiazobenzolchlorid, $C_6H_4<^{NO_2}_{N:NCl}$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.13.
Gef. » » 19.24.

Die Bildung dieser Diazoverbindungen erfolgt in der Weise, wie dies Michaelis[2]) bei dem Thionylphenylhydrazon angegeben hat.

Versuche, durch Reduction des *m*-Nitrophenylthionylhydrazons ein Amidophenylhydrazin zu erhalten, verliefen resultatlos.

[1]) Jahresb. d. Chem. f. 1866, 456. [2]) Diese Berichte **22**, 2228.

o-Nitrothionylphenylhydrazon, $o\text{-}C_6H_4{<}^{NO_2}_{NH}.N:SO$.

Die Verbindung wird unter Anwendung von salzsaurem *o*-Nitrophenylhydrazin ganz wie oben angegeben dargestellt und scheidet sich in kleinen zu Klumpen zusammengeballten röthlichen Krystallen ab, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: S 16.08, N 21.10,
Gef. » » 15.90, » 22.1, 21.49.

Das Orthonitrothionylphenylhydrazon krystallisirt in kleinen rothen Blättchen, die bei 128° schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Metaverbindung zeigen. Durch Einwirkung von Brom oder von Thionylchlorid liessen sich vermittelst desselben keine Diazoverbindungen erhalten. Die in mannigfacher Art modificirten Versuche durch Reduction schwefelhaltige Ringe zu erhalten führten zu keinem Resultat. Das bei einem dieser Versuche erhaltene phosphorigsaure Orthonitrophenylhydrazin

$$\left(C_6H_4{<}^{NO_2}_{NH.NH_2}\right)_2 H_3PO_3$$

bildet aus Alkohol krystallisirt grosse canariengelbe Nadeln die bei 160° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: P 8.0.
Gef. » » 8.0.

2. Thionylhydrazone der Chlor- und Bromphenylhydrazine.

Das *p*-Chlorphenylhydrazin $C_6H_4Cl.NH.NH_2$ ist zuerst von Elsinghorst [1]) nach der Methode von E. Fischer aus *p*-Chloranilin erhalten worden, mit ungefähr 50 pCt. der berechneten Ausbeute. Ich stellte es nach der Methode von V. Meyer in derselben Weise wie das Metanitrophenylhydrazin dar und erhielt auf diese Weise eine Ausbeute von über 80 pCt.

p-Chlorthionylphenylhydrazon, $C_6H_4{<}^{Cl}_{NH}.N:SO$.

Das Thionylhydrazon wird in oben angegebener Weise durch Schütteln der in Essigsäure gelösten Base mit Thionylanilin erhalten und aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: S 16.97, N 14.85.
Gef. » » 16.88, » 15.16.

Es bildet grünlich-gelbe feine Nadeln, die eine sehr voluminöse Masse bilden und bei 159° schmelzen.

Durch Einwirkung von Brom entstand ein gelber krystallinischer Körper, der aus warmem Alkohol in derben Prismen krystallisirte.

[1]) Inaug.-Diss. Erlangen 1884.

Derselbe erwies sich als identisch mit dem bereits von Griess[1]) aus den Salzen des Diazochlorbenzols dargestellten

Parachlordiazobenzolperbromid, $C_6H_4<^{Cl}_{N:NBr_3}$.

Analyse: Ber. Procente: Br 63.24.
Gef. » » 63.02.

Durch Erhitzen mit Thionylchlorid und nachherigem Versetzen der erhaltenen Flüssigkeit mit Aether, schied sich eine weisse krystallinische Masse ab, die sich als *p*-Chlordiazobenzolchlorid $C_6H_4<^{Cl}_{N:NCl}$ erwies.

Analyse: Ber. Procente: Cl 40.57.
Gef. » » 40.28.

Die Verbindung explodirt beim Erhitzen und zerfliesst an der Luft.

Parabromthionylphenylhydrazon, $C_6H_4<^{Br}_{NH\,.\,N:SO}$.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung, das *p*-Bromphenylhydrazin wurde nach den Angaben von L. Michaelis[2]) durch directe Bromirung von Phenylhydrazin in rauchender Salzsäure erhalten. Das Thionylhydrazon schied sich beim Schütteln der essigsauren Lösung der Base mit Thionylanilin in gelben Klumpen aus und wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse Ber. Procente: S 13.73.
Gef. » » 14.11, 13.57.

Das *p*-Bromphenylthionylhydrazon krystallisirt in kleinen, verfilzten, sattgelben Nädelchen vom Schmp. 168° und ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und heissem, wenig in kaltem Alkohol.

Durch Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung schied sich ein rothgelber Niederschlag aus, der aus warmem Alkohol umkrystallisirt orangerothe, monokline Prismen lieferte, welche sich mit dem von Griess dargestellten *p*-Bromdiazobenzolperbromid $C_6H_4<^{Br}_{N:NBr_3}$ identisch erwiesen. Durch Einwirkung von Thionylchlorid entstand das *p*-Bromdiazobenzolchlorid in kleinen schneeweissen Krystallen.

Dibromthionylphenylhydrazon, $C_6H_3<^{Br_2}_{NH\,.\,N:SO}$.

Das Dibromphenylhydrazin wurde nach der Methode von L. Michaelis durch Bromiren von Acetylphenylhydrazin, das mit conc. Salzsäure übergossen ist, erhalten. Zweckmässig bringt man die Acetverbindung in stark abgekühlte Salzsäure und fügt sofort ohne Lösung abzuwarten Brom hinzu, da ich beobachtete, dass

[1]) Jahresb. d. Chem. f. 1866, S. 456. [2]) Diese Berichte 1893, 2190.

schon bei gewöhnlicher Temperatur ein grosser Theil der Acetverbindung nach kurzer Zeit in salzsaures Phenylhydrazin übergeführt wurde.

Die Thionylverbindung liess sich aus dem Hydrazin vermittelst Thionylanilin in bekannter Weise leicht erhalten und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: S 10.25.
Gef. » » 10.64.

Das Thionylhydrazon krystallisirt aus einer verdünnten alkoholischen Lösung in langen, durchsichtigen, ziemlich dicken gelben Nadeln, während es aus einer conc. Lösung in kleinen, hellgelb gefärbten Nädelchen, sternförmig gruppirt, anschoss. Es schmilzt bei 99° und sublimirt sehr leicht beim schwachen Erwärmen.

Durch Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung erfolgte erst nach längerer Zeit Einwirkung und Abscheidung des schon von Griess erhaltenen Dibromdiazobenzolperbromides in voluminösen Flocken, welche aus Alkohol umkrystallisirt seidenglänzende Nadeln liefern.

Von Thionylchlorid und Phosphortrichlorid wird das Hydrazon merkwürdigerweise nicht verändert.

Parabromorthonitrothionylphenylhydrazon,

$$C_6H_3\begin{matrix}Br\\NO_2\\NH.N:SO\end{matrix}.$$

Das *p*-Brom-*o*-nitrophenylhydrazin wurde nach der Methode von Bischler[1]) aus Bromnitranilin dargestellt und aus derselben das Thionylhydrazon in bekannter Weise erhalten. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, hellgelb gefärbten Warzen und schmilzt bei 157°.

Analyse: Ber. Procente: S 11.51.
Gef. » » 11.40.

Von Brom und Thionylchlorid wird es in die entsprechenden Diazoverbindungen übergeführt, die sehr leicht veränderlich sind.

3. Thionylhydrazone der Hydrazinbenzoësäuren.

Wie schon oben angeführt lässt sich nach den Untersuchungen von Michaelis und Siebert[2]) in die Amidobenzoësäure das Thionyl nicht einführen, wohl aber in die Amidobenzoësäureester. Bei den stärker basischen Hydrazinbenzoësäuren gelang es dagegen sehr leicht die Thionylhydrazone zu erhalten.

[1]) Diese Berichte 22, 2816. [2]) Ann. d. Chem. 274, 247.

Benzoësäure-*m*-thionylhydrazon, $C_6H_4<^{CO.OH}_{NH.N:SO}$

Zur Darstellung der *m*-Hydraziubenzoësäure benutzte ich anfänglich die von P. Griess[1]) beschriebene, etwas umständliche Methode, bis es mir gelang, diese Verbindung auch nach dem von E. Fischer[2]) für die Paraverbindung angegebenen Verfahren, durch Diazotiren von *m*-Amidobenzoësäure in salzsaurer Lösung, Ueberführen in das sulfosaure Salz und Reduciren mit Zinkstaub darzustellen. Aus der filtrirten und stark abgekühlten Flüssigkeit erhielt ich durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure das salzsaure Salz der *m*-Hydraziubenzoësäure in leidlicher Ausbeute.

Die Darstellung des Thionylhydrazons gelang am besten durch Lösen des salzsauren Salzes in warmem Wasser, Zusatz von Alkohol und heftiges Schütteln mit überschüssigem Thionylanilin, worauf sich die Thionylverbindung in feinen, gelblichen Krystallen ausschied, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Analyse: Ber. Procente: S 16.16.
Gef. » » 16.08.

Die Verbindung bildet kleine, gelbe, glänzende Krystallblättchen, die bei 231° schmelzen und fast unlöslich in Benzol, Aether, Petroläther und kaltem, leichter in heissem Alkohol sind. Im Reagensglas erhitzt, zersetzt sich das Hydrazon explosionsartig. Von Natronlauge wird es wie alle Thionylhydrazone zerstört, indem schwefligsaures Salz und Hydraziubenzoësäure entstehen. Auch in kohlensaurem Natron ist es als Säure leicht löslich; diese Lösung entwickelt jedoch mit Säuren Schwefeldioxyd, so dass sich das Hydrazon nicht unverändert löst.

Brom wirkt auf das in Aether suspendirte Thionylhydrazon nur langsam ein, indem das Diazobenzoësäureperbromid als krystallinischer Körper entsteht. Thionylchlorid löst die Verbindung mit dunkelrother Farbe, aus welcher Lösung Aether das leicht veränderliche Diazochlorid in weissen Flocken fällt.

Benzoësäure-*p*-thionylhydrazon, $p\text{-}C_6H_4<^{COOH}_{NH.N:SO}$

Die *p*-Hydraziubenzoësäure stellte ich, von der *p*-Amidobenzoësäure ausgehend, nach dem Verfahren von E. Fischer[3]) durch Diazotiren, Ueberführen in das sulfosaure Salz und Reduction mit Zinkstaub dar. Anfänglich schied ich aus dem gut gekühlten Filtrat nach der Vorschrift das Hydrochlorat der Hydrazinsäure durch gasförmige Salzsäure ab, bis ich später fand, dass man weit schneller und mit besserer Ausbeute zum Ziele kommt, wenn man die vom Zinkstaub

[1]) Diese Berichte 9, 1653. [2]) Ann. d. Chem. 212, 313.
[3]) Diese Berichte 13, 679.

abfiltrirte Flüssigkeit auf etwa 60° erwärmt und mit der gleichen Menge concentrirter Salzsäure versetzt.

Das in bekannter Weise durch Schütteln der Lösung des salzsauren Salzes mit Thionylanilin dargestellte Thionylhydrazon scheidet sich in kleinen, gelblichen Krystallen aus, die in Alkohol nur langsam löslich sind, aber einmal gelöst, erst beim fast völligen Verdunsten des Alkohols wieder auskrystallisiren.

Analyse: Ber. Procente: S 16.16.
Gef. » » 16.04.

Es schmilzt bei 258° und verhält sich gegen Alkali, Brom und Thionylchlorid wie die Metaverbindung.

Benzoësäure-*o*-thionylhydrazon, $C_6H_4<^{COOH}_{NH.N:SO}$.

Die *o*-Hydrazinbenzoësäure wurde analog der *p*-Verbindung aus der Anthraniläure nach den Angaben von E. Fischer[1]) dargestellt.

Mit grosser Leichtigkeit bildete sich auch hier durch Schütteln mit Thionylanilin unter Rückbildung von Anilin das entsprechende Hydrazon. Aus heissem Alkohol, in dem es sich sehr schwer löste, schied es sich erst nach längerem Stehen in gelben Nadeln aus. Aus einem Gemisch von 1/3 Alkohol und 2/3 Wasser krystallisirte die Verbindung in zarten, langen, blassgelben Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: S 16.16.
Gef. » » 16.13.

Das Thionylhydrazon schmilzt bei 152°; im Oelbade langsam erhitzt, zersetzte es sich bei etwa 155° explosionsartig unter Entwicklung von schwefliger Säure und indem sich in dem oberen Theil des Gefässes glänzende Nadeln ansetzten, während auf dem Boden des Gefässes eine Substanz von blasiger Beschaffenheit hinterblieb. Dieselbe löste sich leicht in heissem Alkohol bis auf einen geringen Rückstand, der sich als unreiner Schwefel erwies. Aus dem Filtrat schieden sich beim Verdunsten braungefärbte Krystalle ab, die nach dem Abpressen aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Es wurde so eine farblose, compacte Krystallmasse erhalten, die ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach aus dem Anhydrid der *o*-Hydrazinbenzoësäure bestand.

Analyse: Ber. Procente: N 20.90.
Gef. » » 21.47.

Die Verbindung reducirte Fehling's Lösung nicht mehr, gab mit wässriger Silbernitratlösung einen aus Nadeln bestehenden Niederschlag und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung bereits in der Kälte einen Silberspiegel. Sie zeigte also alle Eigenschaften des ge-

[1]) Diese Berichte 13, 679.

nannten Anhydrids. Auch das gleichzeitig gebildete, oben angeführte Sublimat bestand aus diesem.

Danach zerfällt das Benzoësäure-*o*-thionylhydrazon beim Erhitzen in Hydrazinbenzoësäureanhydrid und Schwefeldioxyd unter Wanderung eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Stickstoff:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,OH\\NH\,.\,N:SO\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>NH + SO_2.$$

Zum Schluss füge ich noch hinzu, dass Versuche, Salze der beschriebenen Benzoësäurethionylhydrazone darzustellen, erfolglos waren. Schüttelt man die Lösung von hydrazinbenzoësaurem Baryum (*o*- oder *m*-Säure) mit Thionylanilin, so entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, dessen Baryumgehalt, je nachdem wie lange man auswäscht, sehr wechselnd ist. Nach kurzem Auswaschen ergab er 31.2 pCt. Baryum, nach längerem 53.01 pCt., während ein Baryumsalz des Benzoësäurethionylhydrazons 25.8 pCt. Baryum verlangt. Das eingedampfte Waschwasser hinterliess Hydrazinbenzoësäure. Wahrscheinlich bestand daher der ursprüngliche Niederschlag aus einem Gemisch von Hydrazinbenzoësäure und schwefligsaurem Baryum.

Rostock, den 14. August 1894.

---

471. A. Michaelis: Ueber die *o*- und *n*-Chlorphosphine der aromatischen Reihe.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Der Rest des Phosphortrichlorids, PCl_2, den ich Chlorphosphin genannt habe[1]), lässt sich auf verschiedene Weise in organische Verbindungen einführen. Tritt derselbe an Stelle von Wasserstoff, der an Kohlenstoff gebunden war, so entstehen die eigentlichen Chlorphosphine, wie $C_6H_5PCl_2$, Phenylchlorphosphin, $C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)_2\\PCl_2\end{matrix}$, Dimethylanilinchlorphosphin, $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\PCl_2\end{matrix}$, Anisylchlorphosphin, während durch Substitution desselben für Wasserstoff, der an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden war, Verbindungen entstehen, die als Phosphorigsäurechloride bezeichnet werden, wie $C_6H_5O\,.\,PCl_2$, Phenylphosphorigsäuredichlorid, oder $C_2H_5O\,.\,PCl_2$, das Aethoxylphosphorchlorür Menschutkin's. Diese Art der Bezeichnung erscheint mir einerseits für viele Verbindungen unbequem und anderseits auch nicht unbedenklich, da sie die mindestens sehr zweifelhafte Annahme einschliesst,

[1]) Ann. d. Chem. 260, 1.

dass die phosphorige Säure die Constitution $P(OH)_3$ besitzt. Ich schlage daher vor, diese Verbindungen ebenfalls als Chlorphosphine zu bezeichnen und sie als *o*- und als *n*-Chlorphosphine von den eigentlichen Chlorphosphinen zu unterscheiden.

Die Phenolderivate des Phosphortrichlorids würden danach zu bezeichnen sein:

$C_6H_5OPCl_2$, Phenol-*o*-Chlorphosphin (primäres *o*-Chlorphosphin),

$(C_6H_5O)_2PCl$, Diphenol-*o*-Chlorphosphin (secundäres *o*-Chlorphosphin),

$(C_6H_5O)_3P$, Triphenol-*o*-Phosphin (tertiäres *o*-Phosphin).

Entsprechend sind dann die Derivate des Phosphoroxychlorids als *o*-Oxychlorphosphine zu bezeichnen, und die Säurederivate der *o*-Chlorphosphine und *o*-Oxychlorphosphine als *o*-phosphinige Säuren und *o*-Phosphinsäuren zu benennen. Die Säure $C_6H_5O.PO(OH)_2$ würde also den Namen Phenyl-*o*-phosphinsäure erhalten.

Von den *n*-Chlorphosphinen sind bis jetzt nur wenige bekannt, z. B. das *n*-Chlorphosphin des Benzolsulfamids $C_6H_5SO_2NH.PCl_2$, das von Wichelhaus[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzolsulfamid erhalten wurde.

Die einfachen *n*-Chlorphosphine, wie $C_6H_5NH.PCl_2$, scheinen gleich bei ihrer Bildung unter Abgabe von Salzsäure in Phosphazochloride überzugehen:

$$C_6H_5NH.PCl_2 = C_6H_5N:PCl + HCl.$$

Dagegen lassen sich, wie ich in Gemeinschaft mit G. Schulze[2]) gezeigt habe, die *n*-Oxychlorphosphine leicht erhalten. Auch hier muss man zwischen primären und secundären *n*-Oxychlorphosphinen, wie $C_6H_5NH.POCl_2$, $(C_6H_5NH)_2POCl$ und tertiären *n*-Phosphinoxyden, wie $(C_6H_5NH)_3PO$, unterscheiden und es schliessen sich den *n*-Oxychlorphosphinen die *n*-Phosphinsäuren an, z. B. $C_6H_5NH.PO(OH)_2$, Anilin-*n*-Phosphinsäure.

Zu diesen Chlorphosphinen kommen noch die *s*-Chlorphosphine, z. B. $C_6H_5S.PCl_2$, von denen bis jetzt kein Repräsentant bekannt ist, die sich aber gewiss darstellen lassen werden.

Ich habe auf dem noch wenig cultivirten Gebiet der *o*- und *n*-Chlorphosphine von einigen meiner Schüler Untersuchungen ausführen lassen, über welche dieselben in den nachfolgenden Abhandlungen berichten werden.

Hr. Dr. Kunz hat die *o*-Chlorphosphine des α- und β-Naphtols und deren Derivate untersucht. Die *o*-Chlorphosphine dieser Verbindungen bilden sich fast quantitativ und sind unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar. Mit Wasser gehen sie in die leicht zersetzbaren phosphinigen Säuren über. Ebenso lassen sich leicht die *o*-Oxy-

[1]) Diese Berichte 2, 502. [2]) Diese Berichte 26, 2938.

chlorphosphine der Naphtole erhalten, von denen die β-Verbindung fest, die α-Verbindung flüssig ist. Die daraus erhaltenen *o*-Phosphinsäuren sind bei weitem beständiger, als die entsprechenden phosphinigen Säuren. Auch Ester der Phosphinsäuren, sowie Phenylhydrazinderivate lassen sich leicht erhalten.

Hr. Dr. Knauer stellte die *o*-Chlorphosphine der zweiatomigen Phenole dar. Vom Resorcin und Hydrochinon wurden die Di-*o*-Chlorphosphine $C_6H_4(OPCl_2)_2$ erhalten, von denen das des Resorcins flüssig, das des Hydrochinons fest ist und die beide im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbar sind. Das Brenzkatechin bildet dagegen die feste, schön krystallisirende, geschlossene Verbindung $C_6H_4(O)_2PCl$ und die ebenfalls ringförmige tertiäre Verbindung

$$C_6H_4(O)_2P.O.O.P(O)_2C_6H_4$$
$$\vee$$
$$C_6H_4.$$

Ebenso lassen sich die entsprechenden *o*-Oxychlorphosphine darstellen, von denen die des Hydrochinons und Brenzcatechins fest sind und schön krystallisiren. Entsprechende Säuren sind nicht zu erhalten.

Bei der weiteren Untersuchung der *n*-Oxychlorphosphine ergab sich, dass die von mir in Gemeinschaft mit G. Schulze aufgefundene Darstellungsmethode, die salzsauren Salze der aromatischen Amine mit Phosphoroxychlorid zu erhitzen, ganz allgemein gültig ist. Es liessen sich so die *n*-Oxychlorphosphine des Anilins, des *p*- und *o*-Toluidins, verschiedener isomerer Xylidine, des Pseudocumidins, Mesidins, Phenetidins, der Naphtylamine u. s. w. leicht erhalten. Die primären Verbindungen werden durch Wasser unter Bildung von salzsaurem Salz und Phosphorsäure zersetzt, von Ammoniak oder verdünntem Alkali dagegen in ein Salz der *o*-Phosphinsäure übergeführt, die jedoch leicht zersetzbar ist und sich nicht isoliren lässt. Dagegen lassen sich die Alkyl- und Phenolester, die sämmtlich fest sind und schön krystallisiren, leicht erhalten. Die secundären *n*-Oxychlorphosphine sind gegen Wasser durchaus beständig und lassen sich aus Alkohol unverändert umkrystallisiren. In verdünntem Alkali sind sie löslich und aus dieser Lösung werden die secundären *n*-Phosphinsäuren krystallinisch gefällt. Durch Einwirkung der freien Amine auf die primären und secundären *n*-Oxychlorphosphine werden gemischte tertiäre *o*-Phosphinoxyde der verschiedensten Art erhalten.

Auch die im aromatischen Radical substituirten Amine, z. B. Chlor- und Bromanilin, bilden leicht *n*-Oxychlorphosphine. Die *n*-Phosphinsäuren derselben sind beständiger, lassen sich aus den Lösungen der *n*-Oxychlorphosphine in möglichst wenig Ammoniakflüssigkeit ausfällen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisiren. Erhitzt man das secundäre *n*-Oxychlorphosphin des *p*-Chloranilins, so entsteht

unter Entwickelung von Salzsäure ein Derivat des Phosphorsäureimidoamids:

$$(C_6H_4Cl\,.\,NH)_2\,POCl = C_6H_4Cl\,N : PO\,NH\,C_6H_4Cl + HCl.$$

Die Verbindung lässt sich auch als ein substituirtes Oxyphosphazobenzolanilid, $C_6H_5\,N : PO\,.\,NH\,C_6H_5$ betrachten.

Ob diese Reaction den durch elelektronegativen Radicalen substituirten aromatischen Aminen eigenthümlich ist, unterliegt noch der Untersuchung.

Auf Diphenylamin wirkt Phosphoroxychlorid erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr ein, indem ein sehr beständiges, schön krystallisirendes *n*-Oxychlorphosphin $(C_6H_5)_2\,N\,.\,PO\,Cl_2$ entsteht, das dem Diphenylamin selbst sehr ähnlich ist und aus dem leicht Ester, sowie gemischte tertiäre *o*-Phosphine erhalten werden.

472. Ph. Kunz: Ueber die *o*-Chlorphosphine des Phenols und der Naphtole[1]).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die *o*-Chlorphosphine des Phenols sind zuerst von E. Noack[2]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol erhalten worden. Es bilden sich dabei alle drei möglichen Verbindungen, die sich wie Anschütz und Emery[3]) später zeigten am besten durch Destillation im luftverdünnten Raum trennen lassen. Ich habe das primäre Phenol-*o*-chlorphosphin zufällig bei Untersuchungen der Chlorphosphine des Anisols und Phenetols erhalten.

Erhitzt man ein Gemisch von 25 g Anisol, 100 g Phosphortrichlorid und 15 g Aluminiumchlorid, so entsteht nach Katzenstein[4]) das Anisylchlorphosphin $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{PCl_2}$. Bei Wiederholung dieser Reaction fand ich, dass dieselbe wohl im angegebenen Sinne eintritt, wenn man käufliches stark oxychloridhaltiges Chloraluminium anwendet, dass dagegen selbstbereitetes, durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf erhitztes Aluminium erhaltenes Chloraluminium in ganz anderer Weise wirkt. Schüttelt man das so durch 12—14 stündiges Kochen erhaltene Reactionsproduct mit niedrig siedendem Petroläther aus und unterwirft den Auszug der fractionirten Destillation, so erhält

[1]) Auszug aus einem Theil der Inauguraldissertation des Hrn. Dr. Kunz: Ueber einige Chlorphosphine des Anisols und der Naphtole. Rostock 1894.

[2]) Ann. d. Chem 218, 85. [3]) Ann. d. Chem. 239, 309.

[4]) Inauguraldissertation Rostock 1893.

man eine bei 214—216° siedende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Phenol-*o*-chlorphosphins besitzt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 36.32.
Gef. » » 36.09, 35.94.

Mit Wasser zersetzte sich die Verbindung leicht unter Bildung von Phenol, phosphoriger Säure und Salzsäure, während das von Katzenstein sowohl wie von mir unter Anwendung von gewöhnlichem Chloraluminium erhaltene Anisylchlorphosphin mit Wasser in die schön krystallisirende anisylphosphinige Säure $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\PO_2H_2\end{matrix}$ und Salzsäure zerfällt. Die Reaction verläuft also je nach dem ob man reines oder oxychloridhaltiges Chloraluminium anwendet nach den Gleichungen:

$$C_6H_5OCH_3 + PCl_3 = C_6H_5O.PCl_2 + CH_3Cl.$$

$$C_6H_5OCH_3 + PCl_3 = C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\PCl_2\end{matrix} + HCl.$$

In ganz derselben Weise verhält sich auch Phenetol: man erhält aus demselben entweder Phenetylchlorphosphin $C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\PCl_2\end{matrix}$ und Salzsäure oder Phenol-*o*-chlorphosphin und Chloräthyl. Es liegt also hier ein sehr prägnanter Fall der verschiedenen Wirkungsweise des reinen und unreinen Chloraluminiums vor[1]).

α-Naphtol-*o*-chlorphosphin, $C_{10}H_7O.PCl_2$.

60 g α-Naphtol wurden mit 200 g Phosphorchlorür in einem Rundkolben am Rückflusskühler, welcher mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, 20—24 Stunden lang gelinde erwärmt, worauf die anfänglich starke Salzsäureentwicklung fast aufgehört hatte.

Der Kolbeninhalt, welcher eine klare farblose Flüssigkeit darstellte, wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen und zwar, nachdem das Phosphortrichlorid (bis 150°) übergegangen, unter 15 mm Druck. Es destillirte dann bei 174—176° eine farblose wasserhelle Flüssigkeit über, welche sich als reines α-Naphtol-*o*-chlorphosphin ergab:

Analyse: Ber. Procente: Cl 28.91.
Gef. » » 29.30.

Die Verbindung besitzt ein spec. Gewicht von 1.0776 bei 15° und ist in absolutem Alkohol und in wasserfreiem Aether unverändert löslich. Von Wasser wird sie beim Erwärmen in α-Naphtol und phosphorige Säure übergeführt, während sie durch kaltes Wasser in die naphtol-*o*-phosphinige Säure $C_{10}H_7O.PO_2H_2$ übergeht.

Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf α-Naphtoläthyläther unter Zusatz von Chloraluminium entsteht ebenfalls unter Abspaltung

[1]) Vgl. auch Biltz, diese Berichte 26. 1960.

von Chloräthyl Naphtol-*o*-chlorphosphin, das jedoch so schwieriger rein erhalten wird. Naphtoläthylätherchlorphosphin $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ PCl_2 \end{matrix}$ wird weder durch selbstbereitetes noch durch käufliches Chloraluminium erhalten.

α-naphtol-*o*-phosphinige Säure, α-$C_{10}H_7O.PO_2H_2$.

Diese Säure wird leicht erhalten, wenn man das *o*-Chlorphosphin mit etwas mehr als der berechneten Menge kalten Wassers übergiesst und das Ganze unter guter Abkühlung sich selbst überlässt. Nach einigen Stunden ist die ganze Masse zu einem festen, weissen krystallinischen Körper erstarrt, der zerkleinert und im Exsiccator neben Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet wird.

Analyse: Ber. Procente: C 57.69, H 4.33, P 14.90.
Gef. » 57.79, » 4.81, » 15.19.

Die *α*-naphtol-*o*-phosphinige Säure bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches bei 82° schmilzt und in wasserfreiem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist; aus letzterem scheidet sie sich krystallinisch ab. Trocken aufbewahrt hält sich die Säure unverändert, bei Zutritt von Feuchtigkeit zersetzt sie sich und ebenso geht sie mit Wasser in *α*-Naphtol und phosphorige Säure über:

$$C_{10}H_7OPO_2H_2 + H_2O = C_{10}H_7OH + H_3PO_3.$$

Ein Phenylhydrazinsalz der Säure $C_{10}H_7OPO_2HNH_3NOC_6H_5$ wird durch Zusammenreiben derselben mit ganz trocknem und reinem Phenylhydrazin erhalten und bildet ein weisses trocknes Pulver, das bei 83° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: N 8.86.
Gef. » » 9.03.

α-Naphtol-*o*-oxychlorphosphin, $C_{10}H_7O.POCl_2$.

50 g *α*-Naphtol und 53 g Phosphoroxychlorid (gleiche Moleküle) wurden, wie bei dem entsprechenden Chlorphosphin angegeben, 20 Stunden lang erhitzt und das Reactionsproduct anfangs unter gewöhnlichem Druck, als das Thermometer auf 200° gestiegen, unter 20 mm Druck destillirt. Es ging dann das *o*-Oxychlorphosphin bei constanter Temperatur über, während im Destillirkolben eine dicke, zähe, braune Masse zurückblieb.

Nach nochmaliger Destillation wurde das Oxychlorphosphin analysirt:

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.13.
Gef. » » 26.84.

Das *α*-Naphtol-*o*-oxychlorphosphin bildet eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche unter 20 mm Druck bei 198—200°, unter gewöhnlichem Druck bei 325—327° siedet. Es erstarrt auch in einer Kältemischung nicht und hat das spec. Gew. 1.0889 bei 15°. An der

Luft raucht es nur wenig und wird von Wasser langsam und unter schwacher Erwärmung zersetzt. Mit Alkohol dagegen zersetzt es sich lebhafter.

Der bei der Destillation des Naphtol-*o*-oxychlorphosphins hinterbliebene Rückstand enthielt neben wenig Di-*α*-naphtol-*o*-oxychlorphosphin den neutralen Phosphorsäure *α*-Naphtolester, welcher durch Behandeln mit Kalilauge, Waschen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure und Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden konnte. Er krystallisirte in dünnen Blättchen vom Schmp. 145° und erwies sich mit dem von Heim [1]) erhaltenen Ester völlig identisch.

α-Naphtol-*o*-phosphinsäure, $C_{10}H_7O.PO(OH)_2$.

Lässt man das Naphtol-*o*-oxychlorphosphin, mit kaltem Wasser übergossen, einige Zeit stehen, so bildet sich diese Säure als farblose krystallinische Masse, welche mit kaltem Wasser gewaschen und im evacuirten Exsiccator getrocknet wird.

Analyse: Ber. Procente: C 53.57, H 4.02.
Gef. » » 53.40, » 4.22.

Die Säure schmilzt bei 142°, ist in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser und in Alkohol ziemlich leicht und in Aether und Benzol unlöslich. Wird die wässrige Lösung einige Zeit gekocht, so scheidet sich beim Erkalten *α*-Naphtol aus, indem die Säure, entsprechend der Gleichung

$$C_{10}H_7O.PO(OH)_2 + H_2O = C_{10}H_7OH + PO(OH)_3,$$

zerfallen ist.

Versetzt man die warme wässrige Lösung der Säure mit der berechneten Menge Phenylhydrazin, so scheidet sich das neutrale Salz, $C_{10}H_7O.PO(ONH_3NHC_6H_5)_2$, sofort als farblose Masse aus, die, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet, bei 147—148° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: N 12.73.
Gef. » » 12.65.

Das saure Salz, $C_{10}H_7O.PO<\begin{matrix}OH\\ ONH_3NHC_6H_5\end{matrix}$, scheidet sich aus der mit der entsprechenden Menge Säure versetzten Lösung des neutralen Salzes in warmem Wasser, in dünnen Blättchen aus, die bei 188° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 8.45.
Gef. » » 8.56.

α-Naphtol-*o*-phosphinsäureäthylester, $C_{10}H_7O.PO(OC_2H_5)_2$.

Der Ester wird unter lebhafter Erwärmung beim Eingiessen des Naphtol-*o*-oxychlorphosphins in Alkohol gebildet und auf Zusatz von

[1]) Diese Berichte 16, 1769.

Wasser als farbloses, dickes Oel abgeschieden, das mit Wasser gewaschen und im Exsiccator neben Schwefelsäure getrocknet wird.

Analyse: Ber. Procente: C 60.00, H 6.07.
Gef » » 59.73, » 5.84.

Der Ester ist auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillirbar und hat bei 18° das spec. Gew. 1.0441.

Versetzt man den bei der Darstellung, bezw. Destillation, des α-Naphtol-*o*-oxychlorphosphins hinterbliebenen Rückstand mit Alkohol, so erfolgt ebenfalls lebhafte Erwärmung, indem das in diesem Rückstand befindliche Di-*o*-oxychlorphosphin in den entsprechenden Ester $\alpha(C_{10}H_7O)_2PO(OC_2H_5)$ übergeht. Derselbe fällt durch Wasser als Oel aus und lässt sich von dem festen, ebenfalls ausgeschiedenen Phosphorsäure-Naphtolester, der suspendirt bleibt, leicht trennen. Das Oel erstarrt allmählich zu dünnen Krystallblättchen, die bei 31—32° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 69.84, H 5.02.
Gef. » » 69.60, » 4.84.

Phenylhydrazid der α-Naphtol-*o*-phosphinsäure, $C_{10}H_7O.PO(NH.NHC_6H_5)_2$.

Versetzt man eine Lösung von 5 g (1 Mol.) des α-Naphtol-*o*-oxychlorphosphins in viel wasserfreiem Aether mit einer ebenfalls ätherischen Lösung von 8.8 g Phenylhydrazin (4 Mol.), so scheidet sich ein dicker voluminöser Niederschlag aus, der mit Aether gewaschen, getrocknet und dann mit Wasser ausgezogen wurde. Es ging dann salzsaures Phenylhydrazin in Lösung, während das Phenylhydrazid der Naphtol-*o*-phosphinsäure als in Wasser unlöslich zurückblieb und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 65.35, H 5.20, N 13.86.
Gef. » » 65.32, » 4.99, » 13.93.

Das Hydrazid bildet kleine, schuppenförmige Krystalle, welche in Wasser und in Aether unlöslich, in Alkohol löslich sind und bei 168—169° schmelzen.

β-Naphtol-*o*-chlorphosphin, $C_{10}H_7O.PCl_2$.

Diese Verbindung wird ganz wie die des α-Naphtols unter Anwendung von 60 g β-Naphtol und 200 g Phosphortrichlorid erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Cl 28.31.
Gef. » 29.31.

Sie bildet eine farblose, leicht röthlich werdende Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 179—181° siedet und bei 15° das spec. Gew. 1.0781 besitzt.

Durch Behandeln des *o*-Chlorphosphins mit kaltem Wasser entsteht die leicht zersetzbare β-naphtol-*o*-phosphinige Säure als weisse, ebenfalls leicht röthlich werdende krystallinische Masse, die bei 111° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: C 57.69, H 4.33, P 14.90.
Gef. » » 57.52, » 4.47, » 14.49.

Durch Wasser, mitunter schon an feuchter Luft, wird die Säure in β-Naphtol und phosphorige Säure übergeführt. Von Salzen derselben lässt sich nur ein Phenylhydrazinsalz, wie bei der α-Säure angegeben, erhalten, das bei 98—99° schmilzt.

β-Naphtol-*o*-oxychlorphosphin, $\beta C_{10}H_7O \cdot POCl_2$.

Erhitzt man gleiche Moleküle β-Naphtol und Phosphoroxychlorid wie bei den entsprechenden α-Verbindungen angegeben, so erhält man bei der Destillation im luftverdünnten Raum leicht das β-Naphtol-*o*-oxychlorphosphin, das in der Vorlage bald krystallinisch erstarrt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.13.
Gef. » » 27.65, 27.54.

Die Verbindung bildet eine farblose oder schwach röthlich gefärbte Krystallmasse, die bei 39° schmilzt und unter 20 mm Druck bei 204—205° siedet.

β-Naphtol-*o*-phosphinsäure, $\beta C_{10}H_7O \cdot PO(OH)_2$.

Bringt man das beschriebene *o*-Oxychlorphosphin mit Wasser zusammen, so löst es sich unter Erwärmen und Entwicklung von Salzsäure langsam auf. Beim Erkalten scheidet sich dann die *o*-Phosphinsäure krystallinisch in reichlicher Menge aus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: C 53.57, H 4.02.
Gef. » » 53.55, » 4.34.

Die β-Naphtol-*o*-phosphinsäure schmilzt bei 167° und geht bei längerem Kochen mit Wasser in β-Naphtol und Phosphorsäure über. Durch Kochen mit verdünnten Säuren erfolgt diese Zersetzung noch rascher, während sich die alkalische Lösung auch bei längerem Erhitzen nicht verändert.

Die Phenylhydrazinsalze der *o*-Phosphinsäure wurden wie bei der α-Säure angegeben erhalten. Das neutrale Salz schmilzt bei 168°, das saure bei 180°.

Der Aethylester, $\beta C_{10}H_7O \cdot PO(OC_2H_5)_2$, fällt auf Zusatz von Wasser zu der Lösung des *o*-Oxychlorphosphins in Alkohol aus und bildet ein nicht erstarrendes, dickes Oel vom spec. Gewicht 1.0439 bei 18°.

Analyse: Ber. Procente: C 60.00, H 6.07.
Gef. » » 59.65, » 5.81.

Auch das Phenylhydrazid, $\beta C_{10}H_7O \cdot P(NH \cdot NHC_6H_5)_2$ lässt sich wie in der α-Reihe erhalten und schmilzt bei 198°. Dasselbe ist in Alkohol unlöslich und wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 65.35, H 5.20, N 13.86.
Gef. » » 65.12, » 5.40, » 14.06.

Di-β-naphtol-o-phosphinsäure, $\beta(C_{10}H_7O)_2PO.OH$.

Der bei der Destillation des β-Naphtol-o-oxychlorphosphins erhaltene Rückstand löste sich bei längerem Kochen mit verdünntem Alkali vollständig auf; er enthielt also nur das secundäre o-Oxychlorphosphin und nicht den neutralen Phosphorsäurester. Auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung fiel die entsprechende Phosphinsäure als weisser Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und dann eine Zeit lang mit diesem gekocht wurde, wodurch er völlig von Verunreinigungen befreit und krystallinisch wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 68.57, H 4.29.
Gef. » » 68.32, » 4.33.

Die Di-β-naphtol-o-phosphinsäure bildet farblose Krystalle, die bei 142° schmelzen und in Wasser, Aether und Petroläther nicht, in Alkohol und in Benzol löslich sind. Durch Kochen mit Wasser wird sie nicht wie die primäre Phosphinsäure zersetzt.

Das Phenylhydrazinsalz, $(C_{10}H_7O)_2PO.ONH_3.NHC_6H_5$, durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit Phenylhydrazin dargestellt, bildet lange, dünne Krystallblättchen, welche in Wasser und in Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind und bei 183° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 6.12.
Gef. » » 6.36.

473. W. Knauer: Ueber die o-Chlorphosphine der zweiatomigen Phenole.[1])

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein zweiatomiges Phenol, und zwar auf Hydrochinon, ist zuerst von Scheid[2]) untersucht. Derselbe stellte fest, dass die genannten Substanzen erst beim Erwärmen auf einander wirken und dass dann unter Entwicklung von Salzsäure eine Flüssigkeit entsteht, die nach Entfernung des überschüssigen Phosphortrichlorids, bei der Analyse Zahlen ergiebt, die in der Mitte zwischen denen liegen, welche die Formeln

$$C_6H_4{<}^{OH}_{OPCl_2} \quad \text{und} \quad C_6H_4(OPCl_2)_2$$

[1]) Auszug aus der Inauguraldissertation des Herrn Dr. Knauer: Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid auf zweiwerthige Phenole. Rostock 1894.

[2]) Ann. d. Chem. 218, 207.

verlangen. Durch Wasser wurde diese Verbindung unter Bildung von Hydrochinon, Salzsäure und phosphorige Säure zersetzt. Scheid gelang es also nicht, bestimmte Resultate zu erhalten. Ich habe deshalb die Untersuchungen desselben auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Michaelis wieder aufgenommen und auch auf die übrigen zweiatomigen Phenole ausgedehnt.

1. Resorcindi-*o*-chlorphosphin, $m\text{-}C_6H_4(OPCl_2)_2$.

Vorläufige Versuche ergaben, dass man bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Resorcin nur dann destillirbare Körper erhält, wenn man einen sehr grossen Ueberschuss von Phosphortrichlorid anwendet, und das Gemisch längere Zeit erhitzt. Man verfährt am besten in folgender Weise.

25 g Resorcin wurden mit 250 g Phosphortrichlorid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zehn Stunden lang im Sandbade erhitzt. In der Kälte erfolgt noch keine Reaction, erst beim Sieden des Phosphortrichlorids begann eine lebhafte Salzsäureentwicklung unter allmählichem Auflösen des Resorcins. Nach Beendigung der Reaction, d. h. nach etwa zehn Stunden wurde der Kolbeninhalt der fractionirten Destillation unterworfen und zwar nachdem das überschüssige Phosphortrichlorid übergegangen im luftverdünnten Raum, unter Anwendung einer Capillare, durch welche trockne Luft eintrat. Es destillirte dann unter 56 mm Druck eine farblose Flüssigkeit bei 240° über, während im Kolben eine dicke, gelbbraune Masse zurückblieb. Sobald die in dieser aufsteigenden Blasen sehr grosslumig werden, muss man die Destillation unterbrechen, weil die Masse sich sonst unter Feuererscheinung und Explosion unter Hinterlassung von poröser Kohle zersetzt. Die übergegangene Flüssigkeit erwies sich nach nochmaliger Destillation als das reine Di-*o*-chlorphosphin des Resorcins, $C_6H_4(OPCl_2)_2$:

Analyse: Ber. Procente: Cl 45.50, P 19.87.
Gef. » 45.30, 45.51, 45.06, » 21.03, 20.53, 20.46.

Die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Resorcin erfolgt also nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2\,PCl_3 = C_6H_4(OPCl_2)_2 + 2\,HCl.$$

Das Resorcindi-*o*-chlorphosphin bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche das spec. Gew. 1.5696 bei 18° besitzt und bei 240° unter 56 mm Druck siedet. Es raucht an der Luft und wird von Wasser leicht unter Bildung von Resorcin und phosphoriger Säure zersetzt. Lässt man die Verbindung tropfenweise in eiskaltes Wasser fallen, so sammeln sich die Tropfen zunächst am Boden des Gefässes, überziehen sich mit einer weisslichen Haut und zersetzen sich dann plötzlich unter starker Wärmeentwicklung, indem eine klare Flüssigkeit entsteht.

Eine resorcindi-*o*-phosphinige Säure, $C_6H_4(O.PO_2H_2)_2$, liess sich auch bei vorsichtigster und mannigfach modificirter Zersetzung nicht erhalten; es wurde statt dessen immer nur Resorcin und phosphorige Säure gebildet. Lässt man Chlor zu dem *o*-Chlorphosphin hinzutreten, so entsteht eine feste weisse Masse, die an der Luft raucht und sich mit Wasser explosionsartig zersetzt, indem sich weisse käsige Flocken abscheiden, die weder in Wasser noch in Alkohol löslich sind und nur bei längerem Kochen von Natronlauge aufgenommen wurden. Die Analyse der leicht veränderlichen Verbindung ergab Zahlen, die mehr auf ein Substitutionsproduct als auf das zu erwartende Additionsproduct, $C_6H_4(O.PCl_4)_2$, stimmten.

Resorcindi-*o*-oxychlorphosphin, *m*-$C_6H_4(O.POCl_2)_2$.

40 g Resorcin wurden mit 160 g Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler 10 — 12 Stunden lang auf dem Sandbade erhitzt, wobei grosse Mengen von Salzsäure entwichen. Alsdann wurde das überschüssige Phosphoroxychlorid abdestillirt und die hinterbliebene gelblich gefärbte dicke Flüssigkeit im luftverdünnten Raum wie oben angegeben, fractionirt. Nachdem zuerst noch etwas Phosphoroxychlorid übergegangen war, stieg das Thermometer schnell und unter einem Druck von 115 mm ging bei 263° das Oxychlorphosphin ziemlich constant als farblose Flüssigkeit über. Sobald sich im Rückstand unter Aufblähen weisse Dämpfe zu bilden beginnen, muss die Destillation unterbrochen werden, da sonst eine explosionsartige Zersetzung erfolgen kann. Durch nochmalige Destillation wurde das Oxychlorphosphin gereinigt.

Analyse: Ber. Proc.: Cl 41.28, P 18.02.
Gef. » » 41.53, 41.07, 41.59. » 18.39, 18.65, 18.23.

Das Di-*o*-oxychlorphosphin des Resorcins ist eine klare, stark lichtbrechende ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.643 bei 15°. Es siedet unter 75 mm Druck bei 216°, unter 115 mm Druck bei 263° und raucht stark an der Luft. Durch Wasser tritt stets Zersetzung in Resorcin, Phosphorsäure und Salzsäure ein, so dass eine *o*-Phosphinsäure nicht zu erhalten ist.

Resorcindi-*o*-phosphinsäureäthylester,
$C_6H_4(O.PO[OC_2H_5]_2)_2$.

Das Resorcindi-*o*-oxychlorphosphin löst sich unter starker Erwärmung in Alkohol, so dass man dasselbe tropfenweise hinzufügen und gut abkühlen muss. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein farbloses Oel ab, das wahrscheinlich ein saurer Ester ist und beim Waschen mit Wasser grösstentheils in Lösung geht. Es wurde deshalb die Lösung des *o*-Oxychlorphosphins in absolutem Alkohol im evacuirten Exsiccator neben Schwefelsäure und Natronkalk verdunstet. Nach etwa 14 Tagen war der Rückstand frei von Salzsäure und

lieferte bei der Analyse Zahlen die zu der Formel des neutralen Esters der Resorcindi-*o*-phosphinsäure, $C_6H_4(OPO[OC_2H_5]_2)_2$, führten.

Analyse:	Ber. Proc.:	C 43.97,		H 6.28.	
	Gef. »	» 42.46,	42.83, 43.42,	» 6.86,	6.59, 6.38.
	Ber. »	P 16.23.			
	Gef. »	» 16.84,	16.29.		

Der Ester bildet eine gelbliche syrupdicke Flüssigkeit, von schwach esterartigem Geruch und neutraler Reaction. Er lässt sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren und wird beim Erhitzen mit Wasser in Resorcin, Phosphorsäure und Alkohol übergeführt.

Hydrochinondi-*o*-chlorphosphin, p-$C_6H_4(O.PCl_2)$.

Diese Verbindung wird ganz wie das Resorcindi-*o*-chlorphosphin unter Anwendung von Hydrochinon erhalten. Die bei der Destillation im luftverdünnten Raum erhaltene Flüssigkeit erstarrt in der Vorlage beim Abkühlen oder Reiben mit einem Glasstabe rasch zu einer krystallinischen Masse. Bei der Analyse gab dieselbe folgende Zahlen.

Analyse:	Ber. Proc.:	Cl 45.50,		P 19.87.	
	Gef. »	» 45.63,	45.45, 45.60,	» 20.37,	20.26, 20.35.

Das Di-*o*-chlorphosphin des Hydrochinons bildet eine farblose Krystallmasse, die bei 65° schmilzt und bei 200° unter 65 mm Druck siedet. In Wasser löst sich dieselbe unter Erhitzung auf, indem Hydrochinon, phosphorige Säure und Salzsäure entstehen.

Hydrochinondi-*o*-oxychlorphosphin, p-$C_6H_4(O.POCl_2)_2$.

Auch diese Verbindung wird ganz wie die analoge des Resorcins dargestellt. Das Hydrochinon löst sich anfangs ohne sichtbare Reaction mit schwach röthlicher Farbe in dem Phosphoroxychlorid auf; erst beim Erwärmen erfolgt unter starker Entwicklung von Salzsäure Einwirkung. Bei der Destillation des Oxychlorphosphins im luftverdünnten Raum erstarrt dasselbe schon sehr leicht im Kühlrohr, so dass dieses stets durch eine zweite Flamme erhitzt werden muss.

Analyse:	Ber. Proc.:	Cl 41.28.		P 18.02.	
	Gef. »	» 41.50,	41.56, 41.36,	» 17.98,	18.51, 18.42.

Das Hydrochinondi-*o*-oxychlorphosphin bildet eine harte weisse Krystallmasse, welche bei 123° schmilzt und bei 270° unter 70 mm Druck siedet. An der Luft zerfliesst dieselbe langsam unter Entwicklung von Salzsäure, von Wasser wird sie allmählich, beim Erhitzen rasch gelöst, indem auch hier keine *o*-Phosphinsäure, sondern nur Hydrochinon, Phosphor- und Salzsäure entstehen. Lässt man die Lösung des Oxychlorphosphins in absolutem Alkohol neben Schwefelsäure und Natronkalk verdunsten, so erhält man als Rückstand den Hydrochinon-*o*-phosphinsäureäthylester, $C_6H_4(O.PO[OC_2H_5]_2)_2$, als dicke gelbliche Flüssigkeit von esterartigem Geruch.

Analyse: Ber. Proc.: C 43.97, H 6.28.
Gef. » » 42.34. 43.25, » 6.82, 6.58.
Ber. » P 16.23.
Gef. » » 15,96, 16.36.

In Wasser löst sich der Ester vollständig, bei der Destillation im luftverdünnten Raum ging unter Zersetzung eine klare wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem an Kreosol erinnernden Geruch über, die in Wasser nicht löslich war und bei der Destillation mit Wasserdampf einen festen, anisartig riechenden, bei 65—66° schmelzenden Körper lieferte, der sich als der Diäthylester des Hydrochinons ergab. Nimmt man an, dass dieser direct gebildet und durch Destillation mit Wasserdampf nur gereinigt war, so kann derselbe unter Abspaltung von Metaphosphorsäureäthylester in einfacher Weise entstanden sein:

$$C_6H_4(OPO[OC_2H_5]_2)_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2 + 2PO_2OC_2H_5.$$

Secundäres Brenzcatechin-*o*-chlorphosphin, $C_6H_4(O)_2PCl$.

20 g Brenzcatechin wurden mit 200 g reinem Phosphortrichlorid 12 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Brenzcatechin in dem Phosphortrichlorid mit röthlicher Farbe und ohne Veränderung löslich; erst wenn die Lösung auf 65—70° erwärmt wurde, begann Salzsäure zu entweichen. Nach beendeter Reaction wurde der Ueberschuss des Phosphortrichlorids überdestillirt und der Rückstand im luftverdünnten Raum fractionirt. Unter 65 mm Druck ging ein grosser Theil desselben bei 140° über, dann stieg das Thermometer rasch und es destillirte nun über 360° (nach Entfernung des Thermometers) eine dicke gelblich gefärbte Flüssigkeit, während im Kolben fast kein Rückstand blieb. Beide Körper wurden durch nochmalige Destillation gereinigt.

Die niedriger siedende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrte, war chlorhaltig und führte bei der Analyse zu der Formel $C_6H_4(O)_2PCl$.

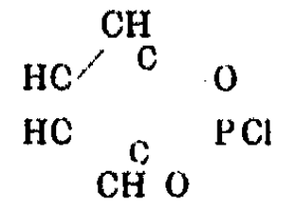
Analysen: Ber. Procente: C 41.26, H 2.29.
Gef. » 40.92, 40.74. 41.13, » 2.63. 2.61, 2.50.
Ber. Procente: P 17.76, Cl 20.34.
Gef. » » 18.06, 18.32, 17.95, » 20.29, 20.42, 20.23.

Das secundäre Brenzcatechin-*o*-chlorphosphin bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 30° schmilzt und unter 65 mm Druck bei 140° siedet. Einmal geschmolzen bleibt die Verbindung lange flüssig und erstarrt plötzlich beim Reiben mit einem Glasstabe.

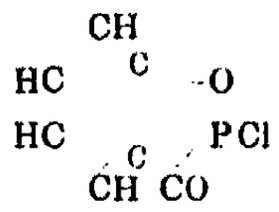
Durch Wasser wird sie lebhaft und unter Erwärmung zersetzt, indem Brenzcatechin, phosphorige Säure und Salzsäure entstehen.

Das Brenzcatechin verhält sich also zu Phosphortrichlorid ganz anders wie das Resorcin und Hydrochinon; während bei diesen Di-*o*-

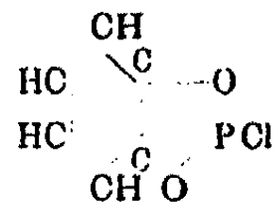
chlorphosphine gebildet werden, entsteht hier ein durch den Rest PCl geschlossener Ring:



Die Verbindung schliesst sich hierdurch dem von Anschütz und Emery [1]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Salicylsäure erhaltenen Salicylphosphorigsäuremonochlorid, $C_6H_4<^{O}_{CO}>PCl$ und dem von Michaelis [2]) dargestellten Diacetonphosphorchlorür, $(CH_3)_2C.O$ / $CH_3CO.CH$ >PCl, an, bei denen ebenfalls der Ringschluss durch PCl bewirkt ist. Das Salicylphosphorigsäuremonochlorid entspricht ganz dem secundären *o*-Chlorphosphin des Brenzcatechins:



Salicylphosphorigsäure-monochlorid



secundäres Brenzcatechin-*o*-Chlorphosphin.

Das Diacetonphosphorchlorür dagegen enthält wie die Betaïne einen viergliedrigen Ring.

Tertiäres Brenzcatechin-*o*-phosphin, $(C_6H_4O_2)_3P_2$.

Diese Verbindung ist die oben erwähnte bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin erhaltene hochsiedende Flüssigkeit. Die Analyse derselben führte zu obiger Formel:

Analysen: Ber. Procente: C 55.95, H 3.10.
Gef. » » 55.65, 55.72, 55.69, » 3.38, 3.42, 3.29.
Ber. Procente: P 16.06.
Gef. » » 16.53, 16.48, 16.41.

Die Verbindung bildet eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die auch beim starken Abkühlen und Reiben nicht erstarrt und auch im luftverdünnten Raum über 360° siedet.

Das spec. Gew. derselben ist 1.353 bei 15°. Von kaltem Wasser wird sie nur langsam, von heissem rasch zersetzt, indem phosphorige Säure und Brenzcatechin entstehen.

[1]) Ann. d. Chem. 239, 304. [2]) Diese Berichte 18, 898.

Man kann sich diese Verbindung durch Einwirkung von zwei Mol. des secundären Brenzcatechin-*o*-chlorphosphins auf ein Mol. Brenzcatechin entstanden denken:

$$2\,C_6H_4(O)_2PCl = C_6H_4(O)_2P.O \quad O.P(O)_2C_6H_4 + C_6H_4(OH)_2 \quad + 2HCl.$$
$$C_6H_4$$

Es ist leicht zu ersehen, dass ein tertiäres *o*-Phosphin bei den zweiatomigen Phenolen nur bei der Orthoverbindung möglich ist.

Tertiäres Brenzcatechin-*o*-phosphinoxyd, $(C_6H_4O_2)_3(PO)_2$.

Erhitzt man 20 g Brenzcatechin mit 200 g Phosphoroxychlorid 18 Stunden lang am Rückflusskühler und destillirt die noch warme, durch Glaswolle filtrirte Flüssigkeit, so geht, nachdem das überschüssige Phosphoroxychlorid entfernt, im luftverdünnten Raum über 360° eine sehr dicke Flüssigkeit über, die nach nochmaliger Destillation chlorfrei war und sich als das tertiäre Phosphinoxyd ergab:

Analyse:	Ber. Procente:	C 51.67,		H 2.87,
	Gef. »	» 52.13, 51.98, 51.84.		» 3.31, 3.26, 3.36.
	Ber. »	P 14.83,		
	Gef. »	» 15.47, 15.31, 15.23.		

Dieses tertiäre Phosphinoxyd oder Brenzcatechinphosphorsäureester ist eine harzige dicke Flüssigkeit, welche beim Erwärmen dünnflüssig wird und, wie angegeben, auch im luftverdünnten Raume nur bei sehr hoher Temperatur siedet. Durch heisses Wasser wird dieselbe in Phosphorsäure und Brenzcatechin übergeführt. Die Constitution der Verbindung ist nach dem bei dem entsprechenden *o*-Phosphin Angegebenen

$$C_6H_4(O)_2PO.O \quad O.OP(O)_2C_6H_4$$
$$C_6H_4.$$

Es war also bei der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf das Brenzcatechin nur die tertiäre Verbindung und nicht ein secundäres *o*-Oxychlorphosphin, wie zu erwarten gewesen wäre, gebildet. Ich versuchte, ein solches durch Erhitzen der tertiären Verbindung mit Phosphoroxychlorid zu erhalten, und gelangte in der That so zum Ziel.

Secundäres Brenzcatechin-*o*-oxychlorphosphin,
$C_6H_4(O)_2PO\,Cl$.

Das eben beschriebene tertiäre *o*-Phosphinoxyd wurde mit überschüssigem Phosphoroxychlorid einige Stunden auf dem Sandbade erhitzt, der Ueberschuss des genannten Oxychlorids abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Bei 162° unter 55 mm Druck

ging dann eine farblose, dünne Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu weissen Krystallnadeln erstarrte. Die Analyse zeigte, dass das gesuchte *o*-Oxychlorphosphin vorlag:

Analyse: Ber. Procente: C 37.79, H 2.1, P 16.26,
Gef. » » 37.53, 37.48, » 2.31, 2.38, » 16.57.
Ber. » Cl 18.63,
Gef. » » 18.46, 18.82.

Das secundäre o-Oxychlorphosphin des Brenzcatechins bildet feine Krystallnadeln, die bei 35° schmelzen und unter 55 mm Druck bei 162° sieden. Von Wasser werden sie unter heftiger Reaction unter Bildung von Brenzcatechin, Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt. Die Verbindung ist, wie das entsprechende *o*-Chlorphosphin, eine geschlossene Verbindung, und zwar ist der Ringschluss durch den Phosphoroxychloridrest POCl bewirkt.

474. A. Michaelis und G. Schulze: Ueber die *n*-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine[1]).

[Zweite Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

In unserer ersten Mittheilung[2]) haben wir gezeigt, dass sich die *n*-Oxychlorphosphine des Anilins und *p*-Toluidins leicht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Anilin bezw. Toluidin erhalten lassen. Wir haben jetzt eine Reihe von Derivaten dieser Oxychlorphosphine dargestellt und unsere Versuche auch auf das *o*-Toluidin ausgedehnt.

Anilin-*n*-phosphinsäureäthylester, $C_6H_5NH.PO(OC_2H_5)_2$.

Während sich die freie Anilin-*n*-Phosphinsäure nicht isoliren lässt, kann man die Ester derselben leicht durch Einwirkung des Chlorides auf die Alkohole oder Phenole erhalten.

Zur Darstellung des Aethylesters erwärmt man die Lösung des *n*-Oxychlorphosphins in absolutem Alkohol gelinde, bis ein Aufwallen der Flüssigkeit die eintretende Reaction anzeigt, lässt dann erkalten und giesst das Ganze in viel Wasser, worauf sich der Ester als schweres Oel ausscheidet. Man nimmt dasselbe in Aether auf, trocknet mit geschmolzenem Kaliumcarbonat, durch welches auch gelöste Salzsäure entfernt wird und lässt die ätherische Lösung verdunsten.

[1]) Auszug aus der Inaug.-Dissert. des Hrn. Dr. Schulze: Ueber die *n*-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine, Rostock 1894.

[2]) Diese Berichte 26, 2937.

Der Ester hinterbleibt dann als blättrige Krystallmasse, die man von einer geringen Menge eines öligen Körpers durch Trocknen auf Thonplatten befreit und aus Aether umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 52.43, H 6.98.
Gef. » » 52.77, » 7.06.

Der Anilin-*n*-phosphinsäureäthylester, $C_6H_5NH.PO(OC_2H_5)_2$, bildet grosse, weisse Blätter, die sich an der Luft leicht röthlich-gelb färben und schmilzt bei 93°. Er ist in Aether, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in kaltem Wasser unlöslich. Durch warmes Wasser, Alkalien oder Säuren wird er zersetzt.

Anilin-*n*-phosphinsäurephenylester, $C_6H_5NH.PO(OC_6H_5)_2$.

Dieser Ester ist bereits früher von O. Wallach und Th. Heymer[1]) durch Einwirkung eines Gemisches gleicher Gewichtsmengen von reinem Phenol und Anilin auf Phosphoroxychlorid erhalten worden. Aus dem *n*-Oxychlorphosphin wird er leicht durch Erhitzen desselben mit 2 Molekülen *völlig wasserfreien Phenols im Oelbad auf* 200° erhalten, wobei unter Entwicklung von Salzsäure lebhafte Reaction eintritt. Das erhaltene dicke Oel erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. Procente: C 66.95, H 4.90.
Gef. » » 66.90, » 4.70.

Der Anilin-*n*-phosphinsäurephenylester, $C_6H_5NH.PO(OC_6H_5)_2$, bildet farblose, durchsichtige, wohl ausgebildete Tafeln, welche bei 129° schmelzen und in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser fast und in verdünnten Säuren oder Alkalien garnicht löslich sind. Bei der Destillation zerfällt er unter Abgabe von Phenol und Anilin, indem eine glasige Masse zurückbleibt.

Anilin-*n*-phosphinsäure-*p*-kresylester,
$C_6H_5NH.PO(OC_6H_4.CH_3)_2$.

Die Verbindung wird analog der vorhergehenden durch Erhitzen von 1 Mol. des Oxychlorphosphins mit 2 Mol. reinem *p*-Kresol im Oelbad auf 220° erhalten, wobei man die Temperatur genau innehalten muss, da sonst leicht harzartige Substanzen entstehen. Nach einer halben Stunde etwa wurde das erhaltene dicke Oel in Alkohol gelöst, mit frisch geglühter Thierkohle entfärbt und das Filtrat verdunstet.

Analyse: Ber. Procente: C 67.90, H 5.66.
Gef. » » 67.60, » 5.51.

Der Anilin-*n*-phosphinsäure-*p*-kresylester bildet prachtvolle, hexagonale Krystalle, die bei 133° schmelzen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Phenylester zeigen.

[1]) Diese Berichte 8, 1235.

Dianilin-*n*-oxychlorphosphin, $(C_6H_5NH)_2POCl$.

Diese Verbindung wurde schon von Michaelis und v. Soden neben dem tertiären Phosphinoxyd durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf eine ätherische Anilinlösung erhalten, jedoch nicht isolirt. Man erhält sie leicht durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit überschüssigem salzsauren Anilin.

2 *Moleküle völlig reines und trockenes salzsaures* Anilin wurden mit 1 Molekül Phosphoroxychlorid 48 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wodurch unter lebhafter Salzsäureentwicklung eine schwach gelbliche, dicke Flüssigkeit entsteht, die mit heissem Wasser solange ausgewaschen wird, bis das Waschwasser kaum noch auf Chlor reagirt, wodurch nicht verändertes salzsaures Anilin und gebildetes primäres *n*-Oxychlorphosphin entfernt werden, während das secundäre Oxychlorphosphin unverändert bleibt. Der harzige Rückstand wird in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst und das Filtrat in flache Schalen ausgegossen, worauf die Verbindung sofort in Nadeln auskrystallisirt und durch nochmaliges Umkrystallisiren in derselben Weise völlig rein erhalten wird.

Analyse: Ber. Procente: Cl 13.30. P 11.60.
Gef. » 13.17, 13.50, » 11.25.

Das secundäre *n*-Oxychlorphosphin des Anilins, $(C_6H_5NH)_2POCl$, krystallisirt in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln, die bei 174° schmelzen und in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich, leicht und unverändert in Alkohol löslich sind. Wasser verändert die Verbindung auch beim Erhitzen nicht, während sie durch Erwärmen mit verdünnten Säuren zersetzt wird. Alkalien lösen die Verbindung unter Bildung von Salzen der Dianilin-*n*-phosphinsäure.

Dianilin-*n*-phosphinsäure, $(C_6H_5NH)_2PO.OH$.

Versetzt man eine alkalische Lösung des secundären *n*-Oxychlorphosphins mit verdünnter Salzsäure, so fällt diese Säure in prachtvoll perlmutterglänzenden, grossen Schuppen aus, die sich im Wasser schwimmend zu grossen Drusen vereinigten.

Analyse: Ber. Procente: C 58.07. H 5.20.
Gef. » » 57.81, » 5.31.

Die Dianilin-*n*-phosphinsäure bildet silberglänzende Blätter, die bei 213° schmelzen. Von kaltem Wasser wird dieselbe nicht verändert, von heissem in Anilin und Phosphorsäure zersetzt, eine Reaction, die noch schneller durch verdünnte Säuren bewirkt wird. In alkalischer Lösung kann die Säure beliebig lange, ohne Veränderung zu erleiden, erhitzt werden.

Die Säure wurde schon früher von Michaelis und v. Soden[1]) aus unreinem *n*-Oxychlorphosphin dargestellt. Dieselbe wurde damals

[1]) Ann. d. Chem. 229, 338.

jedoch nur als weisses Pulver vom Schmp. 197° erhalten, sodass sie offenbar nicht völlig rein war.

Dianilin-*n*-phosphinsaures Kupfer, $[(C_6H_5NH)_2PO.O]_2Cu$.

Das Salz fällt auf Zusatz einer Lösung von Kupfersulfat zu einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure, als hellblauer Niederschlag. Derselbe wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus viel heissem Wasser, in welchem er sich löst, umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: Cu 11.29.
Gef. » » 11.40.

Das Salz bildet kleine, hellblaue Tafeln, die wasserfrei sind.

Dianilin-*n*-phosphinsäurephenylester,
$(C_6H_5NH)_2PO.OC_6H_5$.

Der Ester wird wie der der primären Säure dargestellt.

Analyse: Ber. Procente: C 66.60, H 5.24.
Gef. » » 66.45, » 5.28.

Er bildet kleine tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 125° und wird von verdünnten Säuren und Alkalien auch beim Kochen nicht verändert.

Tertiäre n-Phosphinoxyde.

Freies Anilin wirkt auf das primäre sowohl wie auf das secundäre Anilin-*n*-oxychlorphosphin sehr energisch ein, indem das von Michaelis und v. Soden erhaltene und genau untersuchte Orthophosphorsäureanilid (oder nach der von Michaelis vorgeschlagenen Nomenclatur Trianilin-*n*-phosphinoxyd) entsteht. Die Verbindung hatte den richtigen Schmelzpunkt von 208° und erwies sich in allen Punkten mit der früher beschriebenen identisch.

Analyse: Ber. Procente: C 66.87, H 5.68.
Gef. » » 66.71, » 5.77.

Durch Einwirkung von *p*-Toluidin erhält man das

Anilindi-*p*-toluidin-*n*-phosphinoxyd,
$(C_6H_5NH)(C_7H_7NH)_2.PO$.

Zur Darstellung schmilzt man in einem Kolben 4 Mol. *p*-Toluidin und fügt 1 Mol. Anilin-*n*-oxychlorphosphin hinzu. Unter lebhafter Erwärmung erfolgt sofort Reaction, nach deren Vollendung man das gebildete salzsaure Toluidin mit heissem Wasser auszieht und den Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Bildung der Verbindung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH.POCl_2 + 4C_7H_7NH_2 = C_6H_5NH.PO(NHC_7H_7)_2 + 2C_7H_7NH_2, HCl.$$

Analyse: Ber. Procente: C 68.37, H 6.26.
Gef. » » 68.40, » 6.04.

Die Verbindung bildet seidenglänzende, verfilzte Nadeln, die bei 168° schmelzen.

Das Trinitroanilinditoluidin-phosphinoxyd, $C_6H_4(NO_2).NH.(C_7H_6NO_2.NH)_2.PO$, wird erhalten, indem man zu der Eisessiglösung der Muttersubstanz etwas das gleiche Volum starker Salpetersäure hinzufügt und das Ganze unter zeitweiliger gelinder Erwärmung sich selbst überlässt. Beim Erkalten scheidet sich dann die Nitroverbindung in kleinen, gelben Nadeln aus, die mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: N 17.28.
Gef. » » 17.42.

Die Nitroverbindung schmilzt bei 220°, verpufft bei stärkerem Erhitzen und ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, kaum löslich in Aether, leicht dagegen in Chloroform und heissem Eisessig.

Das Anilindi-*o*-toluidin-*n*-phosphinoxyd, $C_6H_5NH.(C_7H_7NH)_2.PO$, wird in derselben Weise wie die *p*-Verbindung unter Anwendung von reinem, frisch vorher destillirten *o*-Toluidin dargestellt.

Analyse: Ber. Procente: C 68.47, H 6.26.
Gef. » » 68.75, » 6.03.

Die Verbindung krystallisirt langsamer wie die vorhergehende, schmilzt bei 201° und bildet seidenglänzende, verfilzte Nadeln.

p-Toluidin-*n*-oxychlorphosphin, $pC_6H_4{<}^{CH_3}_{NH}.POCl_2$.

Die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung sind schon in unserer ersten Mittheilung angegeben. Wir fügen hier hinzu, dass die Krystalle desselben dem rhombischen System angehören, mit Combinationen von Prisma, Makropinakoïd und Pyramide nebst einer zweiten stumpfen Pyramide.

Ester der *p*-Toluidin-*n*-phosphinsäure.

Der Aethylester, $pC_6H_4{<}^{CH_3}_{NH}.PO(OC_2H_5)_2$, wird wie der entsprechende Ester des Anilin-*o*-oxychlorphosphins erhalten und bildet zarte, weisse, federförmige Krystalle, die sich an der Luft leicht gelblich färben.

Analyse: Ber. Procente: C 54.32, H 7.40.
Gef. » » 54.35, » 7.70.

Der Ester schmilzt bei 98°.

Der Phenylester, $pC_6H_4{<}^{CH_3}_{NH}.PO(OC_6H_5)_2$, durch Erhitzen des *p*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphins mit 2 Mol. Phenol erhalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 134°.

Analyse: Ber. Procente: C 67.45, H 5.35.
Gef. » » 67.66, » 5.57.

Der *p*-Kresylester, $p\,C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH}\,.\,PO(OC_6H_4\,.\,CH_3)_2$, in analoger Weise erhalten, krystallisirt in prismatischen Nadeln und schmilzt bei 161.

Analyse: Ber. Procente: C 68.66, H 6.10.
Gef. » » 68.80, » 5.90.

Dianilin-*p*-toluidin-*n*-phosphinoxyd,
$C_7H_7NH\,.\,(C_6H_5NH)_2\,.\,PO$.

Diese Verbindung entsteht leicht durch Einwirkung von 4 Mol. Anilin auf 1 Mol. des *p*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphins, Ausziehen des Productes mit Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: C 67.65, H 5.90.
Gef. » 67.85, » 5.57.

Die Verbindung bildet kurze, säulenartige Krystalle, die bei 168° schmelzen.

Di-*p*-toluidin-*n*-oxychlorphosphin, $(C_7H_7NH)_2\,.\,POCl$.

Die Verbindung wird analog der entsprechenden Anilinverbindung durch Erhitzen von 2 Mol. salzsaurem *p*-Toluidin mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid dargestellt und bildet sich etwas langsamer wie die Anilinverbindung. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen, spitzen Nadeln, die bei 210° schmelzen und gegen Wasser, Säuren, Alkalien u. s. w. sich wie das secundäre Anilin-*n*-oxychlorphosphin verhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 12.05, P 10.50.
Gef. » » 12.29, » 10.20.

Di-*p*-Toluidin-*n*-Phosphinsäure, $(C_7H_7NH)_2\,PO\,.\,OH$.

Die Säure fällt aus der Lösung des secundären *n*-Oxychlorphosphins auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in Form silberglänzender Schuppen aus.

Analyse: Ber. Procente: C 60.43, H 5.88.
Gef. » » 60.71, » 6.15.

Die Verbindung schmilzt bei 170° und ist in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich, in Eisessig und Alkohol nur unter Zersetzung löslich. Sie ist schon früher von P. Rudert[1]) als Nebenproduct erhalten, aber augenscheinlich nicht völlig rein, da dieser den Schmelzpunkt zu 124° angiebt.

Das Kupfersalz, $[(C_7H_7NH)_2\,PO_2]_2\,Cu$, durch Wechselzersetzung erhalten, krystallisirt aus viel heissem Wasser in kleinen spitzen Nadeln.

[1]) Diese Berichte 26, 571.

Analyse: Ber. Procente: Cu 10.27.
Gef. » » 10.30.

o-Toluidin-*n*-oxychlorphosphin, $o\,C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH}\,.\,PO\,Cl_2$.

Die Verbindung wird ganz wie die *p*-Verbindung durch Erhitzen von 1 Mol. reinem salzsauren *o*-Toluidins mit 2 Mol. Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade erhalten, nur dass hier das Erhitzen etwas länger, etwa 50—60 Stunden fortgesetzt werden muss. Die Masse wird dann mit kaltem Petroläther abgewaschen und aus heissem Benzol oder viel heissem Petroläther umkrystallisirt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. Procente: Cl 31.6, P 13.77.
Gef. » » 31.5, » 13.60.

Das *o*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphin bildet dicke, derbe, fast würfelförmige Krystalle, die bei 91° schmelzen und in Benzol und Chloroform leicht, in heissem Petroläther ziemlich leicht löslich sind. An der Luft rauchen sie nicht und werden nur langsam verändert. Von Wasser werden sie beim Erwärmen leicht zersetzt. In Ammoniakflüssigkeit lösen sie sich leicht, indem zuerst das Ammoniumsalz der *n*-Phosphinsäure entsteht, das nur allmählich in phosphorsaures Ammonium und *o*-Toluidin zerfällt.

Ester der *o*-Toluidin-*n*-Phosphinsäure.

Der Aethylester, $o\text{-}C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH}\,.\,PO\,(OC_2H_5)_2$, wie die übrigen analogen Ester erhalten, bildet zarte weisse Blättchen, die bei 95° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 54.20, H 7.47.
Gef. » » 54.32, » 7.70.

Der Phenylester, $C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH}\,.\,PO\,(OC_6H_5)_2$, in bekannter Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in grossen rhombischen Tafeln die bei 176° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 59.10, H 5.60.
Gef. » » 59.34, » 5.74.

Der Kresylester, $C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH}\,.\,PO(OC_6H_4CH_3)_2$, bildet kleine bei 161° schmelzende Säulen.

Analyse: Ber. Procente: C 63.6, H 5.99.
Gef. » » 63.8, » 6.22.

Di-*o*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphin, $\left(C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH}\right)_2\,PO\,Cl$.

Erhitzt man 2 Mol. salzsaures *o*-Toluidin mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade, so tritt zwar Reaction ein, es bildet sich aber fast nur die primäre Verbindung. Erst beim Erhitzen auf 150° im Oelbad geht die Reaction weiter, sodass die Masse sich

nach etwa 3 Stunden völlig verflüssigt hat. Der beim Erkalten erstarrte Kolbeninhalt wird dann mit Wasser ausgekocht und der Rückstand wie bei der Anilinverbindung angegeben aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist gut und bei Weitem besser wie bei den übrigen secundären *n*-Oxychlorphosphinen.

Analyse: Ber. Procente: C 12.05, P 10.50.
Gef. » » 12.30, » 10.24.

Das secundäre *o*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphin krystallisirt in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln, die bei 190° schmelzen. Sie sind in Aether, Chloroform und Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

Di-*o*-Toluidin-*n*-Phosphinsäure, *o*-$\left(C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH\end{matrix}\right)_2PO.OH$.

Die Säure fällt auf Zusatz von möglichst wenig Salzsäure zu der alkalischen Lösung des secundären Oxychlorphosphins in silberglänzenden, weissen Schuppen aus, die bei 120° schmelzen. Sie wird schon beim gelinden Erwärmen mit Säuren gespalten.

Analyse: Ber. Procente: C 60.71, H 6.15.
Gef. » » 60.42, » 6.08.

Das Kupfersalz, $[(C_7H_7NH)_2PO.O]_2Cu$, krystallisirt auch hier aus viel heissem Wasser in blaugrünen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Cu 10.27.
Gef. » » 10.54.

Dianilin-*o*-toluidin-*n*-Phosphinoxyd, $(C_6H_5NH)_2C_7H_7NH.PO$.

Diese tertiäre Verbindung wird leicht durch Einwirkung von 4 Mol. Anilin auf das primäre *o*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphin, Ausziehen des Productes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 67.65, H 5.39.
Gef. » » 67.36, » 5.67.

Die Verbindung schmilzt bei 175° und krystallisirt in kurzen, dicken Prismen.

Ueberblickt man die Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen, so ergibt sich, dass die Derivate des so leicht veränderlichen Phosphoroxychlorids um so beständiger werden, je mehr Chloratome durch einen Aminrest ersetzt sind. Die primären *n*-Oxychlorphosphine sind im Gegensatz zum Phosphoroxychlorid an der Luft ziemlich beständig, werden aber von Wasser leicht zersetzt, die secundären sind dagegen gegen Wasser, selbst heisses, völlig beständig, werden aber durch Alkali in die Salze entsprechender Säuren übergeführt. Die tertiären *n*-Posphinoxyde endlich sind auch gegen conc. Alkalilauge völlig beständig.

Rostock, den 12. August 1894.

475. Ferd. Tiemann: Zur Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol.

(Eingegangen am 15. August.)

Die in diesem Hefte enthaltene Mittheilung von A. Einhorn und Carl Frey (S. 2455) veranlasst mich zu den folgenden Bemerkungen:

J. F. Eykman[1]) hat von einer Anzahl aromatischer Verbindungen, welche eine am Benzolkern haftende C_3H_5gruppe enthalten, z. B. von Methyl und Aethyläthern des Chavicols und Eugenols, sowie vom Safrol u. s. f. dargethan, dass dieselben bei dem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in Isomere übergehen, welche eine höhere Dichte, eine stärkere Refraction und Dispersion und höhere Siedepunkte als die Ausgangskörper zeigen.

G. Ciamician und P. Silber[2]) haben die auf die Umwandlung von Safrol in Isosafrol sowie von Methyleugenol in Methylisoeugenol bezüglichen Beobachtungen Eykman's bestätigt.

Sowohl Eykman[3]) wie auch Ciamician und Silber[4]) haben versucht, das Eugenol durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge ebenfalls in ein Isomeres überzuführen. Der zuerst genannte Forscher hat beobachtet, dass das Product dieser Reaction dem Ausgangskörper gegenüber eine erhebliche Steigerung der Dichte und Dispersion zeigt, und die zu zweit genannten Forscher haben constatirt, dass das während 24 Stunden mit alkoholischer Kalilauge gekochte Eugenol einen constanten Siedepunkt nicht hat, dass aber Antheile desselben bei 252—253° übergehen, während das Eugenol bei 247° und das Isoeugenol um 262° siedet.

Angesichts der beobachteten Umwandlungen von Safrol in Isosafrol, von Methyleugenol in Methylisoeugenol u. s. f. folgert Eykman aus der Zunahme der Dichte und Dispersion des mit alkoholischer Kalilauge erhitzten Eugenols, und folgern Ciamician und Silber aus dem höheren Siedepunkte einer Fraction des Reactionsproductes, dass Eugenol durch siedende alkoholische Kalilauge wenigstens theilweise in ein Isomeres übergeführt werde. Es ist aber weder Eykman, noch Ciamician und Silber gelungen, aus den Reactionsproducten ein Isomeres des Eugenols zu isoliren und damit den endgültigen Nachweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen.

Damals waren gut krystallisirende Derivate des Isoeugenols, welche die leichte Charakterisirung dieser Verbindung gestatten, sowie Methoden zur Abtrennung des Isoeugenols von grossen Mengen beigemengten Eugenols noch nicht bekannt. Unter den von Eykman einerseits sowie von Ciamician und Silber andrerseits inne-

[1]) Diese Berichte 23, 857.
[2]) Diese Berichte 23, 1159 u. 1164.
[3]) Diese Berichte 23, 860.
[4]) Diese Berichte 23, 1164.

gehaltenen Versuchsbedingungen werden, wie ich wiederholt constatirt habe, nur sehr geringe Antheile des Eugenols in Isoeugenol übergeführt. Zu jener Zeit und unter den angegebenen Umständen sind die genannten Forscher mithin garnicht in der Lage gewesen, die Frage mit Sicherheit zu entscheiden, ob die von ihnen beobachtete Veränderung der Eigenschaften des mit alkoholischer Kalilauge gekochten Eugenols von einer theilweisen Umwandlung desselben in Isoeugenol oder andersartige Verbindungen herrührt.

Vielmehr ist der definitive Nachweis für die Thatsache, dass Eugenol durch das unter Zusatz eines Lösungsmittels erfolgende Erhitzen mit Alkalihydraten in ein Isomeres umgewandelt werden kann, sowie für die weitere Thatsache, dass das gebildete Isomere identisch mit dem von Kraaz und mir[1]) aus der Homoferulasäure dargestellten Isoeugenol ist, zuerst in den Beschreibungen der Deutschen Reichs-Patente No. 57808 und No. 57568 der Firma Haarmann & Reimer in Holzminden und in einer von mir gemachten Mittheilung[2]) über die diesen Patenten zu Grunde liegende Untersuchung geführt worden. Aus diesen Veröffentlichungen ergiebt sich, dass die Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol durch Erhitzen mit Alkalihydrat und einem Lösungsmittel in leicht nachweisbarer Menge nur dann erfolgt, wenn man dabei die Temperatur erheblich über den Siedepunkt der von Eykman, sowie Ciamician und Silber zu ihren Versuchen benutzten alkoholischen Kalilauge steigert, dass die Temperatursteigerung die einzig wesentliche Bedingung des Erfolges ist, wie ich bereits in der soeben angezogenen Veröffentlichung besonders betont habe, und dass das Lösungsmittel bei dem Umwandlungsprocess eine wesentliche Rolle nicht spielt, da man, eine geignete Temperatursteigerung vorausgesetzt, den Aethylalkohol durch andere Alkohole und Wasser ersetzen kann.

Ferner sind durch diese Publicationen auch diejenigen Abkömmlinge und Eigenschaften des Isoeugenols (Acylisoeugenole und besonders Benzoylisoeugenol, Uebergang von Isoeugenol in Diisoeugenol u. s. f.) zuerst bekannt geworden, welche den Nachweis selbst kleiner Mengen von Isoeugenol ermöglichen.

Es versteht sich von selbst, dass die vorstehende Erläuterung des Sachverhalts in keiner Weise darauf abzielt, die Verdienste zu schmälern, welche die HHrn. Eykman, sowie Ciamician und Silber sich um die Aufklärung der Reaction siedender alkoholischer Kalilauge auf aromatische, die Gruppe C_3H_5 am Benzolkern enthaltende Verbindungen erworben haben.

[1]) Diese Berichte 15, 2063. [2]) Diese Berichte 24, 2870.

476. Eugen Bamberger: Ueber Stereomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der Isodiazokörper.

(Bemerkungen zu der gleichbetitelten Abhandlung von A. Hantzsch.)

[XI. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die Ergebnisse dieser umfangreichen Studie von A. Hantzsch[1]) finden sich als »Sätze« an der Spitze seiner Abhandlung. Der Inhalt derselben ist etwa folgender:

»Es bestehen 2 structuridentische Formen der Diazoverbindungen: $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.X$ und $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.X$. Die längstbekannten entsprechen der Syn-, die als structuridentisch nachgewiesenen, im Wesentlichen mit den »Isodiazoverbindungen« identisch, entsprechen der Anticonfiguration. Nach Hantzsch giebt es unzweifelhaft[2]) »Isodiazoderivate« von der Structurformel $C_6H_5.N:NX$ bezw. $C_6H_5.N:N.OX$; dieselben haben als experimentelle Beweise für obige Entwicklungen gedient. Aber auch die freien Isodiazohydrate $C_6H_5.(N_2OH)$ — von Bamberger bezw. Schraube und Schmidt entdeckt und für Nitrosamine, $C_6H_5.NH.NO$, gehalten resp. angeblich erwiesen — stellen höchstwahrscheinlich nicht die structurisomeren Nitrosamine, sondern ebenfalls echte Diazohydrate, $C_6H_5.N:N.OH$ dar; sie sind die stereomeren Antidiazohydrate.«

Ich habe die Hantzsch'schen Abhandlungen wiederholt aufs Sorgfältigste geprüft und stelle meine Ergebnisse — seinem Beispiel folgend — ebenfalls an die Spitze meiner heutigen Kritik. Sie lauten:

Der Verf. hat nicht den mindesten Beweis für die Existenz von Isodiazokörpern der Formel $C_6H_5.N:N.X$ oder gar $C_6H_5.N:N.OX$ erbracht. Auf dem Gebiet der Diazoverbindungen ist bisher keine einzige Thatsache bekannt, welche nöthigt, die Erklärungsprincipien der Structurchemie zu verlassen und diejenigen der Stereochemie zu Hülfe zu nehmen. Die sterischen Formeln der Diazo- und Isodiazoverbindungen haben den structurchemischen gegenüber erhebliche Nachtheile.

Die Hantzsch'sche Abhandlung beginnt mit einer geschickt geschriebenen und den Nichtorientirten ohne Zweifel in hohem Grade bestechenden Parallele zwischen Oximen, R(CH):NOH, und Diazohydraten, R(N):NOH, Körperklassen, welche nach Hantzsch

[1]) Diese Berichte 27, 1702—1729.

[2]) Der gesperrte Druck, welcher in dieser Mittheilung bei Anführung Hantzsch'scher Bemerkungen benutzt wird, ist stets (mit einer Ausnahme) der Originalabhandlung des Verfassers entnommen.

»scheinbar«, nach meiner Ansicht aber in Wirklichkeit vollständig »heterogen« sind. Der Parallelismus in der Entwicklungsgeschichte derselben wäre in der That »überraschend«, wenn nämlich das, was der Verfasser bewiesen zu haben behauptet — die Structuridentität der Diazo- und Isodiazokörper — in Wahrheit auch bewiesen wäre. Ich werde sogleich zeigen, dass das nicht der Fall ist. Daher beschränkt sich der ganze »Parallelismus« zwischen Oximen und Diazokörpern (zur Zeit wenigstens) darauf, dass von beiden Körperklassen je zwei wechselseitig in einander überführbare Isomere bekannt sind, von welchen das eine tautomer zu reagiren vermag. Im Uebrigen läuft die Gegenüberstellung dieser zwei, ihrem wesentlichen Chemismus nach, wie mir scheint, geradezu unvergleichbaren Körperklassen auf einen Formelschematismus hinaus, welcher das Wesen der Sache nicht berührt.

Damit komme ich auf den wichtigsten Gegenstand meiner Kritik, den Abschnitt II der Hantzsch'schen Abhandlung, betitelt:

»*Beweise für die Structuridentität von Diazo- und Isodiazoverbindungen.*«

Dieselben, sagt der Verfasser, waren im »Princip auf analoge Weise zu führen, wie die Structuridentität von gewöhnlichen und Isooximen bewiesen wurde.« Es war zu zeigen »erstens, dass zwei verschiedene Diazokörper von der Structurformel $C_6H_5.N:NX$ bezw. $C_6H_5.N:N.OX$ bestehen, welche in Folge der Natur des X resp. OX keine Verschiebung desselben im Sinne einer tautomeren Structurformel gestatten: zweitens, dass die eine das Verhalten der Diazo-, die andere das Verhalten der Isodiazokörper aufweist.«

»Die Structuridentität der Oxime wurde bekanntlich durch den Nachweis dargethan, dass jedes einen bestimmten, von dem andern verschiedenen Sauerstoffäther und ein ebensolches Acetat liefert (z. B. $C_6H_5.CH:N.OC_7H_7$ und $C_6H_5.CH:NO.COCH_3$).«

Daher versucht Hantzsch zunächst, auch die Existenz zweier »verschiedener, echter Diazoäther«, z. B. zweier Methyläther, $C_6H_5.N:N.OCH_3$, nachzuweisen. Die Beweiskraft einer derartigen Thatsache würde ich ohne Weiteres anerkennen.

Allein, fährt er fort, »diese Untersuchungen haben bisher wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht das erwartete Resultat gegeben.« Auch ich bin mit Versuchen über die Esterificirung von Diazo- und Isodiazokörpern (schon seit längerer Zeit) beschäftigt und theile die Ergebnisse derselben demnächst mit. Man wird aus denselben ersehen, dass sich bisher nicht die geringsten Andeutungen für das Vorhandensein zweier Diazoäther von der Formel Alph[1])-N:N.OCH$_3$

[1]) Ich erlaube mir, für aromatische Kohlenwasserstoffradicale (Phenyl, Tolyl etc.) die allgemeine Bezeichnung »Alphyl« vorzuschlagen.

finden liessen. Vielmehr wurde sowohl aus Diazobenzolsilber wie aus Isodiazobenzolsilber mittels Jodmethyl nur ein und derselbe Ester erhalten, welcher sich durch sein Verhalten unzweifelhaft als normaler Diazokörper ($C_6H_5 . N : N . OCH_3$) charakterisirt.

Analoge Resultate ergaben sich beim Studium der Einwirkung von Jodmethyl auf *p*-Nitrodiazobenzolsilber und auf Iso-*p*-nitrodiazobenzolsilber; auch hier resultirte in beiden Fällen derselbe normale Ester, $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ N:N.OCH_3 \end{matrix}$, (welchen Hantzsch in Folge eines unbegreiflichen experimentellen Fehlers für einen Isodiazoäther erklärt[1]).

Wie man sieht, ist hier von einem »Parallelismus« zwischen Oximen und Diazokörpern nicht die Rede. Während jedes der isomeren Oxime seinen eigenen Ester liefert, entspricht den Diazo- und Isodiazosalzen nur ein einziges, und zwar normales Methylderivat. Es ist selbstredend wohl möglich, dass in Zukunft einmal zwei verschiedene Diazosauerstoffäther entdeckt werden; nach meinen bisherigen Versuchen scheint mir aber die Aussicht dazu eine recht geringe.

Aber als »willkommener Ersatz« für die vergeblich gesuchten »zwei verschiedenen echten Diazoäther« — fährt Hantzsch fort — wurde »die Existenz isomerer Diazoamidoverbindungen, z. B. zweier Diazoamidobenzole dargethan.« Neben dem lange bekannten »Anti« — entdeckt Hantzsch das »stereomere Syndiazoamidobenzol.« Ueber den diesbezüglichen Abschnitt, dessen experimenteller Inhalt in einer besonderen Abhandlung[2]) von Hantzsch ausführlich dargelegt wird, kann hier hinweggegangen werden, da ich in der folgenden Mittheilung den Nachweis führe, dass die Entdeckung der »stereomeren« Diazoamidoverbindungen in Wirklichkeit nicht gemacht wurde.

Allein dem Verfasser steht noch ein weiteres Beweismaterial für die Existenz structuridentischer und daher raumisomerer Diazoverbindungen zur Verfügung: das von ihm aufgefundene Isomere des E. Fischer'schen »diazobenzolsulfonsauren Kaliums«. Er behauptet, »bewiesen zu haben, dass beide Salze structuridentisch sind im Sinne der Formel $C_6H_5 . N : N . SO_3K$.« Das neue Salz

[1]) Vergl. meine später erscheinende Mittheilung »Ueber Esterificirung von Diazo- und Isodiazosalzen«, worin der Beweis geführt ist, dass der v. Pechmann'sche Ester nicht, wie Hantzsch behauptet, ein Isodiazokörper (alkalisch nicht kuppelnd), sondern ein normaler Diazokörper (alkalisch kuppelnd) ist. Hätte Hantzsch Recht, so würde der Stereochemie der Diazokörper damit eine ziemlich sichere Stütze gegeben sein. Ich nenne seinen Irrthum »unbegreiflich«, weil die Ausführung des entscheidenden Versuchs (Kupplung in alkalischer Lösung) so enorm einfach ist.

[2]) Diese Berichte 27, 1857—1866.

(ich werde es im Folgenden der Kürze halber »*n*« nennen) zeige das typische Verhalten der echten Diazokörper, es kupple mit alkalischen Phenollösungen; das ältere dagegen (es heisse »*a*«) — weitaus stabiler — zeige den Charakter der Isodiazokörper, und zwar als wichtigsten Unterschied von *n* die Unfähigkeit zur Kupplung.

Um solche Behauptungen aufstellen zu können, war zu beweisen:

1. *a* und *n* sind gleich zusammengesetzt;
2. *a* und *n* sind structuridentisch und daher raumisomer;
3. *n* und *a* verhalten sich zu einander, wie Diazo- und Isodiazoverbindungen.

Damit wäre dann wahrscheinlich gemacht, dass auch die letzteren als Raumisomere der bekannten Diazokörper zu betrachten sind.

Das Beweismaterial befindet sich in einer besonderen Abhandlung »Ueber stereoisomere Salze der Benzoldiazosulfonsäure«.

Prüfen wir dieselbe auf obige 3 Punkte:

1. *a* und *n* sind gleich zusammengesetzt.

Nachdem die Unbeständigkeit des neuentdeckten Salzes *n*, seine schnelle Selbstzersetzung[1]) geschildert ist, heisst es weiter:

»Das Salz hält sich überhaupt nur so lange unzersetzt, als es sein Molekül Krystallwasser noch nicht völlig verloren hat .... Diese Eigenschaften machen das Salz zur Analyse wenig geeignet, unter folgenden Bedingungen kann man jedoch die Zusammensetzung $C_6H_5 . N_2 . SO_3K + H_2O$, also die Isomerie dieses neuen Salzes mit dem Strecker'schen analytisch bestätigen (!):

Das ... frisch bereitete Salz verliert nach wenigen Minuten das mechanisch anhaftende Wasser, was man besonders daran erkennen kann, dass es einen helleren Glanz annimmt. Diese Partien werden abgehoben und unzerkleinert sehr rasch — wegen der nunmehr rapid beginnenden Verwitterung — gewogen. Zur Krystallwasserbestimmung wird die nicht zerriebene Substanz über P_2O_5 stehen gelassen und so lange beobachtet, bis das Salz eben eine schwache, aber deutlich erkennbare Verfärbung von Gelb in Bräunlich (!) zeigt. Dieser Umschlag tritt innerhalb weniger Minuten ein. Eine genau so behandelte Probe zeigte den für die Formel $C_6H_5 . N_2 . SO_3K + H_2O$ berechneten Wasser- und Kaliumgehalt: H_2O 7.44, K 16.11. Gef. H_2O 7.42—7.95, K 16.3—16.22.«

Der zweifelhafte Werth dieser Analyse ist für jeden Experimentator so ersichtlich, dass ich mich mit keinem Wort der Kritik dabei auf-

[1]) Das neue Salz, welches ich inzwischen nach Hantzsch's Angaben zu meiner Belehrung darstellte, zeigt die Veränderlichkeit durchaus nicht in dem Maasse, wie man nach den Worten des Entdeckers vermuthen sollte.

zuhalten brauche. Hätte Hantzsch sich bis zum Moment des Abwägens der Substanz oder bei der Beobachtung, wie sich das Salz »von Gelb in Bräunlich verfärbt« etwas länger aufgehalten, so würde er vielleicht andere Zahlen gefunden haben.

Aber ich glaube gern — obzwar der Beweis nicht streng geführt ist — dass Salz *a* und *n* isomer sind; immerhin wäre nun zu zeigen:

2. *a* und *n* sind structuridentisch.

Ich habe mich ehrlich und wiederholt — aber stets vergebens — bemüht, in den Abhandlungen von Hantzsch auch nur die leiseste Andeutung eines Beweises für diese Behauptung aufzufinden. Die wenigen Thatsachen, welche zur Charakteristik beider Salze angeführt werden, sind mit den für jeden Unbefangenen, wie mir scheint, nahe liegenden Structurformeln

$C_6H_5 . N = N . O . SO_2K$ → $C_6H_5 . N : N . SO_3K$

Diazobenzolkaliumsulfit (Hantzsch's »Syn«salz) — Benzoldiazosulfons. Kalium (Fischer's Salz, nach Hantzsch »Anti«salz)

durchaus vereinbar. Dem Verfasser scheint der Gedanke an dieselben so wenig gekommen zu sein, dass er sie überhaupt nicht erörtert, geschweige durch Versuche widerlegt. Zu untersuchen, ob sie zweckmässig sind, ist übrigens nicht meine, sondern Hantzsch's Aufgabe. Ich hatte nur darauf hinzuweisen[1]) dass sie ernstlich zu erwägen sind.

Von einem Beweis für die Structuridentität der Salze *a* und *n* ist also bisher keine Rede. Wie ist es aber mit der letzten Behauptung von Hantzsch:

3. dass »*n* das typische Verhalten der echten Diazokörper, *a* das der Isodiazokörper zeigt«?

denn nur, wenn auch der Beweis hierfür erbracht ist, hätten die vermeintlichen (in Wahrheit nicht vorhandenen) Structuridentitätsbeweise zugleich Gültigkeit für die Diazo- und Isodiazoverbindungen.

Dass *n* ein echtes Diazosalz ist, daran zweifle ich durchaus nicht; das würde ja auch vollkommen zur Formel eines Sulfits (s. oben) stimmen. Warum aber zeigt das andere Salz das Verhalten der Isodiazo-

[1]) Hantzsch bekämpft nur 2 andere Structurformeln, welche ihm aber ohnedies wohl Niemand ernsthaft entgegengestellt haben würde. Bevor er nicht die im obigen Text vorgeschlagenen Formeln widerlegt hat, ist seine Behauptung »es existiren 2 stereomere benzoldiazosulfosaure Salze« ohne alle Berechtigung. Die Kühnheit seiner Behauptung ist um so erstaunlicher, als er selbst die Beweisführung Andrer so scharf kritisirt. Eine genaue Untersuchung des »Syn«salzes, welche seiner Abhandlung nothwendiger Weise hätte zu Grunde liegen müssen, ist von Hantzsch bisher leider nicht ausgeführt worden.

körper«? Weil es, sagt der Verfasser, sich » nicht mit Phenolen in alkalischer Lösung verbindet«. Das ist der einzige Beweis für die Zugehörigkeit des E. Fischer'schen Salzes zur Isodiazoreihe! Hantzsch muss doch sicherlich wissen (wie Jeder, der die Arbeiten über Isodiazokörper auch nur flüchtig durchlesen hat), dass ihr bisher allein als charakteristisch erkanntes Verhalten darin besteht, dass sie an sich nicht mit alkalischen Phenollösungen kuppeln, diese Eigenschaft aber sofort erlangen, wenn sie angesäuert und dadurch isomerisirt werden.

Diese »Isodiazoreaction« zeigt nun, wie ich mich überzeugte, das bekannte Salz *n* ($C_6H_5 . N_2 . SO_3K$) nicht [1]). Sollte Hantzsch das übersehen haben? Er thut dieser Sache mit keinem Worte Erwähnung!

Mit annähernd gleichem Recht wie die Stereoisomerie der eben besprochenen Salze könnte man auch die Raumisomerie von Diazoamido- und Amidoazobenzol herleiten, wenn von diesen beiden Verbindungen eine entsprechend geringe Kenntniss ihres Verhaltens vorläge. Auch Diazoamidobenzol zeigt gewisse Diazoreactionen (Entwicklung von Stickstoff und Phenolbildung beim Erwärmen mit Säuren, Kupplung mit essigsaurem α-Naphtylamin), welche dem isomeren Amidoazokörper fehlen. Letzterer könnte nach Hantzsch'scher Deduction ein »Isodiazokörper« sein.

In dieser Arbeit »Ueber stereomere Salze der Benzoldiazosulfonsäure« *fehlt also nicht weniger als Alles:* es fehlt der Beweis (dass die Salze isomer sind) dass sie structuridentisch sind und dass sie im gleichen Verhältniss stehen wie normale und Isodiazoverbindungen.

Trotzdem hält sich Hantzsch berechtigt, zu behaupten, er habe »dargethan, dass die Benzoldiazosulfonsäure in Form ihrer Salze in 2 stereomeren Configurationen auftritt, als

Benzolsyndiazosulfonsäure	Benzolantidiazosulfonsäure
$C_6H_5 . N$ ‖ $SO_3H . N$	$C_6H_5 . N$ $N . SO_3H$

und »wie grundlegend die Bedeutung dieser Thatsache für die Stereochemie der Diazokörper sei«. Ja, er fügt sogar hinzu (wieder mit

[1]) Jedenfalls nicht unter den Bedingungen, unter welchen Isodiazosalze umgelagert werden: bei diesen genügt der Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure, um sofort das Isomerisationsproduct — den normalen Diazokörper — durch Farbreaction nachweisen zu können. Ich habe mich nicht mit der Frage beschäftigt, ob Salz *a* überhaupt durch Säuren in Salz *n* umgelagert werden kann. Das ist selbstredend Aufgabe von Hantzsch. Seine Behauptung, dass das benzoldiazosulfosaure Kalium E. Fischer's die »Reaction der Isodiazokörper zeigt«, kann ich mir nur dadurch erklären, dass er nie einen solchen in Händen gehabt hat.

gesperrtem Druck) »Hiermit (!) fällt die Nitrosaminformel der Isodiazokörper«.

Damit ist der zweite Abschnitt, betitelt: »Beweise für die Structuridentität der Diazo- und Isodiazoverbindungen« vollständig von mir durchgesprochen. Denselben schliesst Hantzsch mit den gesperrt gedruckten Worten:

»Ich halte für bewiesen: Die Salze der Benzoldiazosulfonsäure sind structuridentisch im Sinne der Formel $C_6H_5 . N_2 . SO_3K$; die isomeren Diazoamidoverbindungen sind so gut wie sicher structuridentisch im Sinne der Formel $C_6H_5 . N_2 . NHC_6H_5$. Danach (!) bestehen also structuridentische Diazo- und Isodiazoverbindungen von der Formel $C_6H_5 . N:N . X$«.

Dieser Satz ist von Anfang bis zu Ende unhaltbar. Hantzsch hat weder *etwas sicher*, *noch* etwas »*so gut wie sicher*« bewiesen. Am wenigsten aber das Bestehen structuridentischer Diazo- und Isodiazoverbindungen $C_6H_5 . N:N . X$. Denn, wenn sich selbst die beiden »benzoldiazosulfonsauren« Salze in Zukunft einmal als structuridentisch erweisen sollten (eine Möglicheit, die ich nicht bestreite), so wäre damit der Beweis für die Structuridentität der Diazo- und Isodiazokörper (von Pechmann, resp. Schraube resp. mir entdeckten) noch durchaus nicht erbracht.

Da von »Structuridentitätsbeweisen« [Abschnitt II der Hantzsch-schen Arbeit] nicht die Rede ist, so kann ich füglich die folgenden Kapitel, betitelt:

III. Stereomerie und Configurationsbestimmung von Diazo- und Isodiazoverbindungen.

IV. Allgemeine Stereochemie der Diazoverbindungen

unberücksichtigt lassen, denn ich glaube, durch die Kritik der »Structuridentitätsbeweise« diesen beiden Kapiteln (zur Zeit wenigstens) ihre Existenzberechtigung entzogen zu haben. Ueber die darin behandelten Dinge wird man erst sprechen dürfen, wenn solche Beweise vorliegen. Gleichwohl ist Hantzsch schon jetzt von der Richtigkeit seiner Anschauungen so sehr durchdrungen, dass er den verschiedenen Diazo- und Isodiazoverbindungen ihre bestimmten Configurationsformeln zuweist, die Nomenclatur der von andern Forschern aufgefundenen Verbindungen in sterischem Sinne abändert, die anfänglich erwähnten »Ergebnisse seiner Untersuchungen« in lehrsatzartiger Form als Thesen proclamirt etc. Er behauptet mit aller Bestimmtheit, »nachgewiesen zu haben, dass eine der wichtigsten technischen Operationen auf stereochemischer Grundlage beruht. Syndiazoverbindungen kuppeln, Antidiazoverbindungen nicht«. Ja, er giebt bereits allgemeine Methoden zur Bestimmung der Configuration 1) durch Farbstoffbildung (Kupplungsfähigkeit), 2) »durch intra-

molecularen Zerfall«; wahrscheinlich »wird sich sogar eine sehr einfache Methode der Configurationsbestimmung durch Ermittlung der Explosibilität bezw. Zersetzlichkeit« ausbilden lassen« etc. An einer anderen Stelle spricht er bereits von »den früher als Isodiazobenzole bezeichneten und für Nitrosamine gehaltenen« Antiverbindungen, von »der inzwischen ermittelten Natur der Isodiazoverbindungen« etc.

Diese ganzen theoretischen Betrachtungen[1]), welche insgesammt einen Raum von mehr als zwanzig Druckseiten beanspruchen, stützen sich auf die eine einzige Thatsache, dass aus Diazobenzolnitrat und Kaliumsulfit ein Salz erhalten wird, welches im wasserfreien Zustand wahrscheinlich (oder auch sicher) dieselbe Zusammensetzung (nicht Structurformel!) hat, wie das benzoldiazosulfonsaure Kalium von E. Fischer!

Ich habe nun noch einem bisher unerwähnt gebliebenen Kapitel der Hantzsch'schen Arbeit, betitelt:

»*Kritik und Widerlegung der angeblichen Beweise für die Natur der Isodiazoverbindungen als Nitrosamine*«

einige Worte zu widmen. Schraube und Schmidt haben in der Ueberführbarkeit der Isodiazokörper in Ester von der Formel Alph..NR.NO einen Beweis für die Nitrosaminformel der Isodiazoverbindungen (Alph.NH.NO) erblickt. Hantzsch weist diese Argumentation mit Recht zurück, denn jene Esterbildung sei auch mit der Diazoformel $C_6H_5.N:N.OH$ vereinbar und beweise nicht mehr als die den Isodiazoverbindungen eigenthümliche Tautomerie. Dieser — wie gesagt, durchaus berechtigte — Vorwurf trifft aber nicht mich, (wie Hantzsch an einer Stelle[2]) anzudeuten scheint), denn ich habe mich gegen derartige Schlussfolgerungen, wie sie Schraube und Schmidt ziehen, mit deutlichen Worten verwahrt. So heisst es z. B. in meiner Arbeit »Weiteres über Diazo- und Isodiazoverbindungen: (wörtlich, wie Hantzsch auch citirt) »als Isodiazoverbindungen $C_6H_5.NH.NO$ *sollten sich* sowohl Nitrosamine $C_6H_5.NCH_3.NO$ als Diazoäther $C_6H_5.N:N.OCH_3$ erhalten lassen« und ferner in der Abhandlung über Diazobenzolsäure: »Die Ueberführung in Phenylmethylnitramin $C_6H_5.NCH_3.NO_2$ ist nicht ausreichend, um die Annahme einer Imidgruppe ($C_6H_5.NH.NO_2$) zu rechtfertigen; man weiss, wie häufig Atomverschiebungen bei derartigen Alkylirungen beobachtet sind«.

Also die Ueberführbarkeit in Nitrosamine »secundärer Basen war es nicht, welche mich zur Benutzung der Nitrosaminformel der Isodiazokörper veranlasst hat.

[1]) welche in der Abhandlung »Ueber stereomere Diazoamidoverbindungen« fortgesetzt werden (D. Ber. 27. 1857).

[2]) S. 1712.

Die Unterschiede zwischen diesen und normalen Diazoverbindungen in räumlichen Atomverhältnissen zu suchen, ist mir niemals in den Sinn gekommen, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil beide Körperklassen sich ausserordentlich verschieden verhalten[1]). Man wendet sich doch erst zu sterischer Erklärungsweise, wenn man veranlasst ist, zwei Substanzen die gleiche Structurformel zu ertheilen. Man denke an die Geschichte der Oxime. Mit welcher — fast möchte ich sagen — raffinirten Gründlichkeit hat seiner Zeit V. Meyer jede Möglichkeit einer Structuridentität durch zahlreiche, sorgfältige Versuche ausgeschlossen, bevor er die Benutzung von Configurationsformeln wagte.

Ganz anders hier: Diazo- und Isodiazoverbindungen unterscheiden sich auf so principielle Weise, dass — wie mir scheint — für den Unbefangenen der Gedanke an Structuridentität vollkommen fern liegt. Man sollte den Boden der Structurchemie vorerst nur unter dem Zwange experimentell festgestellter Thatsachen verlassen.

Normale Diazoverbindungen sind in verdünnt alkalischer Lösung selbst in der Kälte sehr unbeständig, die isomeren dagegen auch beim Kochen stabil; die ersteren erzeugen mit alkalischen Phenollösungen Azofarbstoffe, die letzteren nicht; die ersteren sind (als Hydrate) Basen und nur sehr schwache Säuren[2]), die letzteren — gerade umgekehrt — zeigen basische Eigenschaften gar nicht, saure aber in ausgesprochenster Weise. Diese fundamental wichtigen Thatsachen, welche Hantzsch zu allererst[3]) hätte stereochemisch erklären müssen, bisher aber überhaupt nicht discutirt hat, finden in den Raumformeln:

$C_6H_5.N$	$C_6H_5.N$
$\Vert$	
$OH.N$	$N.OH$
Normales Diazob.	Isodiazob.

meiner Ansicht nach gar keinen Ausdruck. Wohl aber in den Structurformeln:

$C_6H_5.N:N.OH$	$C_6H_5.NH.NO$
Normales Diazob.	Isodiazob.

Die leichte Ueberführbarkeit der einen Verbindung in die andere dürfte durch die Gegenwart des beweglichen Wasserstoffatoms bedingt sein. Aehnlicher Art sind ja auch die Beziehungen zwischen Carvacrol

[1]) Auch die nach Hantzsch »stereomeren benzoldiazosulfonsaure« Salze verhalten sich principiell verschieden von einander.

[2]) Daher die Unbeständigkeit der verdünnt alkalischen Lösung.

[3]) Jedenfalls, bevor er »die allgemeine Stereochemie der Diazoverbindungen« entwickelt, »Methoden zur Configurationsbestimmung« auseinandersetzt etc. ...

und Carvol und noch mehr zwischen den ebenfalls wechselseitig in einander überführbaren 1,3-Diketonen und Oxymethyl-verbindungen Claisen's.

Die mit zwei negativen Radicalen verbundene Imidogruppe verleiht — wie allgemein bekannt ist — dem Molekül stark saure Eigenschaften[1]); daher die Acidität der Isodiazokörper, daher ihre Beständigkeit in alkalischer Lösung auch bei höherer Temperatur. Dass dieselben nicht »kuppeln«, liegt meiner Ansicht nach daran, dass die Vorbedingung dieser Eigenschaft eben die Hydroxylgruppe ist[2]); aus diesem Grunde findet die Farbstoffbildung bei normalen Diazohydraten Alph. N : N. (OH), nicht aber bei Nitrosaminen Alph. NH. NO oder Alph. NR. NO statt.

[1]) Man denke an die acylirten Cyanamide, an die Diazosäuren, an die aliphatischen Nitramine Franchimont's (in welchen Imid sogar nur mit einem sauren Radical verbunden ist), an die Stickstoffwasserstoffsäure, an das alkalilösliche Benzimidazol. $C_6H_4<^{NH}_{N}>CH$ etc. etc. Ich erinnere auch daran, dass Di-*p*-dinitrodiazoamidobenzol, $C_6H_4(NO_2).N:N.NH.C_6H_4(NO_2)$ sogar mit verdünntem Alkali Salze bildet. Selbst Diazoamidobenzol, $C_6H_5.N_2.NHC_6H_5$, hat schwach saure Eigenschaften.

[2]) Die Producte der Einwirkung von Diazobenzol auf aliphatische Ketoverbindungen sind neueren Untersuchungen zufolge Hydrazone. $C_6H_5.NH.N:C<$. Aus diesem Grunde glaubte ich, dass das Diazobenzol als Nitrosamin, $C_6H_5.NH.NO$ kuppelt. Die Untersuchung der Isodiazokörper, welche — wie ich feststellte — mit Aceton, Acetessigäther etc. keine Farbstoffe bilden (diese Berichte 27, 681), hat mich zu der Ansicht gebracht, dass das kuppelnde Agens immer das normale Diazohydrat, $C_6H_5.N_2.OH$ ist, und dass der zunächst entstehende Azokörper $\left(C<^{H}_{N:NC_6H_5}\right)$ sich erst in zweiter Linie in das Hydrazon $\left(C<^{H}_{N.NHC_6H_5}\right)$ umlagert. Aehnlich deute ich auch die Wirkungsweise der salpetrigen Säure: auch hier ist, wie mir scheint, das reagirende Agens der Verbindung NO(OH) die Hydroxylgruppe und die primären Producte daher in allen Fällen Nitrosokörper $\left(C<^{H}_{NO}\right)$, welche sich — wenn Gelegenheit dazu gegeben ist — nachher in Isonitrosokörper $\left(C<^{H}_{NOH}\right)$ umlagern. Daher entstehen aus aromatischen Basen und salpetriger Säure primär, wie ich kürzlich zeigte (diese Berichte 27, 1948), Isodiazoverbindungen, Alph. NH. NO, welche sich dann in die normalen Diazokörper umlagern. — So erklärt es sich vielleicht auch, dass nur *freie* salpetrige Säure nitrosirend wirkt.

Gegen die Formeln $C_6H_5 . N:N . OH$ resp. $C_6H_5 . NH . NO$ der Diazo- und Isodiazoverbindungen hat nun Hantzsch zwei Bedenken. »Es müsste — sagt er — bei der Umwandlung von Diazobenzolkalium in Isodiazobenzolkalium ($C_6H_5 . N:N . OK \rightarrow C_6H_5 . NK . NO$) das K, welches doch die grösste Affinität zu O und nur eine minimale zum N hat, trotzdem den Sauerstoff verlassen und sich an den Stickstoff begeben!«

Diesen Einwand kann ich *nicht berechtigt finden*; denn, was die »minimale Affinität des K zum N« betrifft, so erinnere ich ihn an die Stickstoffwasserstoffsäure $NH<\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}$ oder an das Benzimidazol, $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ \\ N\end{matrix}>CH$, welches — obwohl zugleich stark basisch — sich dennoch in verdünntem Alkali und, wenn in den Benzolkern eine Nitrogruppe eingeführt ist, sogar in Soda und in Ammoniak auflöst[1]). Die Imidogruppe kann eben dem Molekül viel stärker ausgesprochene Säureeigenschaften verleihen, als man früher angenommen hat.

Bei diesem Einwand hat Hantzsch ferner, wie mir scheint, einen Punkt von entscheidender Bedeutung übersehen: Das Radical ($C_6H_5 . N_2$) zeigt in den Diazoverbindungen schwach negative und gleichzeitig deutlich positive Eigenschaften. Aus diesem Grunde kann die Energie, mit welcher das Metallatom in dem Salz $(\bar{C_6H_5} . N_2) . O . K$ am Sauerstoffatom haftet, nur eine geringe und sein Bestreben, sich abzulösen, muss ein grosses sein (ähnlich wie sich auch — um einen extremen Fall anzuführen — im Kaliumoxyd K . O . K ein Kaliumatom leicht ablöst). Wenn also Hantzsch von der »grössten Affinität des Kaliums zum Sauerstoff« spricht, so vergisst er, dass hier das Sauerstoffatom bereits mit einem positiven Radical verbunden und die »grosse Affinität zum Kalium« dadurch erheblich abgeschwächt ist. Der Isomerisationsprocess:

$$(C_6H_5\bar{N}:N) . OK \rightarrow \bar{C_6}H_5 . NK . \bar{N}O$$

erscheint mir deshalb nicht nur nicht merkwürdig, sondern im Gegentheil in bester Uebereinstimmung mit allen Erfahrungen.

Das zweite Bedenken von Hantzsch richtet sich gegen die »Existenz von structurisomeren Salzen überhaupt.« »Da es sich — sagt der Verfasser — um eine Isomerie innerhalb des »anorganischen« Theils der Molekel, d. i. der Gruppe NNOK handelt, so dürften den isomeren Diazobenzolkaliumsalzen $(C_6H_5 . N_2O)K$ vergleichbare isomere salpetrigsaure Salze $(ONO)K$ existiren, nämlich

[1]) Bamberger und Berlé, Ann. d. Chem. 273, 281.

echte Nitrite, $O:N.OK$, und Isonitrite, $\overset{O}{O}>N.K$,

vergleichbar dem

echten Diazobenzolkalium und Isodiazobenzolkalium,

$C_6H_5.N:N.OK$ $\qquad$ $\overset{NO}{C_6H_5}>N.K$.

Dieser Betrachtungsweise vermag ich nicht zu folgen. Durch Ersatz der zweiwerthigen Gruppe $(C_6H_5.N)''$ im Diazobenzolkalium $(C_6H_5N):N.OK$ durch $(O)''$ gelangt man zum Nitrit $(O):N.OK$; das ist zweifellos. Aber eine analoge Betrachtungsweise ist ja für das Isodiazobenzolkalium, $C_6H_5.N<\overset{K}{NO}$, gar nicht möglich, da ihm eben die zweiwerthige Phenylimidogruppe fehlt! Will man überhaupt die beiden Diazobenzolsalze in Beziehung zu Nitriten setzen, so ergiebt sich aus meinen Formeln — wie das ja auch thatsächlich der Fall ist —, dass beiden Diazokörpern nur ein einziges Nitrit entspricht:

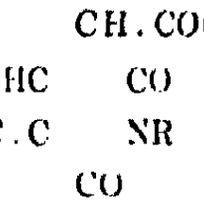
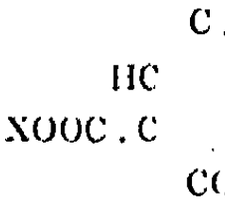
$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5.N):N.OK \\ (O):N.OK\end{matrix}\right\} \succ \begin{matrix}C_6H_5.N.NO \\ O.NO\end{matrix}\ \begin{matrix}\text{(verschieden)} \\ \text{(identisch)}.\end{matrix}$$

Der eben besprochene Einwand von Hantzsch scheint mir daher ohne jede Bedeutung[1]).

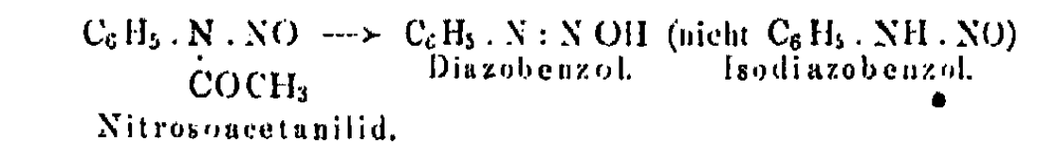
»Es hat sich überall gezeigt« — fährt der Verfasser fort — »dass Isomerie nie aufgefunden ist und deshalb nicht zu bestehen scheint, wenn die Ursache der Isomerie in der Verschiedenheit der Bindungsweise einer als Ion abdissociirbaren Gruppe (H oder Me) beruhen würde.«

Aber ich erinnere den Verfasser an die Isomeriebeziehungen von Carvacrol und Carvol $\left(\begin{matrix}C.OH \\ \vdots \\ C.CH_3\end{matrix} \succ \begin{matrix}CO \\ \vdots \\ CH\,CH_3\end{matrix}\right)$ oder diejenigen von Oxymethylenverbindungen und 1,3 Dikotonen $\left(\begin{matrix}COH \\ \vdots \\ CH \\ \vdots \\ CO\end{matrix} \succ \begin{matrix}CO \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ CO\end{matrix}\right)$, welchen die Relation von Diazo- und Isodiazoverbindungen $\left(\begin{matrix}N.OH \\ \vdots \\ N\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}NO \\ \vdots \\ NH\end{matrix}\right)$ entsprechen würde. Aehnlich sind die (mir von

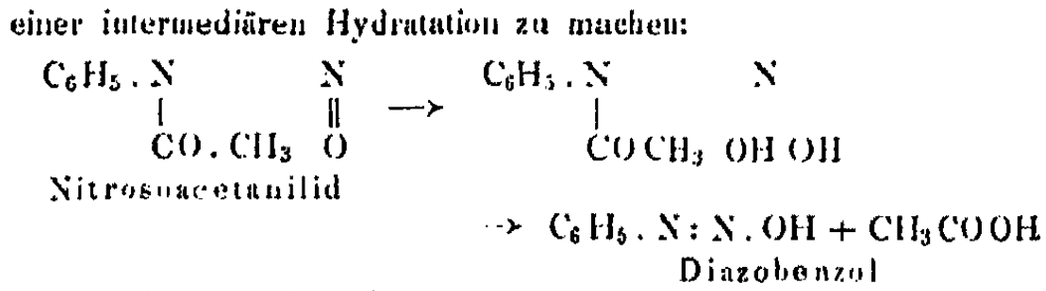
[1]) Da Hantzsch die Existenz structurisomerer Salze »nach dem deductiven Schema der Structurtheorie« für »nicht unmöglich« hält, so bin ich auf diesen Punkt nicht eingegangen, werde dies aber nachträglich noch thun, nachdem ich mich durch persönliche Unterredung überzeugt habe, dass der Verfasser diesem Argument grosse Bedeutung beilegt.

meinem Freund Claisen freundlichst in Erinnerung gebrachten) Isomeriebeziehungen der Guthzeit'schen Cumalinderivate (diese Berichte 26, 2795). Hr. Guthzeit theilte mir gütigst mit, dass er inzwischen auch Isomere von den Formeln  resp.  dargestellt habe. Hantzsch wird vielleicht einwenden, dass alle diese Paare von Isomeren im Gegensatz zu den Diazo- und Isodiazohydraten nicht salzbildend sind; ich werde aber demnächst zu zeigen versuchen, dass die Isomerie dennoch in beiden Fällen von ähnlicher Art sein kann.

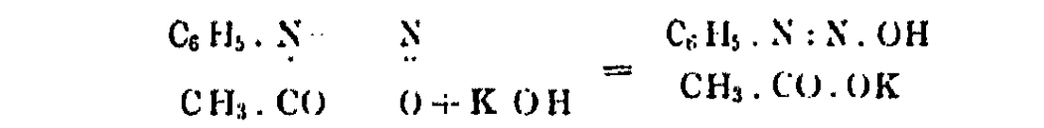
Schliesslich äussert der Verfasser noch ein letztes Bedenken gegen die Nitrosaminformel der Isodiazokörper, das einzige, welches mir ernstere Beachtung zu verdienen scheint — ein Bedenken, welches ich mir übrigens von Anfang an selbst entgegengehalten und auch bereits angedeutet[1]) habe. Ich erregte dasselbe durch eigene Versuche, aus denen hervorging, dass acylirte Nitrosamine bei der Verseifung mit Alkalien nicht die (alkalibeständigen) Isodiazosalze, sondern normale Diazosalze liefern:



Allein auch diese Thatsache scheint mir mit der Nitrosaminformel des Isodiazobenzols vereinbar; man braucht nur die Annahme einer intermediären Hydratation zu machen:



oder auch so zu formuliren:



Ich komme also zu dem Resultat: es giebt bisher keine einzige Erscheinung, welche mit den von mir (resp. Schraube und v. Pechmann) benutzten Nitrosaminformeln der Isodiazokörper im Wider-

[1]) Diese Berichte 27, 915.

spruch steht. Die Stereoformeln von Hantzsch sind nicht nur nicht bewiesen, sondern drücken auch — im Gegensatz zu meinen Formeln — Thatsachen von fundamentaler Bedeutung nicht aus.

Ich werde mich übrigens bemühen, für die Nitrosaminformel weiteres Beweismaterial zu sammeln. Mit dieser Aufgabe bin ich bereits seit meinem »vorläufigen Bericht« beschäftigt, wollte aber die Constitutionsfrage erst in der dort angekündigten (bisher nicht erschienenen) »Abhandlung« ausführlich erörtern. Durch das plötzliche, mich gänzlich überraschende Eingreifen von Hantzsch war ich genöthigt, diese Dinge früher zur Sprache zu bringen, als ursprünglich beabsichtigt war.

Ich bestreite selbstredend nicht die Möglichkeit, dass die Zukunft meinem Gegner einmal Recht geben wird; er darf dann das Verdienst für sich in Anspruch nehmen, zu einer Zeit, in welcher experimentelle Begründung noch nicht möglich war, richtige Anschauungen entwickelt und das Princip der (bisher von ihm so erfolgreich bearbeiteten) räumlichen Stellungsisomerie durch Heranziehung eines neuen Beispiels gefördert zu haben. Diese Wendung (welche freilich nach obigen Ausführungen nicht gerade wahrscheinlich ist) würde indess meine heutige Kritik in keiner Weise entkräften: ich hatte nur nachzuweisen, dass die zur Zeit bekannten Thatsachen keine Veranlassung geben, die Structuridentität von Diazo- und Isodiazoverbindungen als bewiesen hinzustellen — ja nicht einmal berechtigen, die Raumformeln für zweckmässiger zu erklären, wie die von den Entdeckern benutzten Structursymbole.

Ich hielt mich für verpflichtet, die Schwächen der Hantzsch'schen Arbeit mit Entschiedenheit aufzudecken, weil ich der Ueberzeugung bin, dass dieselbe unserer Wissenschaft nicht zum Vortheil gereicht. Der Verfasser giebt seinen Ansichten nicht das Gewand von Vermuthungen, sondern die Form dogmatischer Behauptungen, deren Ton durch die wenigen[1]) und unzulänglichen, grossentheils sogar *fehlerhaften* Versuche, welche er ausgeführt hat, nicht gerechtfertigt wird. Wenn aber unbewiesene Dinge mit zu grosser Sicherheit[2]) proclamirt werden, so werden Uneingeweihte irregeführt und der wahre Sachverhalt wird entstellt.

Zürich, chemisch-analytisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

[1]) Die theoretischen Erörterungen der Diazoarbeiten nehmen etwa 30 Seiten, die aufrecht zu erhaltenden Versuche $2^1/_2$ Seiten ein.

[2]) Ich kann die bezüglichen Stellen nicht im Einzelnen citiren, ich müsste sonst fast die ganzen Abhandlungen von Hantzsch abdrucken lassen. Ich bitte daher den Leser, dieselben nach meiner Kritik mit Rücksicht auf den darin angeschlagenen, jeden Zweifel von vornherein unterdrückenden Ton durchzulesen.

477. Eug. Bamberger: Ueber die »stereoisomeren« Diazoamidoverbindungen von A. Hantzsch[1]).

[XII. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die ausgedehnten stereochemischen Theorien der Diazoverbindungen, welche Hantzsch kürzlich in einer Reihe schnell aufeinander folgender Abhandlungen entwickelt hat, ruhen auf zwei von ihm selbst herbeigeschafften Fundamenten: auf der Existenz stereomerer benzoldiazosulfonsaurer Salze, ($C_6H_5 . N : N . SO_3K$), und auf der Existenz stereomerer Diazoamidoverbindungen, ($C_6H_5 . N : N . NHC_6H_5$).

Was die ersteren betrifft, so habe ich bereits hervorgehoben[2]), dass für das E. Fischer'sche benzoldiazosulfonsaure Kalium und das von Hantzsch entdeckte Isomere der Nachweis der Structuridentität und damit der Raumisomerie bisher in keiner Weise geführt ist; das Verhalten beider Salze deckt sich vielmehr mit den Structurformeln

$C_6H_5 . N : N . SO_3K$	$C_6H_5 . N : N . O . SO_2K$
benzoldiazosulfonsaures Kalium	schwefligsaures Diazobenzol-Kalium

wie mir scheint, in befriedigender Weise.

Für isomere Diazoamidoverbindungen dagegen von der Formel $C_6H_5 . N_3H . C_6H_5$ wüsste ich keine, allen Thatsachen gerecht werdende structurchemische Formulirungsweise; ich pflichte Hantzsch daher vollkommen bei, dass hier nur die Raumchemie Aufschluss geben kann. Mit dem Nachweis, dass es zwei verschiedene Körper von der Formel des Diazoamidobenzols giebt, wäre daher zugleich die Existenzfähigkeit stereomerer Diazoverbindungen dargethan.

Bei der grossen Tragweite dieser Entdeckung sah ich der Hantzsch'schen Abhandlung »über stereomere Diazoamidoverbindungen« (welche in seiner ersten Mittheilung nur angekündigt war) mit grösster Spannung entgegen. Ich habe seine Versuche denn auch sofort wiederholt und zwar mit folgendem Ergebniss:

Das von Hantzsch[3]) entdeckte »Syndiazoamidobenzol«, welches zu dem altbekannten »Anti«diazoamidobenzol im Verhältniss der Raumisomerie stehen soll:

$C_6H_5 . N$	$C_6H_5 . N$
$C_6H_5HN . N$	$N . NHC_6H_5$

ist nichts weiter als das von v. Pechmann[4]) unlängst dargestellte

[1]) Vergl. diese Berichte **27**. 1857.

[2]) Vergl. die vorangehende Abhandlung.

[3]) Auf Grund seiner Entdeckung führt der Verfasser bereits eine neue Bezeichnungsweise für Diazoamidoverbindungen ein (Benzoldiazoamido).

[4]) v. Pechmann und Frobenius, diese Berichte **27**. 705.

Bisdiazobenzolanilid, $(C_6H_5 . N_2)_2NC_6H_5$. Die von Hantzsch mitgetheilten Analysenzahlen sind falsch.

Desgleichen ist das von Hantzsch vermeintlich neu entdeckte »*p*-Toluolsyndiazotoluid«, $C_7H_7 . \overset{\cdot\cdot}{N}$. welches raumisomer sein soll mit dem lange bekannten Anti-diazoamidotoluol, $C_7H_7 . N(N . NHC_7H_7)$, identisch mit v. Pechmann's Bis-*p*-diazotoluol-*p*-toluid, $(C_7H_7 . N_2)_2 N . C_7H_7$.

Ich konnte anfangs nicht glauben, dass in einer Frage von so weittragender Bedeutung (denn die stereomeren Diazoamidokörper bildeten die einzig[1]) sichere Stütze für das ganze Gebäude der Stereochemie der Diazokörper) — ich konnte nicht glauben, dass hier ein so folgenschwerer Irrthum vorgekommen sei und habe daher die Hantzsch'schen Versuche (unter Anwendung der verschiedenen, von ihm angegebenen Methoden) *oftmals aufs Sorgfältigste* wiederholt: immer mit gleichem Erfolg.

In der That sind auch die Bedingungen, unter welchen v. Pechmann arbeitete, den von Hantzsch gewählten äusserst ähnlich, theilweise mit denselben fast identisch. Als Darstellungsmethode verdient die v. Pechmann'sche den Vorzug, denn man erhält die Reactionsproducte reiner und in besserer Ausbeute (diese Berichte **27**, 705, Methode No. 3).

Alle Angaben, welche Hantzsch bezüglich seines »Syn diazoamidobenzols macht, treffen für das v. Pechmann'sche Präparat zu. Die einzige Differenz *im Explosionspunkt*, welcher nach Hantzsch bei 75°, nach v. Pechmann bei 80—81° liegt, verschwand, als ich beide Präparate im gleichen Bad erhitzte: sie verknallten übereinstimmend bei 78.5°. Bei sehr schnellem Erhitzen kann man den Zersetzungspunkt bis auf 80° hinaufsteigern.

Worauf die falsche Analyse von Hantzsch zurückzuführen ist, weiss ich nicht — vielleicht auf ungenügende Reinheit des Präparats[2]), denn die Elementaranalyse bietet trotz der Explosivität des-

[1]) Die einzige, sonst noch vorhandene Stütze (Existenz von Isodiazoäthern) habe ich ebenfalls *auf einen experimentellen* Fehler von Hantzsch zurückgeführt, vgl. die vorhergehende Kritik.

[2]) Hantzsch giebt an, dass es durch Umkrystallisiren nicht mit Vortheil gereinigt werden kann und hat vermuthlich das ungereinigte Reactionsproduct direct analysirt. Man kann aber die Substanz nach v. Pechmann's Angabe sehr gut reinigen, wenn man sie aus eiskalter Acetonlösung mit Eiswasser vorsichtig ausspritzt. Man erhält sie dann in Form prächtiger, hellschwefelgelber, glänzender Blättchen (unter dem Mikroskop Nadeln), bei welchen man die Constanz des Explosionspunktes sicher feststellen kann.

selben nicht die geringsten Schwierigkeiten, wenn man es innig mit gepulvertem Kupferoxyd mischt. Ich fand bei 2 vollkommen ruhig verlaufenden Analysen folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}N_5$.
Procente: N 23.2.
Gef. » 23.2, 23.17.

Hantzsch fand 20.8, welche Zahl zufälliger Weise mit dem für Diazoamidobenzol berechneten (21.3) annähernd übereinstimmt. Die von Hantzsch gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerthe weichen von denjenigen v. Pechmann's nicht sehr erheblich ab.

Ich habe ferner in einem nach Hantzsch's Angaben dargestellten Präparat auch den beim Erhitzen mit Säuren sich entwickelnden Stickstoff (»Diazostickstoff«, schon durch v. Pechmann ermittelt) unter Anwendung des Lunge'schen Nitrometers bestimmt, welches sich für diesen Zweck vortrefflich eignet; das Gas wurde über Quecksilber aufgefangen und die Tension der zur Zersetzung benutzten 40proc. Schwefelsäure (V.-G. bei $15^0 = 1.306$) mit 9.4 mm (nach Regnault) in Rechnung gebracht.

Analyse: Diazo-stickstoff: Ber. für $([C_6H_5)N_2)_2NC_6H_5$.
Procente: N 18.60.
Gef. » » 18.18, 18.17.

Ber. für $(C_6H_5.N_2)NHC_6H_5$.
Procente: N 14.21.

In Anbetracht der Wichtigkeit dieser Analysen gebe ich die experimentellen Details:

I. Versuch: Subst. = 0.0926 g.
b (corr.) = 722.5 mm vor und nach dem Versuch. Tension = 9.4 mill.
t = 19° vor und nach dem Versuch.
Vol. = 15.20 ccm, nach abermaligem Erhitzen 15.30 ccm, nach abermaligem Erhitzen 15.30 ccm.
Vol. reducirt auf 0° und 760 mm = 13.41 ccm = 0.01683 g N = **18.18** Proc.

II. Versuch: Subst. = 0.0748 g.
b (corr.) = 724 mm vor und nach dem Versuch. Tension = 9.4 mill.
t = 19° vor und nach dem Versuch.
Vol. = 12.33 ccm, nach abermaligem Erhitzen 12.31 ccm.
Vol. reducirt auf 0° und 760 mm = 10.83 ccm = 0.01359 g N = **18.17** Proc.

Hätte Hantzsch sich nicht mit einer einzigen Analyse seiner Substanz begnügt oder hätte er die besonders charakteristische Zahl

des Diazostickstoffs bestimmt, so wäre ihm der verhängnisvolle Irrthum voraussichtlich erspart geblieben[1]).

Die gleichen Resultate ergaben sich mir bei der Untersuchung des Hantzsch'schen »*p*-Syntoluoldiazotoluids«; dasselbe zeigte alle Eigenschaften des vergleichshalber dargestellten Bis-*p*-diazotoluol-*p*-toluids v. Pechmann's. Nach Hantzsch verpufft die Substanz bei 78°, nach v. Pechmann bei 88°; ich fand für beide (im gleichen Bade erhitzten) Präparate je nach dem Tempo des Erwärmens 86° oder 88°. An der Identität war so wenig zu zweifeln, dass Analysen in diesem Falle unterbleiben konnten.

Die von Hantzsch durch gesperrten Druck hervorgehobene »Farbstoffbildungsfähigkeit[2]) der neuen Isomeren, das Charakteristicum ihrer Zugehörigkeit zur »Synreihe« zeigen die v. Pechmann'schen Substanzen in deutlicher Weise (die Erklärung liegt auf der Hand); ebenso auch die von Hantzsch einem besonderen Kapitel als Ueberschrift vorangestellte »Umwandlung der Syndiazoamidoverbindungen in Antidiazoamidoverbindungen«. Ich liess das v. Pechmann'sche Bisdiazobenzolanilid — ganz wie es Hantzsch für seinen »Synkörper vorschreibt — mit alkoholischem Ammoniak einige Zeit bei 0° in Berührung; nach etwa einstündigem Stehen war es mit orangegelber Farbe in Lösung gegangen. Diese Lösung hinterliess bei freiwilliger Verdunstung Diazoamidobenzol, welches nach einmaliger Krystallisation aus Ligroïn chemisch rein war. Der Vorgang besteht

[1]) Die Moleculargewichtsbestimmung (nach Raoult in Benzol) empfiehlt sich nicht, da die Substanz sich dabei, wie der Benzolrückstand zeigt, zersetzt. Daher wurden zu niedrige Zahlen erhalten:

I. Concentration = 211.4. Für die Bisdiazoamidoverbindung berechnet sich 301, für Diazoamidobenzol 197.

II. » = 212.6.

III. = 198.0. v. Pechmann fand 226 resp. 285. Hantzsch hat keine Moleculargewichtsbestimmung ausgeführt.

[2]) Man soll — schreibt Hantzsch vor — die Lösung in Alkohol oder Aceton mit einer möglichst wenig freies Natron enthaltenden alkalischen Lösung von β-Naphtol übergiessen. Die »gewöhnlichen Antidiazoamidoverbindungen geben so keine Spur von Farbstoff; die Lösung schlägt durch Wasser nur das unveränderte gelbe Diazoamidoderivat nieder«. Der Grund für diese Vorschrift liegt darin, dass Diazoamidokörper in Alkohol durch Zusatz von Alkali in die tiefer gefärbten (z. B. rothen) Salze übergeführt werden; letztere werden durch genügend Wasser gänzlich dissociirt, sodass sich die hellere gelbe Farbe dadurch wieder herstellt. Eine durch Kupplung erzeugte Röthung verschwindet selbstredend durch Wasserzusatz nicht.

darin, dass von den beiden Phenylazogruppen eine (nur locker gebundene) abgelöst und durch Wasserstoff ersetzt wird[1]):

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N_2 \\ C_6H_5 . N_2 \end{matrix}\!\!>\!N\,C_6H_5 \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} C_6H_5 . N_2 \\ H \end{matrix}\!\!>\!N\,C_6H_5.$$

Diese Reaction ist es, welche von Hantzsch als »Umdrehung der Synform in die Antiform« erklärt wird.

Ueber die sonstigen theoretischen Betrachtungen der 9 Druckseiten umfassenden Abhandlung kann ich mit Stillschweigen hinweggehen. Nur einen Punkt möchte ich zum Schluss berühren, um an einem Beispiel gewisse stereochemische Erklärungen auf ihren wahren Werth zurückzuführen. Der Verfasser sagt:

»Auch noch eine andere, ebenso bekannte als bisher structurchemisch nicht erklärte Erscheinung dürfte ihrer Erklärung näher gerückt sein: die Tautomerie der Diazoamidoverbindungen..... Die gewöhnlichen gehören der Antireihe an; sie sind somit vergleichbar den früher (!) als »Isodiazobenzole« bezeichneten[2]) und für Nitrosamine gehaltenen Antidiazobenzolhydraten. Letztere reagiren nun scheinbar (!) bisweilen in der tautomeren Nebenform der Nitrosamine:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ \vdots \\ N . OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 . NH \\ \vdots \\ N : O \end{matrix}$$

Genau so würde vom gewöhnlichen Antidiazoamidobenzol eine nach dem Nitrosamintypus gebaute Nebenform denkbar sein:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ \vdots \\ N . NH\,C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 . NH \\ \vdots \\ N : N\,C_6H_5 \end{matrix}$$

Diese ist zwar mit der ersteren structurell identisch, nicht aber für das Benzolantidiazotoluidid. Die tautomere Nebenform ist ein Toluoldiazoanilid:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ \vdots \\ N . NH\,C_7H_7 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 . NH \\ \vdots \\ N : N\,C_7H_7 \end{matrix}$$

Ebenso wird die tautomere Nebenform des Toluoldiazoanilids zum Benzoldiazotoluidid. Auch hier scheint die Stereochemie

[1]) Die Gruppe ($N_2C_6H_5$) wird voraussichtlich auch in Form von Diazoamidobenzol abgelöst. Es ist ja bekannt, dass Diazokörper bisweilen so reagiren wie ihre Componenten (Base + salpetrige Säure). Das könnte für einen Theil der abgespaltenen Phenylazogruppe zutreffen, welcher sich dann mit einem anderen zu Diazoamidobenzol vereinigt.

[2]) Ich denke, so lange die Stereochemie der Diazokörper nicht besser begründet ist wie bisher, wird man den Isodiazoverbindungen die von einem der Entdecker eingeführte Bezeichnung lassen. Ich wählte den Namen »Isodiazoverbindungen«, weil »primäre Nitrosamine« nicht exact und »Nitrosamine primärer Basen« zu schleppend ist.

zur Klärung dieser anscheinend ziemlich verwickelten Verhältnisse berufen zu sein.«

Man lese diesen Abschnitt genau durch und stelle dann die Auffassung des Structurchemikers derjenigen des Stereochemikers gegenüber. Der Erstere sagt: Diazoamidokörper reagiren (wie Iso-Diazohydrate) tautomer und der letztere sagt — genau dasselbe!

Oder ist etwa »die Erklärung durch die Stereochemie näher gerückt«, ist diese eher »zur Klärung der anscheinend verwickelten Verhältnisse berufen«, indem sie die geradlinige Anordnung der Atomsymbole vermeidet:

$$C_6H_5.N \qquad C_6H_5.NH$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}.NHC_7H_7 \qquad N:NC_7H_7$$

eher als die Structurchemie, in deren Gewand dieselbe Thatsache folgendermaassen erscheint:

$$C_6H_5.N:N.NHC_7H_7 \rightarrow C_6H_5.NH.N:NC_7H_7\ ?$$

Hrn. Dr. Meimberg, welcher mich auch bei dieser Untersuchung aufs Vortrefflichste unterstützt hat, und ebenso Hrn. A. Voss, der mir bei den analytischen Bestimmungen bereitwilligst seine werthvolle Hülfe lieh, danke ich bestens.

Zürich, chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

478. Eug. Bamberger: Zur Constitution der Diazobenzolsäure.

Bemerkungen zu der gleich betitelten Mittheilung von A. Hantzsch[1].

(XIII. Mittheilung über Diazoverbindungen.)

(Eingegangen am 3. August.)

»Die Diazobenzolsäure — beginnt Hantzsch seine Abhandlung — steht hinsichtlich ihrer Bildung und der Frage nach ihrer Constitution in so engem Zusammenhang mit der Stereochemie der Diazoverbindungen etc.«

Schon gegen diese einleitenden Worte muss ich mich wenden, denn ich werde unten zeigen, dass die von mir bewiesene Formel der Diazobenzolsäure, $C_6H_5.NH.NO_2$ selbst für den (nicht wahrscheinlichen) Fall

$$C_6H_5.N$$
$$N.OH$$

bestehen bleibt, dass sich das Isodiazobenzol als »Antihydrat«, herausstellen sollte. Eine Aenderung in der Auffassung der Natur der Isodiazoverbindungen würde durchaus nicht eine entsprechende Formeländerung der Diazosäure zur Folge haben.

[1] Diese Berichte 27, 1729.

»Bamberger zieht — führt der Verfasser fort — von den zahlreichen möglichen Formeln für die Säure deren zwei in Betracht

$$C_6H_5.NH.NO_2 \quad \text{und} \quad C_6H_5.N:NOOH$$

und entscheidet sich hauptsächlich deshalb, weil die Diazobenzolsäure das directe Oxydationsproduct des »Isodiazobenzols« ist, für die erstere Auffassung, die in seinen späteren Abhandlungen immer bestimmtere Gestalt annimmt.«

Das ist ebenfalls unrichtig; sorgfältige Lectüre meiner Arbeiten würde den Verfasser überzeugt haben, dass ich meine Formel $C_6H_5.NH.NO_2$ auf Grund eines bereits vorher gesammelten reichlichen Thatsachenmaterials ganz unabhängig von jenem Oxydationsvorgang und vor seiner Auffindung als bestimmt bewiesen betrachtet habe und dass meine Auffassung betreffs der Säure schon vorher vollkommen »bestimmte Gestalt« angenommen hatte. Ich verweise — sollte er noch daran zweifeln — auf die Abhandlungen dieser »Berichte« 26, 493; 27, 359 und 584. Und auch später — nach Entdeckung der Isodiazoverbindungen — habe ich die Oxydirbarkeit der letzteren zu Diazosäuren nicht als Beweis für die Nitraminformel der letzteren betrachtet, sondern gerade umgekehrt, diesen Vorgang »in vollkommener Uebereinstimmung mit der Nitrosaminformel der »Isodiazokörper« gefunden.[1])

Damit erledigt sich zugleich der folgende Satz, »dass die Basis meiner Anschauung nach der inzwischen ermittelten Natur (!) der Isodiazoverbindungen nicht mehr feststeht«, denn diese Basis hat mit den Isodiazokörpern nichts zu thun. Sie besteht vielmehr in folgenden, von mir festgestellten Thatsachen, welche ich noch immer als strengen Beweis für die von mir benutzte Nitraminformel betrachte:

1) Diazobenzolsäure verwandelt sich durch Reduction in Phenylhydrazin:

$$C_6H_5.NH.NO_2 \longrightarrow C_6H_5.NH.NH_2.$$

2) Sie erzeugt — als Natriumsalz methylirt — einen ihr sehr ähnlichen Methylester:

$$C_6H_5.NH.NO_2 \rightarrow C_6H_5.NCH_3.NO_2,$$

welcher ohne Zweifel Methylphenylnitramin ist, denn er ist successive reducirbar

3) zu Methylphenylnitrosamin, *as*-Methylphenylhydrazin und Methylanilin:

$$C_6H_5.NCH_3.NO_2 \rightarrow C_6H_5.NCH_3.NO \rightarrow C_6H_5.NCH_3.NH_2 \rightarrow C_6H_5NHCH_3.$$

4) Diazobenzolsäure lagert sich zu Nitranilin um:

$$C_6H_5.NH.NO_2 \rightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{NO_2},$$

[1]) Diese Berichte 27, 682.

wie so viele analog constituirte Substanzen von der Formel $C_6H_5.NH.X$ resp. $C_6H_5.OX$, wie z. B. Phenylschwefelsäure zu Phenolsulfosäure, Phenylhydroxylamin zu Amidophenol, Phenylkohlensäure zu Salicylsäure u. s. w.

5) Diazobenzolsäure bildet als tautomere Substanz einen Stickstoff- und einen Sauerstoffester; letzterer ist ihr durchaus unähnlich, ersterer — das schon unter 3 genannte Methylphenylnitramin — ihr dagegen sehr ähnlich. Wie sich die Diazobenzolsäure in Nitranilin, so lagert er sich in methylirtes Nitranilin um:

$$C_6H_5.NCH_3.NO_2 \rightarrow C_6H_4{<}\begin{matrix}NCH_3H\\NO_2\end{matrix}.$$

6) Chlorkalk erzeugt aus der Säure ein Chlorimid von der eindeutigen Formel $C_6H_5.NCl.NO_2$, das sich wiederum analog der Säure zu gechlortem Nitranilin umlagert:

$$C_6H_5.NCl.NO_2 \rightarrow C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\Cl\\NO_2\end{matrix}.$$

7) Diazobenzolsäure entsteht durch directe Nitrirung von Anilin mittels Salpetersäureanhydrid:

$$C_6H_5.NH_2 \xrightarrow{N_2O_5} C_6H_5.NH.NO_2.$$

Meine auf Grund dieser (und noch anderer) Thatsachen, unter welchen, wie man sieht, die Oxydation des Isodiazobenzols zu Diazobenzolsäure gar nicht mit angeführt ist, aufgestellte Formel $C_6H_5.NH.NO_2$ verwirft Hantzsch und ersetzt sie durch die folgende, mir selbstredend nicht neue: $C_6H_5.N-N.OH$, welche oft

$$\qquad\qquad O$$

genug von mir erwogen, aber nie in meinen Abhandlungen zur Discussion gebracht wurde, weil sie der Nitraminformel gegenüber keinen einzigen Vorzug, wohl aber (s. später) erhebliche Nachtheile besitzt.[1])

Prüfen wir nun die Gründe, welche Hantzsch gegen meine Auffassung ins Feld führt.

Was bringt er 1) gegen meine und 2) für seine Formel vor?

»Dass die Alkylirung der Diazobenzolsäure — beginnt der Verfasser seine Einwendungen — *mit dem Kalisalz ausgeführt*, vorwiegend den »Stickstoffäther, $C_6H_5.NCH_3.NO_2$, mit dem Silbersalz dagegen vorwiegend den »Sauerstoffäther«, $C_6H_5.N_2O.OCH_3$, ergiebt . . . erscheint nach meinen Ausführungen geradezu als ein

[1]) Ich habe diese Formel schon vor mehreren Jahren gelegentlich eines in der Münchener chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrags zur Sprache gebracht, aber schon damals verworfen, weil sie mit den thatsächlichen Verhältnissen nicht übereinstimmt.

Hinweis darauf, dass die Säure — genau wie das als Antidiazobenzolhydrat erkannte (!) Isodiazobenzol eine Hydroxylgruppe besitzt, welche bei der Alkylirung tautomer zu reagiren vermag. Auch hier macht die Existenz des Sauerstoffäthers die bisherige Auffassung verdächtig.«

Den Sinn dieses Satzes verstehe ich nicht. Warum soll eine imidhaltige Substanz (wie $C_6H_5.NH.NO_2$) die Tautomerieerscheinung nicht ebenso gut zeigen können, wie eine hydroxylhaltige? (vergl. z. B. Blausäure). Warum »macht der Sauerstoffäther die Nitraminformel verdächtig?« Die Tautomerie ist doch nur bedingt durch das bewegliche Wasserstoffatom — gleichviel ob dasselbe mit einem Sauerstoff — oder einem Stickstoffatom verbunden ist[1]).

»Für diesen Aether — heisst es weiter — wird — allerdings unter Vorbehalt — die Structurformel $C_6H_5.N:NOOCH_3$ gegeben. Allein wie ist diese Gruppe $=NOOCH_3$ constituirt? Gegen beide Auflösungen $C_6H_5.N:N\overset{O}{\underset{OCH_3}{}}$ und $C_6H_5.NO.OCH_3$ lassen sich gewisse Bedenken geltend machen.«

Wenn der Verfasser nur hinzufügen wollte, welche Bedenken sich gegen die Formel $C_6H_5.N=N\overset{O}{\underset{OCH_3}{}}$ eines Phenylimidosalpetersters geltend machen lassen! Mit einem absprechenden und wenig sagenden Wort widerlegt man doch nichts.

(Nebenbei bemerkt habe ich mich in der Zwischenzeit eingehender mit den β-Estern der Diazosäuren beschäftigt und die (demnächst näher zu erörternde) Thatsache gefunden, dass sie sich je nach den Versuchsbedingungen unter Verlust eines Sauerstoffatoms zu Diazo- resp. Isodiazoverbindungen verseifen lassen. Nach den bisherigen Versuchsergebnissen dürften für diese Ester zwei Formeln:

$$C_6H_5.N=N\overset{O}{\underset{OCH_3}{}} \quad \text{oder} \quad C_6H_5.N-N.OCH_3 \;(O)$$

in Betracht kommen, von denen mir die erstere als die wahrscheinlichere erscheint. Näheres darüber nach Abschluss der betreffenden Versuche.)

Weiter heisst es nun in der Hantzsch'schen Abhandlung:

[1]) Solche Bemerkungen, wie die citirte, können doch nur gegenüber ganz oberflächlicher Lectüre Stich halten! Dasselbe gilt von vielen anderen der Hantzsch'schen Arbeiten; vergl. den Schluss d. vorangehenden Arbeit »Ueber stereomere Diazoamidoverbindungen von A. Hantzsch«.

»Endlich sollte doch auch, wenn Diazobenzolsäure Phenylnitramin wäre, ihr ja wirklich bekannter Stickstoffäther, $C_6H_5 . NCH_3 . NO_2$ aus dem ebenfalls bekannten Stickstoffäther des Phenylnitrosamins d. i. aus Nitrosomethylanilin, $C_6H_5 . NCH_3 . NO$ noch glatter durch Oxydation entstehen, als Diazobenzolsäure aus Diazobenzol«.

In diesem Satz liegt zunächst ein logischer Fehler:

Nitrosomethylanilin konnte bisher nicht in Methylphenylnitramin übergeführt werden:

$C_6H_5 . NCH_3 . NO \rightarrow C_6H_5 . NCH_3 . NO_2$ (nicht realisirt).

Wohl aber ist Isodiazobenzol zu Diazobenzolsäure oxydirt worden. Will man aus diesen beiden Thatsachen überhaupt einen Schluss ziehen, so kann es nur dieser sein: »Isodiazobenzol und Diazobenzolsäure stehen nicht im gleichen Formelverhältniss wie das Nitrosamin und das Nitramin«. Das braucht aber nicht dadurch bedingt zu sein, dass Diazobenzolsäure kein Nitramin ist, sondern kann ebensowohl daran liegen, dass Isodiazobenzol kein Nitrosamin ist! Man vermag eben nur auf das Formelverhältniss einen Schluss zu ziehen.

Aber mir scheint ein derartiger Schluss überhaupt ohne alle Berechtigung. Die Formelbeziehungen können sehr wohl in beiden Fällen *die gleichen sein:*

1. $C_6H_5 . NCH_3 . NO \dashrightarrow C_6H_5 . NCH_3 . NO_2$
Methylphenylnitrosamin — α-Diazobenzolsäureester (Methylphenylnitramin)

2. $C_6H_5 . NH . NO \dashrightarrow C_6H_5 . NH . NO_2$
Isodiazobenzol — Diazobenzolsäure

ohne dass darum auch der durch die Pfeilstriche angedeutete Oxydationsprocess in beiden Fällen ausführbar sein müsste. Kann es nicht experimentaltechnische Gründe geben, welche die Realisirbarkeit im einen Fall verhindern, im andern aber nicht? Das dürfte hier in der That zutreffen, denn die Oxydation des Isodiazobenzols zu Diazobenzolsäure (Gleichung 2) wurde in wässrig-alkalischer Lösung mittels Ferridcyankalium ausgeführt — also unter Bedingungen, welche beim (unlöslichen) Methylphenylnitrosamin garnicht in gleich günstiger Weise verwirklicht werden können. Ueberdies wäre es sehr wohl möglich, dass die (dem Oxydationsmittel sich eventuell zuerst darbietende) Methylgruppe einen Unterschied im Oxydationsverlauf bedingt.

Aber ich kann von allen diesen Erwägungen ganz absehen, denn ich habe ja — was Hantzsch mit Stillschweigen übergeht — die umgekehrte Reaction, die doch wohl von gleicher Beweiskraft ist, in beiden Fällen mit Erfolg ausgeführt und auf diese Weise den von Hantzsch erwarteten Parallelismus zwischen Formel- und Reactionsbeziehungen thatsächlich dargethan: ich reducirte einer-

seits Phenylmethylnitramin (α-Diazobenzolsäureester) zu Methylphenylnitrosamin [1]) und andrerseits Diazobenzolsäure zu Isodiazobenzol [2])

1a. $C_6H_5 . NCH_3 . NO_2 \longrightarrow C_6H_5 . NCH_2 . NO$

2a. $C_6H_5 . NH . NO_2 \longrightarrow C_6H_4 . NH . NO$

Damit dürfte wohl auch dieser Einwand von Hantzsch erledigt sein.

Das sind sämmtliche Einwürfe, mit welchen der Verfasser meine Formel der Diazobenzolsäure widerlegt zu haben glaubt! Von meinen zahlreichen Experimentalbeweisen [3]) (s. oben) werden nur drei erwähnt, oder vielmehr gestreift: die Bildung des Chlorimids, $C_6H_5 . NCl . NO_2$, des Stickstoffäthers, $C_6H_5 . NCH_3 . NO_2$, und die Synthese der Diazobenzolsäure aus Anilin und Stickstoffpentoxyd. Mit diesen Thatsachen findet sich der Verfasser mit folgenden, durch ihre Sicherheit frappirenden Worten ab:

»Die Säure reagirt bei der Alkylirung des Kaliumsalzes, wie übrigens auch bei der Bildung des Chlorimids, $C_6H_5 . NCl . NO_2$, in der Nebenform des Nitroamins und in diesem Sinn bleibt die von Bamberger angenommene Formel bestehen« und weiterhin die »Nitrirung des Anilins« ist eine »vermeintliche«.

Woher weiss denn Hantzsch, dass die Diazobenzolsäure bei den genannten Reactionen in der »Nebenform« und nicht, wie ich unten beweisen werde, in der Hauptform reagirt? Woher weiss er, dass die Entstehung der Säure aus Anilin und Salpetersäureanhydrid nur eine »vermeintliche« Nitrirung ist? Solche Dinge werden nicht kurzweg durch Decrete entschieden. Der Verfasser sollte sich die Mühe geben, seine Behauptungen irgendwie zu begründen. Anderweitige »Begründungen« aber als die anfangs schon besprochenen finden sich in der ganzen Abhandlung nicht.

Nun kommt, nachdem die von Hantzsch gegen meine Auffassung vorgebrachten Argumente besprochen sind, der zweite Theil: das Beweismaterial, auf welches er seine eigene Formel $C_6H_5 . N\!<\!\begin{matrix}N . OH\\ O\end{matrix}$ basirt. Hier ist von meiner Seite nichts zu besprechen, da ein solches Beweismaterial überhaupt nicht vorgebracht wird. Es wird wiederum nur decretirt und zwar in folgender Weise:

»Die Diazobenzolsäure ist so gut wie sicher (!) die erste »Diazoverbindung«, die auf den in der Benzolreihe noch nicht

[1]) Diese Berichte 27, 373. [2]) Diese Berichte 27, 1181.

[3]) Dieselben werden einfach mit der Bezeichnung »in scharfsinniger Weise entdeckte, sehr complicirte Umsetzungen der Diazobenzolsäure« abgethan. Diese Umsetzungen erscheinen allerdings bei Benutzung der Hantzsch'schen Formel »sehr complicirt«, unter Zugrundelegung der Nitraminformel dagegen äusserst einfach und durchsichtig.

beobachteten, dem Isooximtypus, $C_6H_5 . CH\!\!<\!\!\overset{O}{}\!\!>\!\!NH$, nachgebildeten »Isodiazotypus«, $C_6H_5 . N\!\!<\!\!\overset{O}{}\!\!>\!\!NH$, zurückgeführt werden kann. Sie entspricht jedenfalls (!) der Constitution $C_6H_5 . N\!\!<\!\!\overset{O}{}\!\!>\!\!N . OH$.

Man könnte sie als »Benzolazoxyhydrat« bezeichnen. Danach ist sie structurchemisch oxydirtes Diazobenzolhydrat, unter Lösung der Doppelbindung N : N entstanden:

$$C_6H_5 . N : N . OH \dashrightarrow C_6H_5 . N\!\!<\!\!\overset{O}{}\!\!>\!\!N . OH$$

Stereochemisch ist sie speciell das oxydirte Antidiazobenzolhydrat:

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{N} . OH \dashrightarrow C_6H_5 . \overset{\cdot}{N}\!\!<\!\!\overset{O}{}\!\!>\!\!\overset{\cdot}{N} . OH \quad \text{etc.«}$$

Das sind sämmtliche »Gründe«, welche Hantzsch für seine Formel vorbringt.

Bestimmend für ihn war offenbar einzig und allein Folgendes: Isodiazobenzol liefert (besonders leicht) bei der Oxydation Diazobenzolsäure. Da er nun jenes als »Antihydrat«, $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{N} . OH$, betrachtet, so folgert er die Säureformel $C_6H_5 . \overset{\cdot}{N}\!\!<\!\!\overset{O}{}\!\!>\!\!\overset{\cdot}{N} . OH$. Er »formulirt« also bloss — worauf er doch selbst so geringschätzig herabsieht. (Vergl. z. B. Diese Berichte 27, 1729).

Aber — abgesehen davon, dass die »Antihydratformel« des Isodiazobenzols nichts weniger als bewiesen ist, und dass daher die Basis der Hantzsch'schen Anschauung nichts weniger als feststeht — abgesehen davon würde auch aus der Isodiazoformel $C_6H_5 . N : N . OH$ durchaus nicht die Säureformel von Hantzsch hervorgehen. Ich habe schon — was Hantzsch nicht erwähnt — in einer meiner ersten[1]), diesen Gegenstand betreffenden Abhandlungen ausdrücklich hervorgehoben, dass die Nitraminformel der Diazobenzolsäure nicht nur mit der Nitrosaminform des Diazobenzols ($C_6H_5 . NH . NO$), sondern ebenso gut mit der normalen ($C_6H_5 . N : N . OH$), d. h. also auch der »Antiformel« von Hantzsch vereinbar ist:

$$C_6H_5 . N : N . OH + H_2O \rightarrow C_6H_5 . \underset{H}{N} . \underset{OH}{N} . OH + O \rightarrow C_6H_5 . NH . NO_2 .$$

[1]) Diese Berichte 26, 495.

(dass die Oxydirbarkeit des Isodiazobenzols zu Diazobenzolsäure in meinen Formeln:

$$C_6H_5.NH.NO \rightarrow C_6H_5.NH.NO_2$$

einen befriedigenden Ausdruck findet, hob ich schon früher hervor.)

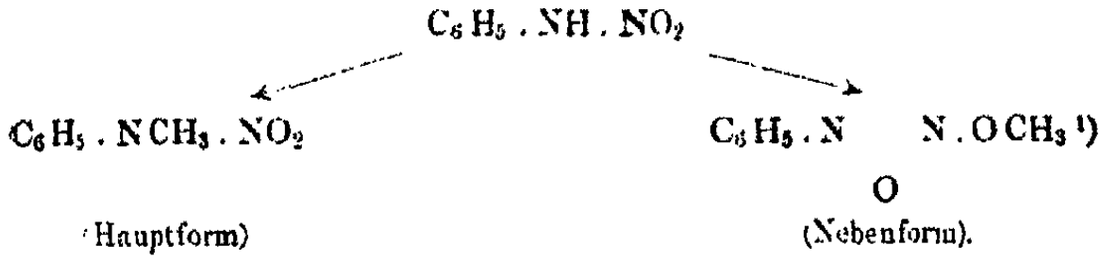
Damit fällt die einzige Stütze, auf welcher nach Hantzsch die »Azoxyhydrat«formel ruht und ich komme zu dem Resultat:

Es giebt keine einzige Thatsache, welche zu Gunsten der letzteren spricht.

Wohl aber giebt es verschiedene, welche in der Hantzsch'schen Formel weniger befriedigend ausgedrückt werden; andere, welche sogar in directem Widerspruch mit derselben stehen:

1. Die Analogie im Verhalten der Diazobenzolsäure einerseits und der vielen (zum Theil oben namhaft gemachten) Verbindungen von der allgemeinen Formel $C_6H_5.NH.X$ resp. $C_6H_5.OX$, welche sich sämmtlich in gleicher Weise intramolecular umlagern $\left(\rightarrow C_6H_4<^{NH_2}_{X}\right.$ resp. $\left.C_6H_4<^{OH}_{X}\right)$, diese thatsächlich vorhandene Analogie würde bei Zugrundelegung der »Azoxyhydratformel $C_6H_5.N{-}{-}N.OH$ gar-
$\qquad\qquad\qquad

Nach meiner Auffassung aber so:



Die Entscheidung bringt ein Vergleich der Säure selbst mit ihrem Stickstoff- resp. ihrem Sauerstoffester. Nach Hantzsch sollte der letztere, nach mir aber der erstere in seinem Chemismus der Diazobenzolsäure entsprechen. Nun ist die constitutionelle Zusammengehörigkeit des Stickstoffesters mit der Säure für jeden, der sich mit diesen Dingen experimentell beschäftigt hat, ebenso zweifellos wie die Nichtzusammengehörigkeit der Säure und ihres Sauerstoffesters. Denn:

Die Säure sowohl wie ihr Stickstoffester entwickeln, mit Mineralsäuren erwärmt, kein oder äusserst wenig Gas und lagern sich beide nach gleichem Schema um: jene in Nitranilin, dieser in Methylnitranilin.

Der Sauerstoffäther dagegen entwickelt unter gleichen Umständen stürmisch und reichlich ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxyd und erzeugt kein (durch Umlagerung etwa entstehendes Methylnitranilin[2]).

Die Säure sowohl wie ihr Stickstoffester sind beide (leicht krystallisirende und) beliebig lange (bei Lichtabschluss) unverändert haltbare Substanzen.

Der Sauerstoffester dagegen zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Stunden und — einige Zeit im geschlossenen Gefäss aufbewahrt — bisweilen unter heftigen Explosionserscheinungen.

[1]) oder $C_6H_5.N:N\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ OCH_3\end{matrix}$. Diese Frage, auf welche es bei dieser Betrachtung übrigens garnicht ankommt, ist (wie schon bemerkt) noch nicht sicher entschieden und noch in Bearbeitung: ich habe die Phenylimidosalpetersäureformel *mit Vorbehalt* (mit Fragezeichen versehen) gegeben, weil ich von Anfang an die oben stehende Ringformel nicht als ausgeschlossen betrachtete. Die experimentelle Entscheidung (welche ich durch Untersuchung des schön krystallisirenden und leicht rein darstellbaren *p*-Nitrodiazobenzolsäureesters herbeizuführen hoffe) dürfte übrigens schwierig sein.

[2]) Thatsächlich wird ein wenig erhalten, weil dem Sauerstoffester stets etwas (nicht entfernbarer) Stickstoffester beigemengt ist. Ich habe mich aber mit Hrn. Dietrich bei der Paranitrodiazobenzolsäure überzeugt, dass der in diesem Fall schön krystallisirt und absolut rein darstellbare Sauerstoffester keine Spur des Umlagerungsproducts (methylirtes Dinitranilin) liefert.

Die Säure und ihr Stickstoffester geben in der Kälte (unter üblichen Bedingungen) mit essigsaurem α-Naphtylamin keine Diazoreaction.

Der Sauerstoffester dagegen giebt sie momentan und in typischer Weise.

Hätte Hantzsch alle diese Thatsachen gekannt oder beachtet, so würde er vermuthlich seine Abhandlung »Ueber die Constitution der Diazobenzolsäure« niemals geschrieben haben. Dieselbe zeigt aufs Deutlichste, wie schwierig es ist, Dinge richtig zu beurtheilen, welche man nicht aus eigener Anschauung kennt.

Die weitere Bemerkung von Hantzsch, welche in häufig veränderter Form des öfteren in seinen Abhandlungen wiederkehrt:

> »Die Chemie der Diazoverbindungen bietet eben mehr als ein Beispiel dafür, wie trügerisch die aus den Alkylirungen gezogenen Schlüsse auf die Constitution der ursprünglichen Verbindung sind, wie wenig man überhaupt mit gewissen structurchemischen Vorstellungen in das Wesen der chemischen Dynamik eindringen kann«

war mir gegenüber überflüssig, denn — wie ich schon in der vorangehenden Kritik erörterte — habe ich mich eines solchen Trugschlusses niemals schuldig gemacht, sondern im Gegentheil selbst auf die darin liegende Gefahr klar und ausdrücklich hingewiesen.

Damit bin ich am Schluss meiner Kritik, welcher lautet: Die von mir benutzte und experimentell bewiesene Formel der Diazobenzolsäure, $C_6H_5.NH.NO_2$, halte ich auch jetzt vollkommen aufrecht, denn Hantzsch hat auch nicht ein einziges gegen sie sprechendes Argument vorgebracht. Die von letzterem als »jedenfalls« richtig hingestellte Formel $C_6H_5.N\cdots N.OH$ (O) hat der meinigen gegenüber keinen einzigen Vorzug, wohl aber erhebliche Nachtheile. Mit gewissen Thatsachen steht sie geradezu im Widerspruch[1]).

Ich kann meine Kritik nicht schliessen, ohne dem Bedauern Ausdruck gegeben zu haben, dass Hantzsch die Formel der Diazobenzolsäure in so wenig gründlicher Weise discutirt hat. Wenn er die in mehrjähriger, mühevoller Arbeit gewonnenen Forschungsergebnisse eines Anderen verwirft, so sollte er doch wenigstens die Argumente desselben gebührend berücksichtigen — um so mehr, als er sich selbst niemals mit dem Gegenstand experimentell beschäftigt hat. *Er sollte sich ferner die Mühe geben, seine eigenen abweichenden* Ansichten, welche er den bisherigen substituirt, irgendwie zu

[1]) Vielleicht kommt die Formel $R.N\cdots N.OH$ (O) den neuerdings von Traube entdeckten interessanten »Isonitraminen« zu.

begründen. Von alle dem ist in der Hantzsch'schen Arbeit keine Rede. Die von ihm aufgestellten Behauptungen sind fast ausnahmslos unrichtig, werden aber gleichwohl mit einer so imponirenden Bestimmtheit vorgetragen, dass sie dem ungenügend Orientirten ohne Zweifel als unantastbare Thatsachen erscheinen.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

479. Richard Wolffenstein: Ueber Conium-Alkaloïde.

(Eingegangen am 15. August.)

Die polarimetrische Prüfung eines als »Coniin purissimum wasserhell« von E. Merck bezogenen Coniins ergab ein stärkeres Drehungsvermögen, als dieser Base nach den bisherigen Angaben zukommt. Während der höchste bisher beobachtete Drehungswinkel für Coniin im 1 dem-Rohr bei 20° C. + 13.2° beträgt [1]), bewirkte dieses Coniin, vom Sdp. 165—167° C., im 0.992 dem-Rohr bei 19° C. eine Ablenkung von + 16.4°. Hr. Geheimrath Landolt, der die Güte hatte, dieses selbe Coniin in seinem ausgezeichneten Polarisationsapparat zu untersuchen, konnte das hohe Drehungsvermögen der Base bestätigen. Er beobachtete bei 19° C. im 0.502 dem-Rohr einen Drehungswinkel von + 8.27°, der, auf das 0.992 dem-Rohr umgerechnet, + 16.34° betragen würde.

Bei der Analyse erwies sich die Base als reines Coniin.

Coniin, $C_8H_{17}N$.

Analyse: Ber. Procente: C 75.5, H 13.3.
Gef. » 75.4, » 13.3.

Da ferner auch die Salze dieses Coniins von denjenigen des gewöhnlichen Rechtsconiins keinen Unterschied zeigten, so nahm ich an, dass entweder hier ein besonders reines Rechtsconiin vorlag oder dass die höhere Drehung durch ein stereochemisch verschiedenes Coniin bedingt wurde.

Ueber diese Beobachtungen hat Hr. Geheimrath Landolt der Gesellschaft schon Mittheilung gemacht [2]).

Bei der weiteren Verarbeitung des Merck'schen Coniins und bei der Aufnahme der Versuche mit grösseren Mengen zeigte es sich aber, dass bei der fractionirten Destillation die höher siedenden Antheile auch ein höheres polarimetrisches Drehungsvermögen besassen. So hatten die Fractionen von:

[1]) Ladenburg, diese Berichte 27, 858. [2]) Diese Berichte 27, 1364

1. 165.5—167.0° C. im 0.992 dcm-Rohr einen Drehungswinkel von 14.49°.
2. 167.0—167.2° » » » » » » » 15.28°.
3. 167.2—169.0° » » » » » » » 16.32°.
4. 169.0—173.0° » » » » » » » 18.16°[1]).

Dieses Verhalten sprach gegen die Einheitlichkeit der Base und liess vielmehr vermuthen, dass das höhere Drehungsvermögen durch eine dem Rechtsconiin beigemengte höher siedende und zugleich höher drehende Base bedingt war. Da, unter dieser Voraussetzung, sich das Nebenalkaloïd in der höchst siedenden Fraction am stärksten angesammelt haben würde, so wurde diese analysirt, da hierbei eine Differenz in den Analysenzahlen am prägnantesten zum Ausdruck kommen musste.

Coniin, $C_8H_{17}N$.

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 13.38.
Gef. » » 75.87, » 13.36.

Diese Zahlen standen aber denjenigen für Coniin viel zu nahe, als dass daraus irgend welche Schlüsse über die Zusammensetzung der höher drehenden Verbindung gezogen werden konnten.

Da sich die Anwesenheit der fremden Base vor allem durch ihr optisches Verhalten kundgegeben hatte, so wählte ich zur Trennung dieser Base vom Rechtsconiin eine Methode, welche es ermöglichte, das Rechtsconiin nicht nur in chemischer, sondern auch zugleich in stereochemischer Reinheit abzuscheiden. Dazu schien die Hindurchführung des Basengemisches durch das Bitartrat am meisten Aussicht auf Erfolg zu bieten. Es wurden daher in berechneten Verhältnissen 135.5 g Merck'sches Coniin vom Sdp. 165—169° C. unter Kühlung zu einer Lösung von 160 g Weinsäure in 450 g Wasser gefügt. Die Auskrystallisation des so entstandenen Coniinbitartrats wurde durch einen Krystallsplitter derselben Zusammensetzung angeregt, wodurch in der verhältnissmässig verdünnten Lösung eine sehr reine Krystallausscheidung eintrat. Man erhielt so im Ganzen 246 g hellweisser Krystalle, die auf der Saugpumpe abfiltrirt wurden und mit wenig Aceton-Alkohol gewaschen. Diese Krystalle wurden auf die gewöhnliche Weise durch Alkali zerlegt, die Base abgeschieden, getrocknet und destillirt. Das so dargestellte reine Rechtsconiin war fast ganz geruchlos, es sott genau von 165.7—165.9° C. bei 759 mm und zeigte im 0.992 dcm-Rohr bei 19° C. einen Drehungswinkel von + 13.4°. Hieraus ergiebt sich bei Berücksichtigung des specifischen Gewichts, das bei 19° C. zu 0.8438 gefunden wurde, eine specifische Drehung von $[\alpha]_D^{19} = +15.7°$. Diese Zahl stimmt mit der von Ladenburg für das Rechtsconiin beobachteten specifischen Drehung von + 15.6° fast ganz genau überein.

[1]) Aus dem Destillationsrückstand liess sich eine geringe Menge Pseudoconhydrin isoliren.

Das Filtrat vom auskrystallisirten Coniinbitartrat stellt einen Syrup vor, aus welchem durch Kalilauge die Base freigemacht wurde, die dann getrocknet und fractionirt destillirt wurde. So gelangte man zu drei Fractionen im Gesammtgewicht von 23.7 g.

1. Fraction: Sdp. 165.2—167° C. Beobachteter Drehungswinkel + 18.18° im 0.992 dcm-Rohr.

Coniin, $C_8H_{17}N$.

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 13.38.
Gef. » » 75.76, » 13.28.

2. Fraction: Sdp. 167—168.5° C. Beobachteter Drehungswinkel + 22.70° im 0.992 dcm-Rohr.

3. Fraction: Sdp. 168.5—172° C. Beobachteter Drehungswinkel + 27.45° im 0.992 dcm-Rohr.

Coniin, $C_8H_{17}N$.

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 13.38.
Gef. » » 76.09, » 13.30.

Es liess sich also aus dem käuflichen Coniin durch Verwandlung in das Bitartrat eine Trennung erzielen, einerseits in reines Rechtsconiin, andererseits in ein Basengemisch, welches die ganze Menge des Nebenalkaloïds mit wenig Rechtsconiin noch vermengt enthielt. Aus den obigen Analysenzahlen ging aber hervor, dass das Nebenalkaloïd in procentualer Zusammensetzung dem Coniin sehr nahe stehen musste und auch sauerstofffrei sein. Da ferner die fragliche Base einen höheren Siedepunkt wie das Coniin hatte, so konnte dieses Verhalten nur dadurch bedingt sein, dass die Base entweder wasserstoffärmer oder kohlenstoffreicher wie Coniin war. Der erstere Fall war unwahrscheinlich, da dann wohl ein Coniceïn vorgelegen hätte, ein solches aber eher gar kein Drehungsvermögen besitzt, wie ein solch unverhältnissmässig hohes, welches der vorliegenden Base unzweifelhaft eigen war. Auch deuteten die analytisch gewonnenen Wasserstoffzahlen nicht auf eine wasserstoffärmere Verbindung hin. Es blieb also nur die zweite Annahme übrig, dass eine kohlenstoffreichere Base wie Coniin vorlag. Dies kam auch in den Analysen, wenigstens in geringer Weise, zum Ausdruck. Bei dem bekannten Streben der Alkaloïde, am Stickstoff alkylirte Verbindungen zu bilden, — wie z. B. das Cocaïn, Ecgonin, Tropin, Nicotin, — lag auch in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit vor, dass sich die Kohlenstoffkette am Stickstoff, an Stelle des Imidwasserstoffs, angelagert hatte und so zur Bildung einer tertiären Base aus dem Coniin Veranlassung gegeben. In dieser Voraussetzung wurde das hochdrehende Basengemenge in das salzsaure Salz verwandelt, mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali behandelt und so alles Coniin in Form der in Wasser unlöslichen Nitrosoverbindung abgeschieden. Die zurückbleibende wässrige Lösung wurde mit

Alkali übersättigt, die dadurch abgeschiedene Base getrocknet und destillirt. Sie sott constant bei 173—174° C. bei 757 mm Druck.

n-Methylconiin, $C_9H_{19}N = (C_8H_{16}N[CH_3])$.

Analyse: Ber. Procente: C 76.6, H 13.4, N 9.9.
Gef. » » 76.4, » 13.6, » 9.8.

Der Geruch der Base erinnert an Coniin, doch ist er mehr aminartig. Das specifische Gewicht im Sprengel'schen Apparat bei 24.3° C. aufgenommen, ergab 0.8318. Im 0.333 dcm-Rohr zeigte die Base einen Drehungswinkel von + 22.75°, woraus sich die specifische Drehung berechnet zu $[\alpha]_D^{24.3} = + 81.33°$.

Das *n*-Methylconiin ist schon nach der Ladenburg'schen Methylirungsmethode von Passon[1]) aus Coniin und methylschwefelsaurem Kalium dargestellt worden. Da aber hierbei nur eine geringe Ausbeute erhalten wurde, änderte ich, allerdings auch ohne Erfolg, die Versuchsverbindungen in sofern ab, als ich 13.5 g reines Coniin mit 75 g methylschwefelsaurem Kalium in 200 g Wasser gelöst, 70 Stunden lang im Einschlussrohr bei 100° erhitzte. Nach dieser Zeit war die Coniinschicht verschwunden und die Lösung reagirte neutral. Unverändertes Coniin wurde durch die Nitrosoverbindung entfernt und zeigte das so erhaltene reine *n*-Methylconiin den Sdp. 173—174°, genau wie das natürlich vorkommende. Das Polarisationsvermögen des synthetischen *n*-Methylconiins war bisher noch nicht bestimmt worden. Ich beobachtete den Ablenkungswinkel im 0.333 dcm-Rohr zu + 22.60°, erhielt also eine gute polarimetrische Uebereinstimmung zwischen dem natürlichen und synthetischen *n*-Methylconiin. Die Schmelzpunkte des salzsauren Salzes und des Golddoppelsalzes von der natürlichen wie von der synthetischen Base stimmten sowohl untereinander, wie mit den Passon'schen Angaben genau überein.

Aus diesen polarimetrisch gefundenen Werthen ergiebt sich, dass das von Merck bezogene Coniin aus etwa 95 pCt. reinem Rechtsconiin und aus 5 pCt. *n*-Methylconiin bestand.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit möchte ich auf einen kleinen Irrthum aufmerksam machen, der sich im Laufe der Zeit mit den Namen »Coniin« und »Methylconiin« in die chemische Litteratur eingeschlichen hat.

Seitdem nämlich Hofmann in seiner bekannten Arbeit über die Schierlingsalkaloïde[2]) das bei 166° siedende Coniin als $C_8H_{17}N$ erkannt hatte, übertrug man auch in der Folge diese Formel auf alle früher beschriebenen Schierlingsalkaloïde, die Coniin benannt waren, ohne die Analysen, die eventuell dagegen sprachen, oder die Verschiedenheiten in den Siedepunkten zu berücksichtigen. Es ist aber

[1]) Diese Berichte 24, 1678. [2]) Hofmann, diese Berichte 14, 705.

doch offenbar, dass z. B. das bei 187° C. siedende Coniin Geiger's [1]) nicht identisch sein kann mit dem Coniin Ortigosa's [2]), der dafür den Siedepunkt 212° C. fand, und dass beide wiederum verschieden sein müssen von der heute als Coniin bezeichneten Base, die bei 166° siedet.

Diesen Verhältnissen ist aber wohl noch nicht genügende Aufmerksamkeit geschenkt. So lesen wir in Beilstein's Handwörterbuch der Chemie Band III, 628: »Methylconiin, $C_9H_{19}N = C_8H_{16}(CH_3)N$.... Findet sich zuweilen im käuflichen Coniin (Kekulé, Planta, Ann. d. Chem. 89, 143)«. Vergleicht man aber damit die Originalarbeit von Kekulé und Planta, so sucht man vergebens nach diesen Formeln. Kekulé und Planta schreiben vielmehr in dieser grösseren, 1854 erschienenen Abhandlung, dass von den verschiedenen Basen, als deren Gemenge das käufliche Coniin anzusehen ist, einer die Formel $C_{16}H_{15}N$ zukommt. Sie fahren dann wörtlich fort: »Wir behalten für diese Base ($C_{16}H_{15}N$), bis weitere Versuche über ihre Constitution Aufschluss ertheilt haben, den Namen Coniin bei.«

Neben diesem »Coniin« fanden nun die Verfasser auch ein »Methylconiin«, $C_{18}H_{17}N$. Der betreffende Passus über dieses lautet wörtlich [3]): »Methylconiin, $C_{18}H_{17}N$. Wir bemerken hier nochmals, dass der Name Methylconiin nichts weiter bezeichnen soll, als dass die Verbindung C_2H_2 mehr enthält wie Coniin ($C_{16}H_{15}N$)«.

Kekulé und Planta hatten also offenbar kein Coniin in der heutigen Bedeutung des Wortes vor sich, sondern ein Conicein, respective ein Methylconicein. Es ist leicht möglich, dass man dieses auch wieder bei der Verarbeitung der höher siedenden Coniinantheile auffindet.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule Berlin.

480. Richard Wolffenstein: Ueber Coniin.

(Eingegangen am 15. August.)

Das Coniin ist uns Dank den Arbeiten Ladenburg's [4]) in vier stereochemisch verschiedenen Modificationen bekannt: als inactives Coniin, als Rechts-Coniin, als Links-Coniin und als Isoconiin. Die Existenz der ersten drei Formen erklärt sich in einfacher Weise durch das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffs, während das

[1]) Archiv für Pharmacie 35 und 36.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 42, 313. [3]) Ann. d. Chem. 89, 144.
[4]) Ann. d. Chem. 247, 86. Diese Berichte 26, 854. Diese Berichte 27, 859.

vierte Coniin, das »Isoconiin«, der Wirkung des asymmetrischen Stickstoffs seine Entstehung verdanken soll.

Das Isoconiin unterscheidet sich von den übrigen Coniinen einerseits in optischer Beziehung — es hat die specifische Drehung $[\alpha]_D = +8.19^0$ —; andererseits in chemischer dadurch, dass sein Platindoppelsalz in Aetheralkohol (2 Theile Aether, 1 Theil Alkohol) unlöslich ist, im Gegensatz zu der Leichtlöslichkeit der übrigen Coniinplatindoppelverbindungen.

Bei der Untersuchung eines Coniin pur., von Merck bezogen, erhielt ich aber daraus ein Platinsalz, welches in Alkoholäther ebenfalls unlöslich war, durch sein optisches Verhalten aber bewies, dass kein Isoconiin vorliegen konnte. Es wurde daher das Merck'sche Coniin nochmals durch fractionirte Destillation sorgfältig gereinigt. Die von 166—166.5° C. übergegangenen Antheile wurden besonders aufgefangen, dann in das saure weinsaure Salz verwandelt, dieses umkrystallisirt und daraus wieder die freie Base regenerirt, die nun bei 757 mm Druck von 165.6—165.8° C. sott.

Die so gereinigte Base ergab aber nun wiederum eine in Alkoholäther unlösliche Platindoppelverbindung und documentirte sich im Polarisationsapparat als Rechtsconiin. Ich prüfte nun mehrere früher von Merck bezogene Coniinpräparate, sowohl im Polarisationsapparat, wie auf das Verhalten ihrer Platindoppelverbindungen gegen Alkoholäther. Alle verhielten sich in derselben Weise, wie das erste.

In der Literatur ist das Platinsalz des Coniins zwar öfter erwähnt, aber nirgends genau beschrieben, nicht einmal sein Schmelzpunkt angegeben ist. Bei den älteren Autoren ist auch besonders darauf zu achten, dass dieselben die verschiedensten Coniumbasen mit den variabelsten Siedeskalen als »Coniin« ansprechen. So erwähnt Ortigosa[1]), dass das Platinsalz des Coniins in Alkohol und Aether unlöslich sei. Derselbe hat aber wohl kein reines Coniin $C_8H_{17}.N$ in Händen gehabt, wogegen sowohl der Siedepunkt — 212° C. —, als auch die Analyse der Base spricht. Blyth[2]) dagegen hat reines Coniin verarbeitet, das er aus einer von 160—170° siedenden Fraction gewann. Das daraus dargestellte Platinsalz war auch in Aetheralkohol unlöslich, da mit dieser Mischung das Platinsalz zur Reinigung ausgewaschen werden konnte. Ferner beschreibt Bauer[3]) das Platinsalz des synthetischen, wie des natürlichen Coniins übereinstimmend in folgender Weise: »Das Platindoppelsalz fällt als Oel aus. In heissem Alkohol löslich. Aus der alkoholischen Lösung fällt das Salz auf Aetherzusatz

[1]) Ann. d. Chem. 42, 314. [2]) Ann. d. Chem. 70, 73.

[3]) Dissertation 1892. Ueber »Reductionsversuche des α-Aethylpyridylketons, dessen Ueberführung in Pseudoconhydrin und Coniin«, S. 37. Siehe auch Engler und Bauer, diese Berichte 27, 1776.

als Oel aus, das nach einiger Zeit zu orangegelben Krystallwarzen erstarrt.«

Alle diese Angaben bestätigen die Schwerlöslichkeit des Coniin platindoppelsalzes in Aetheralkohol.

Zur Darstellung des Coniinplatindoppelsalzes verfuhr ich folgendermaassen. Analysenreines salzsaures Coniin (8.6 g) wurde in wenig Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Platinchlorid (14.6 g) in concentrirter wässriger Lösung versetzt, dann auf der Saugpumpe abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen. Der Niederschlag fällt im ersten Moment ölig aus, wandelt sich aber in kürzester Zeit in schöne orangegelbe Krystalle um. Diese schmelzen wasserhaltig bei ca. 78°, wasserfrei bei 175°.

Chlorhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HCl$.

Analyse: Ber. Procente: C 58.75, H 11.01.
Gef. » » 58.80, » 11.06.

Platindoppelsalz, $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$ (lufttrocken).

Analyse: Ber. Procente: H_2O 2.79.
Gef. » » 2.74.

Platindoppelsalz, $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$ (bei 95° C. getrocknet).

Analyse: Ber. Procente: C 28.9, H 5.4, N 29.3.
Gef. » » 29.1, » 5.6, » 29.5.

Der Schmelzpunkt des Platinsalzes ist äusserst charakteristisch für dasselbe. Das wasserhaltige Salz schmilzt nämlich bei ca. 78° C., wenn man es in einen auf die betreffende Temperatur erwärmten Schmelzpunktsapparat plötzlich bringt; hingegen schmilzt es erst bei 175°, wenn es in gewöhnlicher Weise langsam im Schmelzpunktsapparat erwärmt wird, da das Wasser sehr leicht weggeht. Das wasserfreie Salz zeigt bei den verschiedenen Erwärmungsarten natürlich keinen Unterschied im Schmelzpunkt. Dieses selbe Verhalten habe ich an allen zur Untersuchung gekommenen Platinsalzen der verschiedenen Coniine gleichmässig beobachtet.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Platinsalzes in Aetheralkohol wurde dasselbe möglichst vom Wasser befreit und dann gewaschen, bis das Filtrat ganz farblos ablief. So wurden 14 g Platinsalz mit 175 ccm Aetheralkohol behandelt, wobei 1.2 g Platinsalz = 8.6 pCt. gelöst wurden. Diese theilweise Lösung rührt aber nur davon her, dass das Platinsalz beim Uebergiessen mit Aetheralkohol verharzt, wobei auch die orange Farbe des Niederschlages plötzlich ins Ziegelrothe umschlägt. Die Verharzung tritt besonders leicht ein, wenn das Platinsalz in noch feuchtem Zustande mit Aetheralkohol gewaschen wird, oder in dem Augenblick, wenn man mit dem Waschen aufhört, da dann durch den verdunstenden Aether Wasser auf den Niederschlag condensirt wird. Das verharzte Platinsalz geht aber innerhalb kurzer Zeit wieder in den krystallisirten Zustand über und zeigt sich

dann auch das ins Filtrat gegangene Platinsalz gegen Aetheralkohol so vollständig unlöslich, wie die übrige Hauptmenge des Salzes.

Aus dem Platinsalze (14 g) wurde in gewöhnlicher Weise die freie Base wieder abgeschieden, um sicherzustellen, dass bei der Durchführung durch das Platinsalz die optischen Eigenschaften des Coniins sich in keiner Weise verändert hätten. Der Versuch bestätigte das in vollkommenster Weise.

Es geht also hieraus zweifellos hervor, dass das Platindoppelsalz des gewöhnlichen reinen Rechtsconiins in Aetheralkohol sehr schwer löslich ist[1]). Da aber die Trennung des Isoconiins von den übrigen Coniinen auf der Leichtlöslichkeit der letzteren in Aetheralkohol basirt war, erschien es nunmehr höchst wahrscheinlich, dass das »Isoconiin« auch Rechtsconiin enthielt. Das Platinsalz des Isoconiins soll in zwei dimorphen Formen auftreten, einer monoklinen, vom Schmp. 160° und einer rhombischen, vom Schmp. 175°. Da das Platinsalz des Rechtsconiins auch diesen letzteren Schmelzpunkt besitzt, so war hierdurch die Identität des gewöhnlichen Rechtsconiinplatinsalzes mit dem einen der beiden Isoconiinplatinsalze höchst wahrscheinlich gemacht. Nur eine kleine Differenz war noch vorhanden, da das Rechtsconiinplatinsalz ein Molekül Wasser enthielt, während beim Isoconiinplatinsalz ein Wassergehalt nicht beobachtet war. Es musste deswegen die krystallographische Untersuchung den Ausschlag über die Identität der beiden Platinsalze liefern.

Hr. Dr. W. Müller, Assistent am mineralogischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin, hatte die grosse Güte, sich dieser Mühe zu unterziehen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank abstatte. Er berichtet darüber:

»Die hellrothen Krystalle sind vielfach verzerrt, durch Messung und Verfolgung des Zonenverbandes liess sich jedoch ihre Zugehörigkeit zum rhombischen System sehr bald feststellen.

Sie sind identisch mit den von Dr. Milch gemessenen, von Prof. Dr. Ladenburg dargestellten Krystallen[2]).

*Verfasser würde ihnen jedoch nach der Ausbildung der ihm vor*liegenden Krystalle eine andere Stellung gegeben haben, als dies Dr. Milch gethan hat, da die von letzterem als Grundprisma angenommene Form an den vorliegenden Krystallen nicht beobachtet wurde, dagegen das von Milch als $\infty \breve{P} 2$ angenommene Prisma überall gross entwickelt ist.

[1]) Die scheinbar widersprechenden Angaben Ladenburg's erklären sich dadurch, dass er wasserhaltiges Platindoppelsalz mit gewöhnlichem (wasserhaltigen) Aetheralkohol behandelte, worin das Coniindoppelsalz verhältnissmässig leicht *löslich ist.* Privatmittheilung.

[2]) Diese Berichte 27, 859.

Wählt man dieses $\infty \dot{P} 2$ zum Grundprisma ∞P und dreht die Krystalle um 90°, so werden alle Formen Milch's $\infty \dot{P} 2$, $2 \breve{P} 2$, $2 \bar{P} \infty$ und $2 \breve{P} \infty$ zu ∞P, P, $\bar{P} \infty$ und $\bar{P} \infty$.

Unter Beibehaltung der Milch'schen Aufstellung sind folgende Formen vorhanden.

$a = \infty \bar{P} \infty$ (100)	$s = 2 \breve{P} 2$ (121)
$b = \infty \breve{P} \infty$ (010)	$v = \bar{P} \infty$ (101)
$n = \infty \breve{P} 2$ (120)	$w = 2 \bar{P} \infty$ (201)
	$n = 2 \breve{P} \infty$ (021)

Winkeltabelle	Müller gemessen	Müller berechnet	Milch
$n : n = \infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2$	108° 42′	—	108° 42′
$n : b = \infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} \infty$	35° 39′	—	35° 39′
$v : v = \bar{P} \infty : \bar{P} \infty$	57° 27.5′	—	57° 22.5′
$v : w = \bar{P} \infty : 2 \bar{P} \infty$	18° 56′	—	—
$w : w = 2 \bar{P} \infty : 2 \bar{P} \infty$	—	84° 43′	84° 41′.«

Daraus geht hervor, dass in dem Isoconiin Ladenburg's noch Rechtsconiin enthalten war. Wenn die Mengen desselben auch keine bedeutenden waren, da wie er angiebt, die bei 175° schmelzenden Formen die selteneren sind[1]), so darf man doch schliessen, dass chemisch reines Isoconiin ein noch geringeres Drehungsvermögen besitzt, als bisher beobachtet wurde.

In Anschluss an diese Arbeit habe ich das von mir dargestellte ganz reine Rechtsconiin dazu benutzt, um einige Salze dieser Base näher zu charakterisiren. Das Pikrin- und das Goldsalz, die bisher nur als Oele beschrieben sind, liessen sich aus diesem Coniin fest und krystallisirt erhalten.

Das Pikrinsalz fällt aus wässriger Lösung zuerst ölig aus und wird allmählich fest. In Alkohol und in Aether leicht löslich, löst es sich auch in heissem Wasser. Gelbe kleine Prismen vom Schmelzpunkt 75°.

Pikrinsalz, $C_8 H_{17} N . C_6 H_3 N_3 O_7$.

Analyse: Ber. Procente: C 47.1. H 5.6. N 15.7.
Gef. » » 47.3. » 5.8. » 15.5.

Das Goldsalz[2]), durch Einwirkung von wässriger Goldchloridlösung in berechneter Menge auf eine Lösung von salzsaurem Coniin

[1]) Diese Berichte 26, 855.

[2]) Hofmann hat das Goldsalz wohl schon im festen Zustande gekannt; s. diese Berichte 18, 114.

erhalten, bildet ein Oel, das in einigen Tagen von selbst erstarrt, oder augenblicklich fest wird, durch Einimpfen einer Spur des festen Salzes. Es ist lichtbeständig, in Wasser nicht allzu leicht löslich. Schmp. 77°.

Goldsalz, $C_8H_{17}NHClAuCl_3$. Im Luftpumpenexsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: C 20.6, H 3.8, Au 42.06.
Gef. » » 20.7, » 3.9, 42.2.

Die HH. Dr. W. Müller und J. Friedländer hatten die grosse Freundlichkeit, die krystallographische Untersuchung des Goldsalzes vorzunehmen und theilen darüber Folgendes mit, wofür ich ihnen bestens danke.

»Die lebhaft goldgelben Krystalle erscheinen in quadratischen bis rectangulären Tafeln mit randlichen Zuschärfungen.

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.3822 : 1 : 1.2221$.

Beobachtete Formen:

$b = \infty\breve{P}\infty$ (010)	$r = \breve{P}\infty$ (011)
$m = \infty P$ (110)	$s = {}^1/_3\breve{P}\infty$ (013)

Winkeltabelle.

	berechnet	gemessen
$m : m = \infty P : \infty P$	—	41° 50′ (138° 10′)
$m : b = \infty P : \infty\breve{P}\infty$	69° 5′ (110° 55′)	69° 10′ (110° 50′)
$r : b = \breve{P}\infty : \breve{P}\infty$	—	101° 25′ (78° 35′)
$r : b = \breve{P}\infty : \infty\breve{P}\infty$	39° 17′ 30″ (140° 42′ 30″)	39° 15′ (140° 45′)
$r : s = \breve{P}\infty : {}^1/_3\breve{P}\infty$	28° 10′ (151° 50′)	28° 10′ (151° 50′)
$s : s = {}^1/_3\breve{P}\infty : {}^1/_3\breve{P}\infty$	45° 10′ (134° 50′)	45° 18′ (134° 50′)

Wiewohl die Krystalle recht gut ausgebildet sind, sind ihre Flächen doch nicht in dem Maasse spiegelnd, dass obige Werthe als absolut genaue angesehen werden dürften, immerhin können sie jedoch noch als befriedigend gelten. — Die optische Orientirung bestätigt den rhombischen Charakter der Krystalle.«

Der Schmelzpunkt des salzsauren Coniins liegt bei 220° C., angegeben 217.5—218.5°.

Das jodwasserstoffsaure Coniin schmilzt bei 165°. Die daraus dargestellte Jodcadmiumverbindung $(C_8H_{17}N \cdot HJ)_2CdJ_2$ bei 118° C.; angegeben 117—118° C.

Das bromwasserstoffsaure Coniin zeigt den Schmp. 211° C.; angegeben 207° C.

Das saure weinsaure Coniin schmilzt bei 54° C.; angegeben 56° C.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule Berlin.

481. H. Gradenwitz: Zur Kenntniss der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor etwa anderthalb Jahren habe ich mich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann mit der näheren Erforschung der β-Oxynaphtoësäure vom Schmp. 216° beschäftigt. Seitdem sind über diese Säure mehrere Veröffentlichungen von anderer Seite theils erfolgt [1]), theils in Aussicht gestellt [2]), so dass ich mich darauf beschränken kann, hier ganz kurz einige der auch in meiner Inaugural-Dissertation [3]) niedergelegten Ergebnisse mitzutheilen.

Was zuerst die Constitution der β-Oxynaphtoësäure vom Schmp. 216° anbetrifft, so ist dieselbe bereits durch die Arbeiten von Schmid [1]), Schöpff [1]) und Kostanecki [1]) als $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}C_4H_4$ bestimmt worden.

Von den einzigen dagegen sprechenden Thatsachen, welche Hosaeus $C_6H_4\begin{cases}COOH\ (5\text{ oder }8)\\OH\end{cases}C_4H_4$ zur Vertheidigung seiner Constitution angiebt, wurde die Oxydation zu Hemimellithsäure durch Schmid und Schöpff widerlegt. Um auch die andere, die Reduction zu α-Naphtoësäure, zu widerlegen, habe ich nach der Vorschrift von Hosaeus die Hydroxylgruppe vermittelst Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzt und dann mit Natriumamalgam reducirt. Hierbei bildet sich allerdings, wie Hosaeus angiebt, eine bei etwa 160° schmelzende Säure; dieselbe ist aber nicht α-Naphtoësäure, sondern, wie auch bei der leichten

[1]) Schöpff, diese Berichte 25b, 2741; 26a, 1121. Hosaeus, diese Berichte 26a, 665. Schmid, diese Berichte 26a, 1114. Hirsch, diese Berichte 26a, 1176. v. Kostanecki, diese Berichte 26c, 2897.

[2]) Robertson, Journ. f. prakt. Chem. 1893, 23.

[3]) Inaug.-Dissert. Rostock 1893 (Berlin bei Gustav Schade).

Reducirbarkeit der Naphtoësäuren durch Natriumamalgam [1]) nicht anders zu erwarten war, eine hydrirte β-Naphtoësäure. Dass α-Naphtoësäure nicht vorlag, ergab sich unzweideutig daraus, dass die entstandene Säure, in Chloroform gelöst, chloroformische Bromlösung sofort entfärbte, während die α-Naphtoësäure in einem Parallelversuch durch einen Tropfen der Bromlösung intensiv gefärbt wurde. Die Analyse sprach für ein Gemisch von Dihydro- und Tetrahydronaphtoësäure.

Analyse:	Ber. für	$C_{10}H_7(H_2)CO_2H$.	Procente:	C 75.86, H 5.75.
	»	$C_{10}H_7(H_4)CO_2H$.	»	» 75.00, » 6.82.
	»	$C_{10}H_7CO_2H$.	»	» 76.74. » 4.65.
		Gef.	»	» 75.04, » 6.12.

Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass auch die bei 160° schmelzende Säure, welche Hosaeus erhalten hat und die er nur in Bezug auf den Schmelzpunkt untersuchte, die ebenfalls bei 160° schmelzende Dihydro-β-naphtoësäure war.

Von Derivaten der β-Oxynaphtoësäure vom Schmp. 216° wurden dargestellt die

Monobromoxynaphtoësäure durch Bromiren der in der zehnfachen Menge Eisessig aufgeschwemmten Säure vermittelst mit Eisessig verdünnten Broms in ganz geringem Ueberschuss in der Kälte. Die ganze Masse erstarrt breiig und ist gut durchzuarbeiten. Lange, gelbe Nadeln aus Alkohol und Eisessig. Ausbeute 92 pCt. Schmp. 233—235° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer löslich in kaltem Eisessig und in heissem Wasser. Gelbes, schwer lösliches Silber-, Blei- und Baryumsalz.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5Br(OH)(COOH)$.
Procente: Br 29.96.
Gef. » » 29.81.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Sodalösung ergab bromfreie Phtalsäure, die Constitution der Säure ist demnach: α-Brom-β-oxy-β'-carbonsäure, alle Substituenten in demselben Benzolkern.

Monochloroxynaphtoësäure wird erhalten durch Einleiten von Chlor in eine gesättigte Lösung von Oxynaphtoësäure in Eisessig in der Kälte, bis Chlor unabsorbirt entweicht. Man lässt dann nach unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen und saugt ab. Ausbeute 85 pCt. Schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 231—233° unter Zersetzung. Löslichkeit und Salze wie bei der Bromverbindung.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5Cl(OH)(COOH)$.
Procente: Cl 15.95.
Gef. » » 15.63.

Die ebenfalls von mir dargestellten Nitro- und Amidoverbindungen der β-Oxynaphtoësäure hat sich Hr. Robertson zur Untersuchung

[1]) Baeyer, Ann. d. Chem. 266, 169.

vorbehalten, ich will daher hier nur kurz die von Hrn. Robertson nicht dargestellten Ester anführen.

Der Nitrooxynaphtoësäuremethylester entsteht durch Nitriren des Oxynaphtoësäuremethylesters (durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der β-Oxynaphtoësäure dargestellt) in Eisessiglösung mit der berechneten Menge mit etwas Eisessig verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.38. Die Reactionsmasse erstarrt breiig, wird abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Ausbeute 85—90 pCt. Schöne gelbe Nadeln aus Eisessig und Methylalkohol. Fast unlöslich in Wasser und kalter Sodalösung. Schmp. 189°. Am schönsten krystallisirt der Ester aus wenig Essigsäureanhydrid in glänzenden gelben Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5NO_2(OH)CO_2CH_3$.

	Procente:	C 58.30,	H 3.64, N 5.67.
Gef.	»	57.95,	» 4.00, » 6.17.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ergiebt Phtalsäure.

Die Reduction mit Zinn und Salzsäure (vom spec. Gew. 1.19) in methylalkoholischer Lösung durch drei- bis vierstündiges Kochen am Rückflusskühler, Filtriren, Entzinnen durch Schwefelwasserstoff und Zersetzen durch Natriumacetat ergab den

Amidooxynaphtoësäuremethylester. Schöne gelbe Nadeln aus Methylalkohol, löslich in Säuren und Basen, sowie in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Soda- und Natriumacetatlösung. Schmp. 106°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5NH_2(OH)CO_2CH_3$.

	Procente:	C 66.36,	H 5.07, N 6.45.
Gef.	»	» 66.38,	» 5.42, » 6.52.

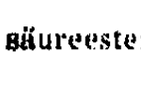
Die Oxydation des Amidoesters mit kalt gesättigter Kaliumbichromatlösung in kalter schwefelsaurer Lösung ergab einen

β-Naphtochinoncarbonsäuremethylester, der sich in orangerothen, glänzenden Flittern absetzt, welche ganz an das β-Naphtochinon erinnern. Sie zersetzen sich bei langsamem Erhitzen schon unter 100°, bei schnellerem dagegen bei etwa 120°, ohne zu schmelzen. Sie sind bis auf einen kleinen Gehalt an Cr_2O_3 ganz rein. Unter Berücksichtigung dieses Chromoxydgehaltes, welcher 1.06 pCt. betrug, ergab die Analyse Zahlen, welche für die Formel $C_{10}H_5:(O)_2 . CO_2CH_3$ stimmen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5:(O)_2 . CO_2CH_3$.

	Procente:	C 66.67,	H 3.70.
Gef.	»	» 66.20,	» 3.96.

Es ist dies der Ester der ersten bekannten Chinoncarbonsäure der Naphtalinreihe.

Durch diese Oxydation ist auch die Stelle der Amido- und Nitrogruppe im Naphtalinkerne eindeutig bestimmt. Der Chinoncarbonsäureester hat die Formel  , die Amidogruppe und die Nitrogruppe standen also in Orthostellung zur Hydroxylgruppe.

Durch Erhitzen des Amidooxynaphtoësäureesters mit verdünnter Schwefelsäure entsteht, analog, wie es Robertson bei der freien Säure fand, der Ester der β-Naphtohydrochinoncarbonsäure, . Ganz helle, gelbliche Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 99°. Ausbeute fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(OH)_2CO_2CH_3$.

Procente: C 66.06, H 4.59.

Gef. » » 65.33, » 4.70.

Acetyloxynaphtoësäure entsteht aus der Oxynaphtoësäure durch halbstündiges Erhitzen zum sanften Sieden mit Essigsäureanhydrid im Oelbade am Rückflusskühler, Eingiessen der erkalteten Lösung in Wasser und Zersetzen des Essigsäureanhydrids durch Erhitzen. Beim Erkalten krystallisirt die Säure in farblosen Nadeln heraus. Schmp. 176—177°. Ausbeute 90 pCt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(OCOCH_3)COOH$.

Procente: C 67.83, H 4.35.

Gef. » » 67.89, » 4.53.

Analog wurde der Acetyloxynaphtoësäuremethylester durch Acetyliren des Methylesters der Oxynaphtoësäure erhalten. Er bildet prachtvoll seideglänzende Nadeln vom Schmp. 101°.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

482. R. Heuck: Ueber Furalcyanacrylsäure und deren Derivate.

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich einer Darstellung des Furalmalonsäurediäthylesters erhielt ich als Nebenproduct eine nicht unbeträchtliche Menge eines Körpers, der beim Ausschütteln des Furalmalonsäureesters mit Aether als in letzterem und in Wasser schwerlösliche Krystallmasse zurückblieb und sich in seinen Eigenschaften wesentlich vom Furalmalonsäureester unterschied, namentlich eine sehr schöne charakteristische

Blaufärbung mit verdünntem alkoholischen Kali zeigte. Bei einer erneuten Darstellung mit anderem Malonsäureester, der ebenso wie der erstangewandte aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum bezogen war, konnte ich diesen Körper nicht wiedergewinnen, wodurch die Vermuthung entstand, dass er einer nicht immer vorhandenen Beimischung des Malonsäureäthers seine Entstehung verdanke. Als ich die neue Substanz stickstoffhaltig fand und hierauf das Gleiche an dem erstbenutzten Malonsäureester constatirte, durfte ich schliessen, dass die neue Verbindung vielleicht aus Cyanessigester entstanden sei, der infolge ungenügender Verseifung in dem angewandten Malonsäureester enthalten war. Hierauf deuteten auch die Zahlen der inzwischen analysirten Verbindung, welche zur Formel $C_{10}H_9O_3N$ führen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_3$.

Procente: C 62.83, H 4.71, N 7.33.

Gef. » » 62.62, » 5.02, » 7.68.

Danach konnte die Verbindung der bis dahin noch unbekannte Furalcyanacrylsäureester $C_4H_3O.CH=C<\begin{matrix}CN\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$ sein, der aus Furfurol und Cyanessigester gemäss der Gleichung:

$$C_4H_3O.CHO + CH_2<\begin{matrix}CN\\CO_2R\end{matrix} = H_2O + C_4H_3O.CH:C<\begin{matrix}CN\\CO_2R\end{matrix}$$

in derselben Weise entstanden wäre, wie der von Carrick[1]) und Fiquet[2]) dargestellte Benzalcyanessigester.

In der That konnte ich diese Constitution meiner Verbindung leicht beweisen, indem ich sie aus Cyanessigester, Furfurol und Essigsäureanhydrid darstellte. Bei 7stündigem Erhitzen dieser Ingredienzien auf 180° erhielt ich die Verbindung in der Ausbeute von 60 pCt. der Theorie. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen Nadeln, die bei 94° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 295—300° sieden. Mit kleinen Mengen alkoholischem Kali kalt übergossen, giebt sie eine intensive, prächtige Blaufärbung, die aber sehr unbeständig ist und bald durch Violet in Roth und Braun übergeht.

Eine fast quantitative Ausbeute erhielt ich durch Condensation von Furfurol und Cyanessigester mittels geringer Mengen von Natrium, in wenig Alkohol gelöst; die Reaction, deren Rohproduct eine gelbbraune Krystallmasse ist, ist in 2—3 Minuten beendet. Das Rohproduct ist sehr leicht zu reinigen.

Inzwischen hat C. Bechert[3]) diesen Ester auf gleiche Weise erhalten und beschrieben. Die zugehörige Säure gewann ich jedoch auf anderem Wege und mit einer viel besseren Ausbeute als Bechert.

Da alkoholisches Kali eine weitgehende Zersetzung des Esters bewirkte, verseifte ich denselben in der Weise, dass ich ihn in mög-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1892, 45, 500. [2]) Ann. Chim. Phys. [6] 29, 433.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 1894, 50, No. 13 u. 14, S. 16.

lichst wenig Alkohol in der Wärme löste, die Lösung mit viel Wasser versetzte und den entstandenen Brei mit 2 Mol. KOH bis zur Lösung des Esters unter Umschütteln erwärmte; nach dem Erkalten wurde aus der klaren gelbbraunen Lösung die Säure mit Salzsäure als grünlicher Niederschlag gefällt.

10 g Ester ergaben so 7.5 g Furalcyanacrylsäure. Aus verdünntem Alkohol in glänzenden gelben Nadeln krystallisirt, zeigte sie den Schmp. 218°.

Auch durch halbstündiges Erhitzen gleicher Moleküle Furfurol und Cyanessigsäure auf 160° erhielt ich die Säure, wenn auch mit weniger guter Ausbeute.

Analyse: Ber. für $C_8H_5NO_3$.

Procente:	C 58.80,	H 3.07,	N 8.60.
Gef.	» 58.69,	» 3.39,	» 9.08

Auf 220° erhitzt spaltet die Säure Kohlensäure ab. Bei der trockenen Destillation ging eine geringe Menge eines gelben Oels über, dessen Geruch deutlich an Styrol erinnerte und vielleicht das Furalcyanäthylen ist.

Als die Säure mit ihrem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid 20 Min. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten kurze Zeit mit kaltem Wasser kräftig durchgeschüttelt wurde, fiel ein grünlicher Niederschlag aus, der in Benzol und Chloroform leicht löslich, aus letzterem mit Ligroïn umkrystallisirt, in weissen Nadeln erhalten wurde. Der Körper schmilzt bei 87° und besitzt die Zusammensetzung einer Acetylverbindung des vorigen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7NO_4$.

Procente:	C 58.53,	H 3.41,	N 6.83.
Gef.	» 58.89,	» 3.65,	» 7.03.

Ob der Substanz die Constitution I oder wahrscheinlicher II

I. $C_4H_3O.CH=C<\begin{matrix}CN\\CO\end{matrix}$
$\qquad\qquad CH_3.COO$

II. $C_4H_3O.CH=C\begin{matrix}C:N.CO.CH_3\\O\\CO\end{matrix}$

zuzuschreiben ist, ist bisher noch nicht festgestellt. Beim Erhitzen zeigt sie eine interessante Eigenschaft. Nachdem sie bei 87° geschmolzen ist, wird sie bei 90—95° wieder vollständig fest, um dann erst bei 160° wieder zu schmelzen; die neue, nur schwer lösliche Substanz lässt sich aus siedendem Toluol leicht umkrystallisiren. Das Verhalten beim Schmelzen erinnert sehr an die Umlagerungen, welche gewisse *o*-Cyancarbonsäuren (*o*-Cyanbenzoësäure, Opianoximsäureanhydrid) beim Schmelzen erleiden, und soll daher demnächst eingehender untersucht werden.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

483. Ernst Täuber: Ueber die einseitige Diazotirung des Benzidins.

(Eingegangen am 9. August.)

Diejenigen aromatischen Diamine, in welchen die Amidogruppen nicht Ortho- oder Metastellung zu einander einnehmen, lassen sich im Allgemeinen durch salpetrige Säure leicht in Tetrazoverbindungen überführen. Dabei findet aber nicht eine schrittweise Umwandlung der beiden Amidogruppen in Diazogruppen statt, d. h. es wird nicht bei Anwendung nur eines Moleküls salpetriger Säure auf ein Molekül Diamin zunächst nur eine Amidogruppe der Base in die Diazogruppe verwandelt, sondern es wird vielmehr nahezu die Hälfte des Diamins in Tetrazoverbindung übergeführt, während die andere Hälfte grösstentheils unverändert bleibt.

Dieses Verhalten gegen salpetrige Säure zeigt auch das Benzidin. Auch hier entsteht bei der Diazotirung mit einem Molekül salpetriger Säure hauptsächlich Tetrazodiphenyl, während eine entsprechende Menge des Benzidins unverändert bleibt; nur einige Procente der angewandten Base werden in Amidodiazodiphenyl umgewandelt.

Bei der grossen Bedeutung, welche das Benzidin in der Farbentechnik erlangt hat, ist es leicht erklärlich, dass man Versuche zur einseitigen Diazotirung dieser Azocomponente angestellt hat. In den D. R.-P. No. 51576 und 52661 liegen die Ergebnisse solcher Versuche vor.

Die Verfahren dieser beiden Patente bestehen im Wesentlichen darin, dass salzsaures Benzidin bei Abwesenheit freier Salzsäure in Wasser mit der 1 Molekül entsprechenden Menge Natriumnitrit behandelt, und dass eine dabei entstehende, als brauner Niederschlag ausgeschiedene Diazoamidoverbindung mit Salzsäure digerirt wird, bis Lösung eingetreten ist.

Da die hier angedeutete Methode nicht in die wissenschaftliche Literatur übergegangen ist, so brauche ich auf eine Kritik derselben und auf die Deutung des Vorganges, die in dem D. R.-P. 51576 gegeben wird, nicht einzugehen und will nur erwähnen, dass die Entstehung von Amidodiazodiphenyl auf diesem Wege allerdings zweifellos ist.

Ich habe schon vor einer Reihe von Jahren eine rationelle Methode zur einseitigen Diazotirung des Benzidins aufgefunden, die, wie ich glaube, einiges Interesse besitzt, und beschreibe dieselbe heute, nachdem ich sie wiederholt mit gutem Erfolge angewandt habe.

Meine Methode besteht in der Einwirkung eines *p*-Tetrazodiphenylsalzes auf die äquimoleculare Menge eines Benzidinsalzes in wässriger Lösung. Hierbei vollzieht sich zwischen einer Amidogruppe und einer Diazogruppe ein Platzwechsel, der bei einer Temperatur von 10—20°

etwa 2 bis 3 Tage in Anspruch nimmt. Nebenher findet allerdings stets eine geringe Zersetzung statt, so dass man nur zu einer Ausbeute von schätzungsweise 80—90 pCt der theoretischen gelangt.

Die Methode dürfte der Verallgemeinerung fähig und überall dort anwendbar sein, wo die in Betracht kommenden Diazoverbindungen nicht allzu zersetzlich sind; denn die Reaction beansprucht eben ziemlich viel Zeit, so dass weniger beständige Diazoverbindungen Zersetzung erleiden, bevor die Wanderung der einen Diazogruppe sich vollzogen hat.

Das Amidodiazodiphenyl besitzt als Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe kein Interesse. Die primären Azofarbstoffe, welche man daraus erhalten kann, sind werthlos, hauptsächlich wegen ihrer geringen Löslichkeit; die secundären, die man durch weitere Diazotirung der primären und Combination der dabei resultirenden Diazoverbindungen mit verschiedenen Azocomponenten gewinnen kann, sind einfacher und billiger aus Benzidin direct darstellbar. Auch das durch Zersetzung des Amidodiazodiphenyls beim Kochen mit verdünnten Säuren erhältliche *p*-Oxy-*p*-Amidodiphenyl liefert nur geringwerthige Farbstoffe.

Ich beschreibe zunächst die Darstellung des Amidodiazodiphenylchlorids, sowie das *p*-Oxy-*p*-Amidodiphenyl nebst zwei Derivaten.

Die weitere Bearbeitung des *p*-Oxy-*p*-Amidodiphenyls ist im Gange.

Darstellung von Amidodiazodiphenylchlorid.

NH_2 . – . N : NCl

Man löst 250 g Benzidin in 3.5 L Wasser und 470 g 22procentiger Salzsäure in der Wärme, lässt die Lösung unter Umrühren erkalten, und fügt, ebenfalls unter kräftigem Rühren, weitere 470 g Salzsäure hinzu. Hierbei wird das salzsaure Benzidin grösstentheils in fein krystallinischem Zustande ausgeschieden. Man kühlt nun die ganze Mischung durch hineingeworfene Eisstücke gut ab, und diazotirt das Benzidin, indem man unter beständigem Rühren eine Lösung von 200 g Natriumnitrit (94procentig) in 1 L Wasser langsam zufliessen lässt.

Die so gewonnene Lösung von Tetrazodiphenylchlorid vereinigt man mit einer Lösung von 250 g Benzidin in 3.5 L Wasser und 500 g 22procentiger Salzsäure. Diese Lösung von salzsaurem Benzidin darf nur soweit (auf etwa 30°) abgekühlt sein, dass noch keine Ausscheidung des Salzes erfolgt.

Die vereinigten Lösungen lässt man bei einer Temperatur von 10—20° unter zeitweiligem Umrühren 2—3 Tage stehen.

Nimmt man von Zeit zu Zeit Proben, die man mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so beobachtet man, dass die Menge des aus-

gefällten Benzidinsulfats von Stunde zu Stunde abnimmt; schon nach 24 Stunden beträgt sie weniger als 30 pCt. der ursprünglichen.

Die Flüssigkeit färbt sich allmählich immer dunkler; es bildet sich etwas Schaum auf der Oberfläche, und geringe Mengen von Zersetzungsproducten scheiden sich als dunkle, amorphe Masse aus.

Es empfiehlt sich, die Lösung nach 2 bis höchstens 3 Tagen zu verarbeiten, um eine weitergehende Zersetzung zu verhüten.

Die filtrirte braune Lösung enthält jetzt fast ausschliesslich das Amidodiazodiphenylchlorid; Schwefelsäure fällt kein Benzidin mehr aus, und beim Kochen der Lösung wird hauptsächlich *p*-Oxy-*p*-Amidodiphenyl erhalten.

Hat die Flüssigkeit zu lange gestanden, so giebt sie wieder mit Schwefelsäure eine Fällung, die dann aber nicht Benzidinsulfat, sondern das Sulfat des durch Zersetzung entstandenen, *p*-Oxy-*p*-Amidodiphenyls darstellt.

Eine directe quantitative Bestimmung des vorhandenen Amidodiazochlorids ist bisher nicht versucht worden und dürfte wohl überhaupt nur schwer ausführbar sein. Die Menge des durch Kochen der sauren Lösung erhaltenen Oxyamidodiphenyls kann ja nicht als ein Maassstab für die Diazoverbindung gelten, da der Ersatz der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe fast niemals glatt verläuft. In dem vorliegenden Falle zeigt die Bildung brauner, alkaliunlöslicher Körper, dass auch hier Nebenreactionen stattfinden.

Bei der Darstellung des *p*-Amidodiphenyldiazochlorids kann man natürlich auch so verfahren, dass man das Natriumnitrit direct auf die ganze Menge Benzidinsalz einwirken lässt. Man hat in diesem Falle sogar den kleinen Vortheil, dass von vornherein bereits eine gewisse, wenn auch sehr geringe Quantität des einseitig diazotirten Benzidins gebildet wird. In welcher Weise dann die Operation abzuändern ist, braucht nicht erst beschrieben zu werden.

Die Gesammtmengen von Benzidin, Salzsäure, Wasser und Natriumnitrit bleiben die oben angeführten.

p-Oxy-*p*-Amidodiphenyl.

Zur Umwandlung des Amidodiazodiphenylchlorids in *p*-Oxy-*p*-Amidodiphenyl verfährt man am besten in der Weise, dass man in einer geräumigen Schale 1—2 L Wasser zum Kochen bringt und in das kochende Wasser die Diazolösung so langsam einträgt, dass die Flüssigkeit beständig im Sieden verbleibt. Dadurch wird ein starkes Schäumen vermieden. Man lässt, nachdem die Zersetzung beendet ist, noch bis auf ungefähr $^1/_3$ des Volumens der Diazolösung einkochen und dann erkalten.

Das rohe salzsaure Oxyamidodiphenyl, das schon in der Siedehitze grösstentheils ausgeschieden war, wird beim Erkalten fast vollständig als ein graues Pulver abgesetzt. Man colirt dasselbe, wäscht es mit kaltem Wasser aus und bringt es dann, in heissem Wasser suspendirt, mit einem kleinen Ueberschuss von Kalilauge möglichst in Lösung.

Die Lösung filtrirt man und übersättigt das siedend heisse Filtrat mit Salzsäure. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man das abfiltrirte salzsaure Salz aus siedendem Wasser um. Hierzu ist die 50—60fache Menge Wasser erforderlich, da bei Anwendung von weniger Wasser das Salz sich auf dem Filter gelatinös ausscheidet.

Die filtrirte Lösung wird zum Sieden erhitzt und heiss mit Salzsäure versetzt. Nur so wird das Salz in einer filtrirbaren, krystallinischen Form erhalten.

Zur Darstellung der Base wird das Salz mit sehr verdünnter Sodalösung gekocht.

Um das Oxyamidodiphenyl ganz rein zu erhalten, krystallisirt man es erst aus Anilin, dann aus wässrigem Alkohol um. Es krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmp. 273°, die in Wasser und Aether nahezu unlöslich, in Benzol und Toluol schwer, in Alkohol und siedendem Anilin ziemlich leicht löslich sind.

Das salzsaure Salz ist schwer löslich, das schwefelsaure nahezu unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO$.

Procente: C 77.84, H 5.95.

Gef. » » 77.59, » 6.22.

p-Oxy-*p*-Acetamidodiphenyl.

Durch 5stündiges Kochen des Oxyamidodiphenyls mit der 5fachen Menge Eisessig, am besten unter Zufügung der 1 Mol. entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid wird die Acetylverbindung erhalten. Dieselbe scheidet sich aus dem erkalteten Eisessig in grauen, körnigen Kryställchen aus.

Zur Reindarstellung krystallisirt man sie nochmals aus Eisessig, dann aus wässrigem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle um. Sie wird in Blättchen bis Prismen erhalten, die zu Büscheln verwachsen sind. Schmp. 225°.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und in Benzol, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in siedendem Eisessig. Ihrer chemischen Natur entsprechend löst sie sich ferner leicht in ätzenden Alkalien.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$

Procente: C 74.01, H 5.73.

Gef. » » 74.00, » 5.88.

p-Aethoxy-*p*-Acetamidodiphenyl.

Die Aethylirung der obigen Acetylverbindung gelingt äusserst leicht, wenn man diese in der 6fachen Menge 70procentigen Alkohols

unter Zuhülfenahme eines Moleküls Kalihydrat löst und 1 Mol. Aethylbromid oder Aethyljodid zufügt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Reaction, erfordert dann allerdings lange Zeit. So war für die Aethylirung von 40 g Acetverbindung eine ganze Woche nothwendig.

Dennoch empfiehlt es sich gerade bei niedriger Temperatur im geschlossenen Gefäss zu arbeiten, weil dabei die Ausbeute vollkommen quantitativ ist.

Durch Erwärmen wird die Reaction sehr beschleunigt; 2stündiges Kochen am Rückflusskühler genügt beim Arbeiten mit 40 g Acetverbindung, um die Aethylirung zu Ende zu führen. Auch hier ist die Ausbeute an Aethyläther durchaus gut.

Das in silbergrauen Blättchen ausgeschiedene Rohproduct wird zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol (25fache Menge) unter Zufügung von Thierkohle umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzp. 210°; sie ist in Wasser äusserst schwer, in Alkohol schwer, in siedendem Eisessig ziemlich leicht löslich.

Bemerkenswerth ist, dass die Acetylgruppe weder beim Kochen der Verbindung mit Säuren noch mit Alkali, selbst wenn man zur Erhöhung der Löslichkeit Alkohol hinzufügt, abgespalten wird.

Die Verseifung gelingt vielmehr erst beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120—130°, und auch dabei nur vollständig, wenn man etwas Alkohol zugefügt hat.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2$.

Procente: C 75.29, H 6.67.

Gef. » » 75.21, » 6.82.

Die Verbindung steht ihrer Constitution nach in nahen Beziehungen zum Phenacetin, wie ein Vergleich der Formeln beider Verbindungen erkennen lässt:

Phenacetin: $OC_2H_5 . C_6H_4 . NHCOCH_3$.

p-Aethoxy-*p*-Acetamidodiphenyl: $OC_2H_5 . C_6H_4 . C_6H_4 . NHCOCH_3$.

Im Einklange mit dieser Aehnlichkeit in der Constitution steht die Aehnlichkeit in der physiologischen Wirkung der beiden Körper.

Das *p*-Aethoxy-*p*-Acetamidodiphenyl zeigt nämlich, wie Herr Dr. Heinz in Jena festgestellt hat, ganz ähnliche Wirkungen auf den Organismus wie das Phenacetin.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

484. A. Bistrzycki und G. J. Oehlert: Ueber Condensationsproducte von *o*-Aldehydsäuren mit Phenolen[1]).

[I. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juni 1893 von Hrn. Bistrzycki.)

Seitdem Baeyer im Jahre 1872 die ersten Condensationen von Aldehyden mit Phenolen ausgeführt hat, sind zahlreiche Aldehydderivate der gleichen Reaction unterworfen worden. Aldehydsäuren sind in dieser Richtung bisher jedoch kaum untersucht worden. Nur eine *o*-Aldehydsäure, die Opiansäure, $C_6H_2(O\overset{1.2}{C}H_3)_2\overset{3}{C}O_2H\,.\,\overset{4}{C}HO$, haben Liebermann und Seidler[2]) bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure mit Phenol condensirt und dabei einen Körper erhalten, den sie Opianrin nennen und als Oxydationsproduct eines in erster Phase entstehenden Leukopianrins:

$$(CH_3O)_2C_6H_2{<}\begin{matrix}CO_2H\\CHO\end{matrix} + 2\,C_6H_5OH = H_2O +$$

$$(CH_3O)_2C_6H_2{<}\begin{matrix}CO_2H\\CH(C_6H_4OH)_2\end{matrix},$$

Leukopianrin

betrachten.

In der Absicht, diese Reaction etwas eingehender zu studiren, haben wir sie zunächst auf die einfachste *o*-Aldehydsäure, die Phtalaldehydsäure, $C_6H_4{<}\begin{matrix}COOH\\CHO\end{matrix}$, übertragen.

In einigen orientirenden Vorversuchen gelang es uns nun festzustellen, dass der Verlauf der Reaction wesentlich bedingt wird durch die Concentration der als Condensationsmittel verwendeten Schwefelsäure. Besitzt letztere die von Liebermann und Seidler benutzte Concentration von 66° B.[3]), so entstehen aus der Phtalaldehyd- wie aus der Opiansäure gefärbte Verbindungen mit Phenolen. Verwendet man dagegen eine Schwefelsäure von höchstens 57° B. (73 pCt.), so gelangt man zu farblosen Verbindungen. Diese letzteren sind der Gegenstand der vorliegenden Mittheilung. Ueber die gefärbten Condensationsproducte aus Phtalaldehydsäure und Phenolen werden wir später berichten.

Oxyphenylphtalid, $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CH\,.\,C_6H_4OH\end{matrix}{>}O$.

In 20 g stark (am besten auf etwa −10°) abgekühlte 73procentige Schwefelsäure wird ein fein zerriebenes Gemisch von 5 g Phtalalde-

[1]) Vergl. G. J. Oehlert. Inaug.-Diss. Berlin, 1893.

[2]) Diese Berichte 20, 873.

[3]) In der citirten Abhandlung von Liebermann und Seidler ist infolge eines Druckfehlers 60° B. angegeben.

hydesäure und 4 g Phenol in kleinen Portionen, unter Umrühren eingetragen. Die Mischung bleibt im verkorkten Kölbchen 12 Stunden im Eisschrank stehen, wird dann nochmals innig verrieben und unter Umrühren mit ½ L Wasser übergossen. Nach einigen Stunden, in denen die anfangs oft halbfeste Masse fest geworden ist, wird sie mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und auf unglasirtem Porzellan getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. der theoretischen. Sie sinkt bei Anwendung einer verdünnteren Schwefelsäure. Auch wenn ein grosser Ueberschuss von Phenol angewendet wird, verläuft die Reaction in der gleichen Weise.

Das erhaltene Rohproduct krystallisirt aus seiner Lösung in heissem Alkohol bei langsamem Zusatz von heissem Wasser in weissen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die nach vorherigem Erweichen bei 148—151° schmelzen. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, löslich, besonders leicht in Alkohol. Auch concentrirte Schwefelsäure löst den Körper schon in der Kälte.

Ueber die Art des Reactionsverlaufes lagen zwei gleich wahrscheinliche Vermuthungen vor. Hatte die Phtalaldehydsäure sich wie ein wahrer Aldehyd verhalten, so war ein Reactionsproduct von der Formel $C_6H_4{<}\begin{matrix}COOH\\CH(C_6H_4OH)_2\end{matrix} = C_{20}H_{16}O_4$ zu erwarten.

Hatte die Säure aber in ihrer desmotropen Form[1]),

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\O\\CH.OH,\end{matrix}$$

reagirt, so war für das Condensationsproduct die Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\O\\CH.C_6H_4OH\end{matrix} = C_{14}H_{10}O_3$$

wahrscheinlich.

Die (mit Bleichromat ausgeführte) Analyse der Verbindung erlaubte nicht, zwischen beiden Formeln mit Sicherheit zu entscheiden:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}O_4$.
Procente: C 75.00, H 5.00.
Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$.
Procente: C 74.34, H 4.42.
Gef. » » 74.06, » 4.97.

Aus der Zusammensetzung der unten beschriebenen Nitro- und Bromderivate folgt aber mit Sicherheit, dass das Condensationsproduct

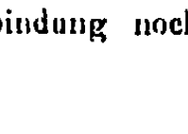
---

[1]) Vergl. Liebermann, diese Berichte 19, 2284, Allendorff, ebenda 24, 2351.

aus Phtalaldehydsäure und Phenol die Formel $C_{14}H_{10}O_3$ besitzt, also nach folgender Gleichung entstanden ist:

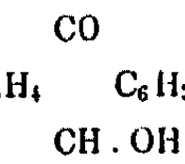
$$C_8H_6O_3 + C_6H_6O = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O.$$

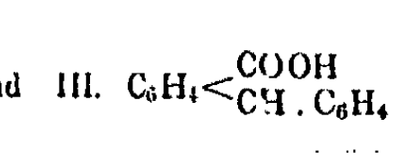
Neben der schon erwähnten wahrscheinlichsten Formel



I.

kommen für die Verbindung noch zwei andere Constitutionsformeln in Frage:



II. und 

III. [1]).

Um zwischen diesen Formeln zu entscheiden, wurde der Körper acetylirt. Dabei entstand ein unten beschriebenes, in Sodalösung unlösliches Monoacetylderivat, $C_{16}H_{12}O_4$, entsprechend der Formel I. Eine Verbindung von der Formel II hätte ein Diacetylderivat liefern müssen. Ueberdies müsste eine nach II constituirte Verbindung (wie auch ihr Acetylderivat) bei der Oxydation (resp. und bei darauf folgender Verseifung) Oxyanthrachinon ergeben. Bei den mit dem fraglichen Körper sowie mit seiner Acetylverbindung vorgenommenen Oxydationsversuchen (mit Chromsäure in Eisessig) trat indessen entweder keine Oxydation ein, oder die angewendete Substanz erlitt eine tiefgreifende Zersetzung; keinesfalls aber entstand ein Oxyanthrachinon (resp. dessen Acetylderivat).

Ein Körper von der Formel III wäre in seiner Acetylirbarkeit mit dem Aurin, $(HOC_6H_4)_2C.C_6H_4.O$, zu vergleichen, das nach Herzig und v. Smoluchowski[2]) beim Acetyliren die Elemente eines Moleküls Wasser aufnimmt und ein Triacetylproduct liefert. Demgemäss hätte eine nach III constituirte Verbindung zwar auch ein Monoacetylderivat liefern können, jedoch nur ein solches von der Formel $C_{16}H_{14}O_5$, was nicht zutrifft. Ferner müsste eine von einem Körper der Formel III sich ableitende Acetylverbindung vermöge ihrer Carboxylgruppe in Sodalösung löslich sein, was auch nicht der Fall ist.

Demnach ist die Verbindung aus Phtalaldehydsäure und Phenol nach der Formel I constituirt und als Oxyphenylphtalid zu bezeichnen. In seiner Constitution ähnelt das Oxyphenylphtalid dem Phenolphtaleïn.

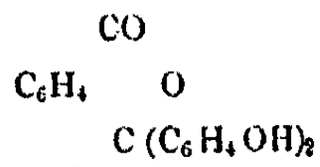
---

[1]) oder , analog der Nietzki'schen Aurinformel.

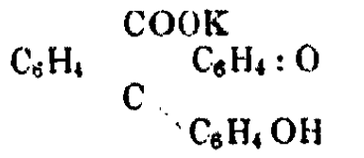
[2]) Monatshefte für Chemie 15, 73.

Beide Körper sind in kaustischen oder kohlensauren Alkalilösungen löslich.

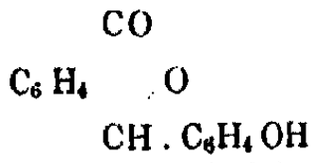
Wahrscheinlich findet dabei auch beim Oxyphenylphtalid eine ähnliche Atomumlagerung statt, wie sie nach Bernthsen [1]), Friedländer [2]) und Dehnst [3]) beim Phenolphtaleïn eintritt:



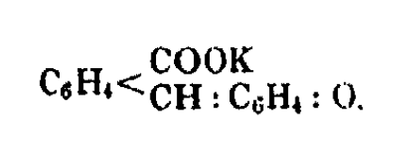
Phenolphtaleïn



Phenolphtaleïn-Kaliumsalz



Oxyphenylphtalid



Oxyphenylphtalid-Kaliumsalz

Entsprechend der letzten Formel reagirt das Oxyphenylphtalid in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin unter den von Friedländer angegebenen Bedingungen. Doch gelang es bisher nicht, den entstehenden Körper in reiner, krystallisirter Form zu erhalten.

Während bekanntlich die alkalischen Phtaleïn-Lösungen gefärbt sind, sind die gleichen Lösungen des Oxyphenylphtalids farblos.

Das Oxyphenylphtalid ist ein Derivat des Diphenylmethans. In der Hoffnung, zu diesem Kohlenwasserstoff zu gelangen, wurde Oxyphenylphtalid über glühendem Zinkstaub destillirt. Der in einer Ausbeute von 25 pCt. der theoretischen Menge erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich indessen als Anthracen, das, aus Toluol umkrystallisirt, durch seinen Schmelzpunkt und eine Analyse identificirt wurde.

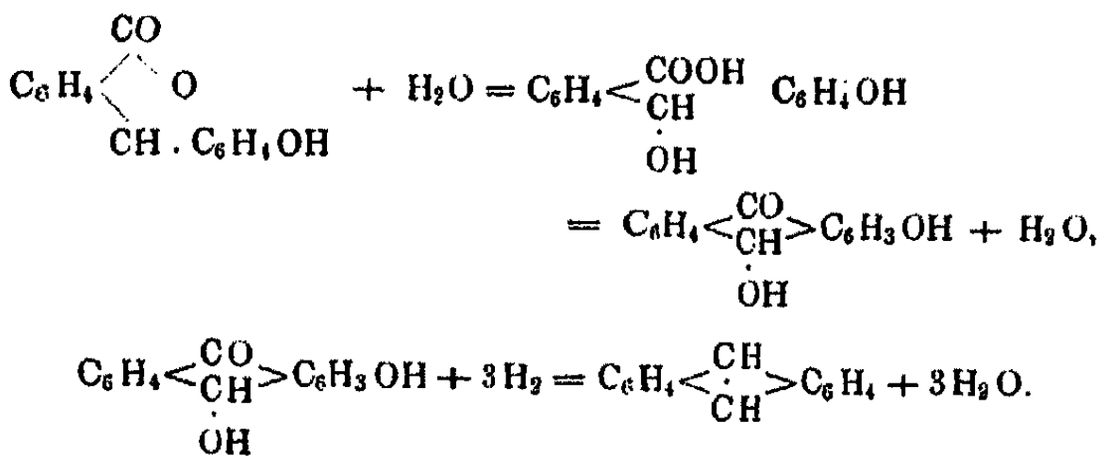
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}$.

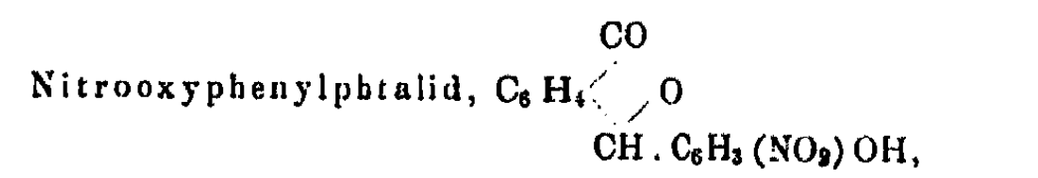
Procente: C 94.38, H 5.62.
Gef. » » 94.14, » 5.90.

Eine kleine Menge des Kohlenwasserstoffs wurde durch Chromsäure zu Anthrachinon oxydirt, welches den richtigen Schmelzpunkt besass und die charakteristische Oxanthranolreaction [4]) zeigte.

Die Bildung von Anthracen aus Oxyphenylphtalid ist im Sinne folgender Gleichungen leicht verständlich:

[1]) Chemiker-Zeitung 16 (1892), 1957. [2]) Diese Berichte 26, 172.
[3]) Chemiker-Zeitung 17 (1893), 654.
[4]) Graebe u. Liebermann, Ann. d. Chem. 160, 127.



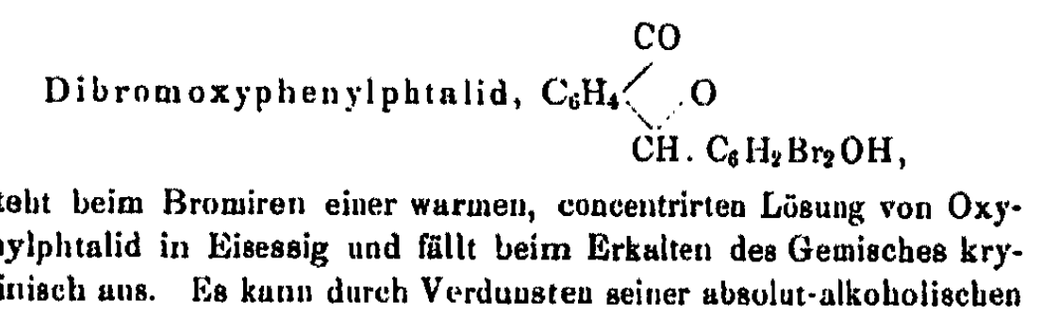


wird erhalten, wenn man eine stark abgekühlte, concentrirte Lösung von Oxyphenylphtalid in Eisessig mit der bimolecularen Menge abgeblasener Salpetersäure (1.45) allmählich versetzt und das Gemisch nach halbstündigem Stehen auf zerstossenes Eis giesst. Das sich dabei ausscheidende Nitroproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen, welche nach vorherigem Erweichen bei 152° bis 153° schmelzen und in der Hitze in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser wenig löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9NO_5$.

Procente: C 62.00, H 3.32, N 5.17.

Gef. » » 61.98, » 3.59, » 4.94.



entsteht beim Bromiren einer warmen, concentrirten Lösung von Oxyphenylphtalid in Eisessig und fällt beim Erkalten des Gemisches krystallinisch aus. Es kann durch Verdunsten seiner absolut-alkoholischen Lösung in derben Blättchen erhalten werden. Es schmilzt bei 223° bis 224° und ist in Alkohol, Eisessig, Benzol schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8Br_2O_3$.

Procente: C 43.75, H 2.08, Br 41.67.

Gef. » » 43.84, » 2.25, » 41.64.

Da die Wasserstoffatome des Phtalidkerns sehr schwer, die des Phenolkerns sehr leicht substituirbar sind, befinden sich die Bromatome (wie auch die Nitrogruppe der vorigen Verbindung) höchst wahrscheinlich im Phenolrest.

Ein reines Monobromproduct herzustellen, gelang nicht.

Acetyloxyphenylphtalid, $C_6H_4\begin{<}{CO}{O}{>}CH\,.\,C_6H_4OCOCH_3$.

Gleiche Theile Oxyphenylphtalid und entwässertes Natriumacetat werden mit nur soviel Essigsäureanhydrid, als zum Kochen nöthig ist, einige Minuten zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Reactionsproduct wird mit Wasser übergossen und die ausgeschiedene Acetylverbindung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 125 bis 126½°. In den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist sie ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$.

Procente: C 71.64, H 4.48.

Gef. » » 71.31, » 4.63.

Die Versuche, *o*-Nitro-, *α*-Dinitro- und *o*-Amidophenol, ferner Phenetol unter denselben Bedingungen wie das Phenol mit Phtalaldehydsäure zu condensiren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Die Phtalaldehydsäure ging dabei in ein Anhydrid über, das gelegentlich noch näher untersucht werden soll. Eine Condensation mit den Phenolderivaten trat nicht ein. Dagegen liessen sich andere Phenole, das *m*-Kresol, Resorcin, Orcin und Pyrogallol, leicht mit Phtalaldehydsäure condensiren.

m-Kresylphtalid, $C_6H_4\begin{<}{CO}{O}{>}CH\,.\,C_6H_3(CH_3)OH$.

Die Condensation von Phtalaldehydsäure mit *m*-Kresol wird wie diejenige mit Phenol ausgeführt. Das *m*-Kresylphtalid wurde in mikrokrystallinischer Form erhalten. Vor dem Schmelzen, das bei 169—170° erfolgt, erweicht es. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$.

Procente: C 75.00, H 5.00.

Gef. » » 74.68, » 5.33.

Resorcylphtalid, $C_6H_4\begin{<}{CO}{O}{>}CH\,.\,C_6H_3(OH)_2$ (1.3).

Verwendet man bei der Condensation von Phtalaldehydsäure mit Resorcin eine 73procentige Schwefelsäure, so erhält man leicht ein gefärbtes Product. Dagegen gelangt man zu einer rein weissen Verbindung, wenn man mit einer nur 58procentigen Schwefelsäure arbeitet und sonst ganz so verfährt, wie es für das Oxyphenylphtalid ange-

geben wurde. Aus alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz abgeschieden, krystallisirt die Substanz in feinen, weissen Nädelchen mit einem Molekül Wasser. Die Ausbeute an Resorcylphtalid (Rohproduct) ist fast gleich der theoretisch möglichen.

Analyse der im Vacuum getrockneten Verbindung: Ber. für $C_{14}H_{10}O_4 + H_2O$.

Procente: C 64.62. H 4.62.

Gef. » » 64.94 und 65.09. » 4.91 und 4.71.

Bei 120° verliert die Substanz das Krystallwasser.

Wasserbestimmung: Ber. für $C_{14}H_{10}O_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 6.92.

Gef. » » 7.24.

Das wasserhaltige Resorcylphtalid schmilzt im Capillarrohr nach vorherigem Erweichen bei etwa 130°. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, ausser in Wasser. Gleich den vorigen und den folgenden Verbindungen löst es sich farblos in Sodalösung und wird daraus durch Zusatz von Säuren unverändert wieder gefällt.

Dibromresorcylphtalid, $C_6H_4\begin{<}{CO}{CH\,.\,C_6HBr_2\overset{1\,3}{(OH)_2}}{O}$,

lässt sich wie das Dibromoxyphenylphtalid darstellen. Kleine, weisse Nädelchen, welche zwischen 197½ und 199½° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8Br_2O_4$.

Procente: Br 40.00.

Gef. » » 40.03.

Orcylphtalid, $C_6H_4\begin{<}{CO}{CH\,.\,C_6H_2\overset{1}{CH_3}\overset{3.5}{(OH)_2}}{O}$.

Die Darstellung erfolgte genau wie die des entsprechenden Phenolderivates. Kleine, weisse Blättchen, die bei 241—242° unter Bräunung schmelzen, vorher schon erweichen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_4$.

Procente: C 70.31. H 4.69.

Gef. » » 69.88. » 4.74.

Pyrogallylphtalid, $C_6H_4\begin{<}{CO}{CH\,.\,C_6H_2\overset{1.2.3}{(OH)_3}}{O}$.

Darstellung wie die des Oxyphenylphtalids. Kleine, weisse Blättchen, die bei 175—177° schmelzen, nachdem sie schon von 100°

an durch Wasserabspaltung erweicht sind. Die im Vacuum getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$.
Procente: C 60.87, H 4.35.
Gef. » » 60.71 und 61.17, » 4.44 und 4.73.

Wasserverlust bei 120°: Ber. für $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$.
Procente: H_2O 6.52.
Gef. » » 6.68.

Die entwässerte Substanz kann aus Benzol, in dem sie sehr schwer löslich ist, durch Fällen mit Ligroïn in kleinen Nädelchen erhalten werden, die in Eisessig ziemlich leicht löslich sind.

Gleich der Phtalaldehydsäure liefert auch die Opiansäure mit Phenolen farblose Producte, wenn man sich einer höchstens 73procentigen Schwefelsäure als Condensationsmittels bedient. Dieselben sind schwerer rein zu erhalten und schwerer krystallisirbar als die bisher beschriebenen Oxyphenylphtalide, besitzen aber die gleichen chemischen Eigenschaften wie diese, also unzweifelhaft eine analoge Constitution. Sie sind demnach als Mekoninderivate zu bezeichnen. Wie die Verbindungen selbst, sind auch ihre alkalischen Lösungen farblos. Auf Zusatz von Säuren fallen die gelösten Verbindungen unverändert wieder aus.

Oxyphenylmekonin, $(CH_3O)_2C_6H_2\begin{matrix}CO\\ \\ CH\end{matrix}O\begin{matrix}\\ \\ .C_6H_4OH.\end{matrix}$

Aus 5 g Opiansäure, 3.3 g Phenol und 20 g 73procentiger Schwefelsäure wurden in der beim Oxyphenylphtalid geschilderten Weise 4 g Oxyphenylmekonin, d. i. 60 pCt. der theoretisch möglichen Menge erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr feinen, weissen Nädelchen, die zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind und nach vorherigem starken Erweichen zwischen 160 und 170° schmelzen. Das Oxyphenylmekonin ist in Alkohol und in Eisessig leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_5$.
Procente: C 67.13, H 4.90.
Gef. » » 66.74, » 4.97.

Nitrooxyphenylmekonin, $C_{16}H_{13}O_5.NO_2$, wurde wie das entsprechende Phtalidderivat erhalten. Das Rohproduct scheidet sich beim Verdunsten seiner gesättigten Lösung in verdünntem Alkohol mikrokrystallinisch aus. Wenn etwa $^1/_3$ des Alkohols verdunstet ist, wird abfiltrirt; dann bleiben in den Mutterlaugen andere, als Nebenproducte entstandene Verbindungen zurück. Schmilzt bei $177^1/_2$ bis 179°; sehr leicht in Alkohol und Eisessig löslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}NO_7$.

Procente: N 4.23.

Gef. » » 4.41.

Dibromoxyphenylmekonin, $C_{16}H_{12}Br_2O_5$, wurde wie das Dibromoxyphenylphtalid dargestellt. Es krystallisirt aus Eisessig in feinen, farblosen, zu Warzen vereinigten Nädelchen. Schmilzt bei $195^1/_2 - 196^1/_2{}^0$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2O_5$.

Procente: Br 36.04.

Gef. » » 36.30.

m-Kresylmekonin, $(CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}CO\\ \diagdown\ \diagup\ O\\ CH\end{cases}C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)\overset{3}{O}H$.

Darstellung wie die des Oxyphenylderivats. Aus Alkohol durch Wasserzusatz in mikrokrystallinischer Form erhalten; leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Analyse (mit Bleichromat): Ber. für $C_{17}H_{16}O_3$.

Procente: C 68.00, H 5.33.

Gef. » » 67.88, » 5.98.

Nitro- und Bromopiansäure lassen sich mit Phenolen unter den für die Opiansäure angegebenen Bedingungen nicht condensiren. Das erscheint nicht auffällig, da bei diesen Säuren oft Reactionen ausbleiben, welche die Opiansäure in ihrer desmotropen Form eingeht[1]).

Versuche, *o* Aldehydsäuren mit tertiären aromatischen Aminen zu condensiren, sind im Gange.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

485. V. Gernhardt: Berichtigung.

(Eingegangen am 28. Juli.)

In dem Heft 7 (S. 964) dieser Berichte habe ich über eine neue Vorrichtung zur Verhütung des Siedeverzuges Mittheilung gemacht, die darin besteht, dass bei der Beckmann'schen Vorrichtung der Platinstift in Fortfall kommt und das rothe Einschmelzglas für sich allein Verwendung findet. Einer freundlichen Privatmittheilung des Herrn Prof. Dr. E. Beckmann verdanke ich nun die Kenntniss, dass in dem Wortlaute des ihm seiner Zeit

[1]) Vergl. Bistrzycki, Inaug.-Diss. Berlin, S. 20; K. Tust, diese Berichte 25, 2002.

ertheilten D. R.-P. Nr. 53217, Kl. 12, die Möglichkeit, das rothe Glas allein zu verwenden, speciell betont ist, welchen Umstand ich in der mir zugänglichen Literatur (diese Berichte, Zeitschrift f. phys. Chem.) nicht ausdrücklich erwähnt gefunden habe. Somit gebührt im Sinne des deutschen Patentgesetzes der von mir erdachten Construction nicht die Bezeichnung einer neuen.

Pabianice, Russ. Polen, Juli 1894.

Berichtigungen:

Jahrgang 26, Register, S. 1127, Spalte ', Z. 24 v. o. lies: »Schmidt, F. W.« statt »Schmidt, F.«

» 27, Heft 7, Ref. S. 261, Z. 16 v. o. lies statt »in Säuren und Alkalien, sowie in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform u. A. löslich sind« »in Säuren und Alkalien, sowie in Wasser löslich sind, unlöslich dagegen in abs. Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aceton«.

» 27, Heft 7, Ref. S. 261, Z. 21 v. o. lies statt »mit Essigsäure und Kupferacetat« »mit Kupferacetat«.

» 27, Heft 12, S. 1627, Z. 14 v. o. lies: »Salpetersäure« statt »Salzsäure«.

» 27. » 12. » 1775. im Titel lies: »Aethylpyridylketon« statt »Methylpyridylketon«.

» 27. » 12. » 1775, Z. 7 v. u. lies: »C 75.59« statt »C 76.59«.

UNIVERSITÉ DE PARIS - BIBLIOTHÈQUES DE L'
ORSAY

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