

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

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

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

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

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

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

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

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

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

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 5

1894

CPm3

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.



(REFERATE, PATENTE, NEKROLOGE.)

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

27/5

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

SIEBENUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

III
BAND IV.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N. W. CARLSTRASSE 11

1894.

Inhaltsangabe zu No. 15.



	Seite	
Sitzung vom 15. October 1894	2648	503. Anschütz, R. u. Posth, W. , Ueber zwei cyclische Ester des Brenzcatechins 2751
Mittheilungen:		504. Zincke, Th. u. Schmidt, M. , Ueber die Halogenadditionsproducte von α - und β -Naphthochinon 2758
486. Fittig, Rudolph , Ueber ungesättigte Säuren 2658		505. Slogfried, M. , Ueber Fleischsäure 2762
487. Curtius, Th. u. Heidenreich, Karl , Stickstoffkohlenoxyd und Dibarnstoff 2684		506. Mayer, Lothar , Ueber Acetylen, eine Warnung 2764
488. Michael, Helen Abbott , Zur Constitution des Phlorotins 2686		507. —, Ueber die Darstellung der Paraffine 2766
489. Methner, Th. , Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Chinaldin 2689		508. —, Die niederen Paraffine: Aethan und Propan 2767
490. Zengels, G. , Ueber Tetrahydronaphthalensäure 2694		509. —, Ein Trockenschränkchen aus Aluminium 2769
491. Schall, G. , Zur Raumisomerie der Carbodiphenyl- und Ditolylimide 2696		510. — u. Seubert, Karl , Ueber das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs 2770
492. Jacobson, P. und Piepenbrink, P. , Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. V. 2700		511. Fischer, Otto , Zur Kenntniss der Orthodiamine. III. 2778
493. Schär, Ed. , Bemerkungen über unterschwellige (hydro-schwellige) Säure 2714		512. — u. Jonas, Oscar , Beitrag zur Oxydation der aromatischen Orthodiamine und Orthoamidophenole 2782
494. de Chalmot, G. , Die Bildung der Pentosane in den Pflanzen 2722		513. — u. Schmidt, Heinrich , Notiz über Orthoamidodiphenylmethan 2786
495. Lossen, C. , Kurze Mittheilung über ein neues Verfahren, goldführende Erze mit Brom zu behandeln unter Regeneration des angewandten Broms 2726		514. — u. Hepp, Eduard , Ueber Fluoresceinanilid. II. 2790
496. Cohn, Rudolph , Zur Kenntniss des bei der Pancreasverdauung entstehenden Leucins 2727		515. Albert, Robert , Ueber Phenolphthaleinanhydrid und Galleanilid 2798
497. Nencki, M. , Ueber das Verhalten der aromatischen Oxyketone im Thierkörper 2732		516. Goldschmidt, Carl , Isochinolinsynthese 2795
498. —, Ueber die Stellung der Seitenketten in den Ketonen aus Pyrogallol 2737		517. Anwers, K. und Haymann, K. , Ueber das Verhalten der Natriumsalze von Phenolen gegen Mono- und Dichloressigester 2795
499. Gabriel, S. , Zur Darstellung des Phenylnitromethans 2738		518. Stein, Otto , Ueber das <i>p</i> -Diamidodiphenylmethansulfon 2806
500. Schmidt, F. W. , Ueber ein weisses, in Ammoncarbonat lösliches Zinnsulfid 2739		519. Hofmann, K. A. , Das Thioanilin von Merz und Weith mit dem Schmp. 105° und ein neues Isomeres 2807
501. Buhemann, S. und Morrell, R. S. , Ueber den Aminoäthylendicarbonsäureester 2743		520. Scholl, Roland , Ueber Formylchloridoxim, das erste Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Fulminate 2816
502. Christomanos, A. C. , Ueber einen neuen Kohlensäurebestimmungs-Apparat 2748		

	Seite		Seite
521. Einhorn, Alfred und Willstätter, Richard , Ueber die isomeren <i>p</i> -Methylen-dihydrobenzoesäuren	2828	525. Werner, Alfred , Ueber Hydroximsäurechloride und ihre Umwandlungsproducte	2846
522. — und Meyenberg, Alex. , Ueber die Reduction der <i>p</i> -Dimethylamidobenzoesäure und der <i>p</i> -Amidobenzoesäure	2829	526. Ciamician, Giacomo und Silber, P. , Ueber die Alkaloide der Granatwurzelrinde. [IV. Mitthlg.]	2850
523. Töhl, A. und Schultz, K. , Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromthiophene	2884	527. Pinner, A. , Ueber Nicotin. [VIII. Mitthlg.]	2861
524. Schöpf, M. , Ueber Dihydrophenonaphtacridin und Phenonaphtacridin	2840	Berichtigungen	2889
		Referate: Siehe nachstehend.	
		Bericht über Patente von Ulrich Sachs: Siehe nachstehend.	

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Albert, R. 2798.	Hofmann, K. A. 2807.	Schmidt, F. W. 2789.
Anschütz, R. 2751.	Jacobson, P. 2700.	Schmidt, H. 2786.
Auwers, K. 2795.	Jonas, O. 2782.	Schmidt, M. 2753.
de Chalmot, G. 2722.	Lossen, C. 2726.	Scholl, R. 2816.
Christomanos, A. C. 2748.	Methner, Th. 2889.	Schöpf, M. 2840.
Ciamician, G. 2850.	Meyenberg, A. 2829.	Schultz, K. 2884.
Cohn, R. 2727.	Meyer, L. 2764. 2766.	Seubert, K. 2770.
Curtius, Th. 2684.	2767. 2769. 2770.	Siegfried, M. 2762.
Einhorn, A. 2823. 2829.	Michael, H. A. 2686.	Silber, P. 2850.
Fischer, O. 2778. 2782.	Morrell, R. S. 2748.	Stein, O. 2806.
2786. 2790.	Nencki, M. 2782. 2787.	Töhl, A. 2884.
Fittig, R. 2658.	Piepenbrink, P. 2700.	Werner, A. 2846.
Gabriel, S. 2738.	Pinner, A. 2861.	Willstätter, R. 2828.
Goldschmidt, C. 2795.	Posth, W. 2751.	Zengelin, C. 2694.
Haymann, K. 2795.	Ruhemann, S. 2743.	Zincke, Th. 2753.
Heidenreich, K. 2684.	Schall, C. 2696.	
Hepp, E. 2790.	Schär, E. 2714.	

Referate.

	Seite		Seite
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.		Thorpe, T. E., Die Mineralwässer von Cheltenham	612
Smithells, A. und Dent, F., Die Structur und Chemie der Cyangas-Flamme	611	Cook, E., Die Wirkung der Hitze auf Jodate und Bromate. I. Kaliumjodat und -bromat	612
Baker, B., Ueber den Einfluss der Feuchtigkeit auf chemische Umsetzungen	611	Potilitzin, A., Ueber die Löslichkeit des wasserfreien Gypses	613
Smith, E., Bemerkungen über die Cupellation von Wismuth-Silberlegirungen	612	—, Ueber die Ursache und die Bedingungen des Erhärtens von Gyps	614

	Seite		Seite
Bogorodsky, A., Darstellung der Trihydrate des Brom- und Chlorlithiums	616	Burcker, E., Ueber Haltbarkeit der Sublimatlösungen	624
—, Ueber das Pentahydrat des Lithium-Bleijodids	617	Tassilly, Ueber basische Kalksalze	624
Panfilow, J., Ueber die Dekahydrate des Brom- und Jodmagnesiums	614	Matthias, E., Die spezifische Wärme der flüssigen Schwefelsäure	624
Volkman, F., Ueber die Hydrate des Eisenjodürs und Eisenbromürs	618	Organische Chemie.	
Valenta, E., Ueber die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln	619	Hooker, S. u. Wilson, E., Die Umwandlung von Ortho- in Para- und von Para- in Ortho-Chinonderivate. III. Die Hydroxime der Lapacholgruppe	626
Stengel, Ad., Die Krystallform des Tetramethylbrasilsins	619	Markownikow, W. u. Reformatsky, A., Zur Frage über die Zusammensetzung des Rosenöls	626
Moissan, H., Die Verunreinigungen des technischen Aluminiums	619	Rossolimo, A., Ueber die Condensation des Caprylens	626
—, Darstellung eines Kohlenstoffaluminiums	619	Heinisch, W., Ueber einige Derivate der Veratrumsäure und des Veratrols	626
Gernsz, D., Untersuchungen über den Einfluss der sauren Natrium- und Ammoniummolybdate auf das Drehungsvermögen der Rhamnose (Isodulcit)	620	—, Die trockene Destillation des Kalksalzes der Diäthylprotocatechusäure	626
Colson, A., Ueber den Wechsel des Vorzeichens der Drehung	620	Arnstein, H., Notiz über das Verhalten des trimethylgallussäuren Calciums bei der trockenen Destillation	627
le Bel, A., Ueber die mit der Temperatur schwankenden Drehungsvermögen, Antwort an Colson	621	Wechsler, A., Zur Kenntniss des Resacetophenons	627
de Gramont, A., Ueber das Linienspectrum des Schwefels und seinen Nachweis in Metallverbindungen	621	Margulies, R., Ueber die Oxydation normaler fetter Säuren	627
Rousseau, G. und Allaire, H., Neue Untersuchungen über bromhaltige Boracite	621	Kulisch, V., Eine Synthese von Chinolin	628
Pélabon, H., Einfluss des Druckes auf die Vereinigung des Wasserstoffs mit Selen	621	Pomeranz, C., Synthese des Isochinolins und seiner Derivate (I. Mittheilung)	628
Moissan, H., Neue Untersuchungen über Chrom	622	Mangold, C., Einige Beiträge zur Kenntniss der Ricinusöl-, Ricinolein- und Ricinostearolsäure	629
Friedel, C., Ueber eine neue Reihe von Sulfophosphiden, den Thiophosphophaten	623	Goldschmiedt, G. u. v. Hemmelmayr, F., Ueber das Scoparin (II. Abhandlung)	629
Chassy, A., Ueber die Elektrolyse des Kupfersulfats	623	Mauthner, J. u. Suida, W., Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins (II. Abhandlung)	630
le Chatelier, H., Ueber Manganstahl	623	Marckwald, W., Ueber die Constitution der Ringsysteme (II. Abhlg.)	631
Osmond, F., Beitrag zur Kenntniss der Stahlorten	624	Wielicenus, W., Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzalmalonsäureester	632
Moureu, Ch., Einwirkung des Thionylchlorids auf einige anorganische und organische Körper	624	Eschweiler, W., Ueber einige Acetonitrile. [II. Abhandlung]	632

	Seite		Seite
Bischoff, C. A. u. Walden, P., I. Ueber Derivate der Glycol- säure	638	Wiechell, H., Condensation des Dichloracetats mit Anisol und Phenetol	645
— —, II. Derivate der Milchsäure	634	Ladenburg, A., Mugdan, M. und Brzostowicz, O., Ueber die Constitution des Dimethyl- piperidins und seiner Homologen	646
— —, III. Ueber Derivate der beiden α -Oxybuttersäuren	635	Wallach, O., Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele [29. Abhandl.]. I. Ueber Verbin- dungen der Carvonreihe; mitbe- arbeitet von H. Schrader	648
— —, IV. Ueber Derivate der Man- delsäure	635	II. Zur Charakteristik der Sesqui- terpene; mitbearbeitet von F. E. Tuttle	649
— —, V. Ueber Derivate der Aepfel- säure	635	Offermann, H., Zur Geschichte des Anthracens	650
— —, VI. Ueber Derivate der Wein- säure	635	Rüghelmer, L., Synthese von Pyridinderivaten aus Aldehyden und Benzoylpiperidin	650
— —, VII. Ergebnisse der Studien über die Derivate der ein- und zwei- basischen α -Oxysäuren	636	Einhorn, A. u. Willstätter R., Ueber Dehydrogenisation hydrirter Benzolcarbonsäuren	651
Knorr, L., Untersuchungen in der Pyrazolreihe. [I. Abhdlg.] Ueber die Constitution des Pyrazols	636	— —, Ueber die <i>p</i> -Methylen-dihydro- benzoesäure	651
— —, II. Ueber die Condensation von Methylhydrazin mit β -Diketonen	638	— —, Ueber einige Verbindungen der Reihe hydrirter <i>p</i> -Tolnylsäuren	654
Rosengarten, G. D., III. Ueber die Condensation von Hydrazin mit Acetylaceton, Acetylacetessig- ester und Aethylidenacetessigester	639	Doebner, O., Ueber α -Alkylcin- choninsäuren und α -Alkylcinoline (dritte Abhandlung)	654
Oettinger, B., IV. Ueber die Condensation von Hydrazin mit Methylacetylaceton	639	Fettback, H., I. Ueber Carboxyl- und Hydroxylderivate der α -Phe- nylcinchoninsäure	655
Knorr, L. und Oettinger, B., V. Die Condensation von Hydrazin mit Dimethylacetylaceton	640	Ferber, E., II. Ueber Amidoderi- vate der α -Phenylcinchoninsäure	655
Sjollema, B., VI. Ueber die Con- densation von Hydrazin mit Benzoylaceton und Benzoylacetyl- essigester	640	Knoevenagel, E., 1.5. Diketone	656
Graebe, C. u. Radeanu, A. Sc., Ueber Umwandlung von Fluoren in <i>o</i> -Aminobiphenyl	641	Wallach, O., Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele (30. Abhandlung)	659
— —, Methylacridone und Methylacri- dine	641	— —, Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele (31. Abhdlg.). Ueber Pinol und dessen Ueber- führung in Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt und von neuem Typus	660
Kahn, S., 1. Ueber 2-Methylacri- don und 2-Methylacridin	642	Berthelot, Untersuchungen über Phenylhydrazin. Einwirkung des Sauerstoffs und des Wassers; Bil- dung der Salze	662
Locher, J., 2. Ueber 4-Methylacri- don und 4-Methylacridin	642	Maignon, C., Ueber den Austausch der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Alkoholradicale	662
Kaufmann, V., 3. Ueber 2,4-Di- methylacridon und 2,4-Dimethyl- acridin	642	Tanret, Ueber Picein, das Glycosid aus den Nadeln der Edeltanne (<i>Pinus picea</i>)	662
Fritsch, P., I. Ueber die Chlorirung des Alkohols	642	Bouchardat, G. u. Lafont, J., Einwirkung der Schwefelsäure auf Camphen	663
— u. Schumacher, W., II. Ueber die Chlorirung des Aethers	643		
— —, III. Ueber die Chlorirung des Acetons	644		
— —, IV. Ueber die Darstellung von Diphenylacetaldehyd und eine neue Synthese von Tolanderivaten	644		
Buttenberg, W. P., Condensation des Dichloracetats mit Benzol und Toluol	645		

	Seite
Bosson, A., Ueber die Bromderivate aus Perchloräthylen . . .	663
Périer, G., Ueber neue Organometallverbindungen . . .	664
Haller, A. u. Guyot, A., Neue Derivate aus Benzoylbenzoesäure . . .	664
—, Ueber Dimethyl- und Diäthylamidobenzoylbenzoesäure und Dimethylanilinphthalein . . .	664
Tanret, Ueber ein neues Glucosan, das Levoglucosan . . .	665
Klobb, T., Synthesen mittels des Cyanessigesters. Phenacylcyanessigester . . .	665
Locher, J., Terephalyldicyanessigester . . .	666
—, Isophalyldicyanessigester . . .	666
Renard, A., Ueber den Fichtentheer . . .	666
Béhal, A. u. Choay, E., Quantitative Zusammensetzung der Buchenholz- und Eichenholz-Kreosote . . .	666
Causse, H., Synthese der Mesoxalsäure; mesoxalsäures Wismuth . . .	666
Chancel, F., Ueber einige Derivate der propylirten Ammoniake . . .	667
Perrier, G., Verbindungen des Bornols, des Camphers und des Chlorcamphers mit Chloraluminium . . .	667
Guerbet, Ueber Isocamphorsäure, eine neue Säure . . .	667
Barral, Et., Einwirkung des Pentachlorphosphors auf Tetrachlorchloron . . .	668
Barbier, Ph. u. Bouveault, L., Ueber Pelargoniumöl (Reunion) . . .	668
Barbier, Ph. u. Bouveault, L., Ueber die Constitution des Pelargoniumrhodinols . . .	669
Favre, C., Ueber die Condensation des Formaldehyds mit den Alkoholen der Fettreihe bei Anwesenheit von Salzsäure . . .	669
Henry, L., Wirkung der Halogenwasserstoffe auf Formaldehyd bei Gegenwart von Alkoholen . . .	670
Villard, P., Ueber Kohlensäurehydrat und die Zusammensetzung der Hydrate von Gasen . . .	670
Wunsch, A., Ueber Benzoylochinin . . .	670
Burcker, E. u. Stäbil, C., Einwirkung des Camphersäureanhydrids auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium . . .	670
Marie, T., Ueber die Gewinnung der freien Säuren des Bienenwachses . . .	671

Physiologische Chemie.

	Seite
Gautier, A., »Die Chemie der lebenden Zelle« . . .	671
de Saint-Martin, L., Die Anwesenheit von Wasserstoff und Grubengas im Blute . . .	671
Effront, J., Ueber die Bildung der Bernsteinsäure und des Glycerins bei der geistigen Gärung . . .	671
Crochetelle, J. u. Dumont, J., Einfluss der Chloride auf die Salpeterbildung . . .	671
Effront, J., Gewöhnung der Fermente an Antiseptica und Einfluss der Gewöhnung auf die chemische Arbeit der Fermente . . .	672
Flaurent, E., Beitrag zur Kenntniss einiger aus pflanzlichen Proteinstoffen erhaltenen Amidosäuren . . .	672
Bach, A., Die Anwesenheit des Wasserstoffsperoxyds in grünen Pflanzen . . .	972
Étard, A., Ueber die Anwesenheit mehrerer verschiedener Chlorophylle in derselben Pflanzenart . . .	672
Mairat u. Bosc, Untersuchungen über die Ursachen der Giftigkeit des Bluteserums . . .	673
Petit, P., Oxydation der Bierwürzen . . .	673
Gréhan, N., Können bei Gebrauch von Auer-Brennern Vergiftungserscheinungen eintreten? . . .	673
Fabre, Ch., Ueber die Verwendung ausgewählter Hefe . . .	673
Phisalix, C. u. Contejean, Ch., Ueber die antitoxischen Wirkungen des Blutes des Erdsalamanders (Salamandra maculosa) gegen Curare . . .	673
Phipson, T. L., Chemische Constitution der Atmosphäre . . .	674

Analytische Chemie.

Vortmann, G., Eine elektrolytische Bestimmung der Halogene. [I. Mittheilg.] . . .	674
Villiers, A. und Fayolle, M., Ueber eine Reaction der Aldehyde. — Unterscheidung der Aldosen und Ketosen . . .	674
Mengin, Scheidung und Bestimmung des Zinns und Antimons in einer Legirung . . .	675
Féry, Refractometer mit heizbarem Gefäss; Verwendung zu Messungen bei Fetten . . .	675

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Allaire, H. 621.	Friedel, C. 628.	Pélabon, H. 621.
Arnstein, H. 627.	Fritsch, P. 642. 643. 644.	Perrier, G. 664. 667.
Bach, A. 672.	Gautier, A. 671.	Petit, P. 678.
Baker, B. 611.	Gernsz, D. 620.	Phipson, T. L. 674.
Barbier, Ph. 668. 669.	Goldschmidt, G. 629.	Phisalix, C. 678.
Barral, Et. 668.	Græbe, C. 641.	Pomeranz, C. 628.
Béhal, A. 666.	Gréhan, N. 678.	Potlitzin, A. 618. 614.
le Bel, A. 621.	de Gramont, A. 621.	Rateau, A. Sc. 641.
Berthelot, 662.	Gurbet, 667.	Reformatsky, A. 625.
Besson, A. 663.	Guyot, A. 664.	Renard, A. 666.
Bischoff, C. A. 688. 634. 635. 636.	Haller, A. 664.	Rosengarten, G. D. 689.
Bogorodsky, A. 616. 617.	Heinisch, W. 626.	Rossolimo, A. 626.
Bosc, 673.	v. Hemmelmayr, F. 629.	Rousseau, G. 621.
Bouchardat, G. 668.	Henry, L. 670.	Rügheimer, L. 650.
Bouveault, L. 668. 669.	Hooker, S. 625.	de Saint-Martin, L. 671.
Brzostowicz, O. 646.	Kahn, S. 642.	Schrader, H. 648.
Burcker, E. 624. 670.	Kaufmann, V. 642.	Schuhmacher, W. 643.
Battenberg, W. P. 646.	Kehrmann, F. 682.	Sjollem, B. 640.
Causse, H. 666.	Klobb, T. 665.	Smith, E. 612.
Chancel, F. 667.	Knorr, L. 688. 688. 640.	Smithells, A. 611.
Chassy, A. 623.	Knoevenagel, E. 656.	Stabil, C. 670.
le Chatelier, H. 623.	Kulisch, V. 628.	Stengel, Ad. 619.
Choay, E. 666.	Ladenburg, A. 646.	Suida, W. 680.
Colson, A. 620.	Lafont, J. 668.	Tanret, 662. 665.
Contejean, Ch. 678.	Locher, J. 642. 666.	Tassilly, 624.
Cook, E. 612.	Mairet, 673.	Thorpe, T. E. 612.
Crochetelle, J. 671.	Mangold, C. 629.	Tuttle, F. E. 649.
Dent, F. 611.	Mauthner, J. 630.	Valents, E. 619.
Doebner, O. 664.	Margulies, R. 627.	Villard, P. 670.
Dumont, J. 671.	Marie, T. 671.	Villiers, A. 674.
Effront, J. 671. 672.	Markownikow, W. 625.	Volkman, F. 618.
Einhorn, A. 651. 664.	Marckwald, W. 681.	Vortmann, G. 674.
Eschweiler, W. 682.	Matthias, E. 624.	Walden, P. 688. 684. 685.
Étard, A. 672.	Matignon, C. 662.	Wallach, O. 648. 659. 660.
Fabre, Ch. 673.	Mengin, 675.	Wechsler, A. 627.
Favre, C. 669.	Moissan, H. 619. 622.	Wiechell, H. 646.
Fayolle, M. 674.	Moureu, Ch. 624.	Willstätter, R. 651. 654.
Ferber, E. 655.	Mugdan, M. 646.	Wilson, E. 625.
Féry, 675.	Oettinger, B. 639. 640.	Wislicenus, W. 682.
Fotback, H. 655.	Offermann, H. 650.	Wunsch, A. 670.
Fleurent, E. 672.	Osmund, F. 624.	
	Panflov, J. 617.	

Bericht über Patente.

Seite		Seite	
Katzenstein, R., in Cassel. Rühr- apparat. (D. P. 74844/1898)	675	Nithack, R., und Wiegand, A., in Nordhausen. Verfahren zur Herstellung von Gypsgüssen aus Anhydrid und Sulfaten. (D. P. 74868/1898)	679
Tindal, H., in Amsterdam. Ozo- nisirapparat. (D. P. 74490/1898)	675	Meix, J. O., in Reinickendorf bei Berlin, und Meyenberg, A., in Frankfurt a. M. Verfahren und Apparat zur Verbindung von Gummiplatten. (D. P. 74016 1898)	679
Stouls, E., in Paris. Leitender Kathoden-Ueberzug. (D. P. 74447 1898)	676	Rheinische Gummi- u. Cellu- loid-Fabrik, in Mannheim. Verfahren zur Herstellung von Billardbällen aus Celluloid. (D. P. 78665/1892)	679
Chaplet, Fr., in Paris. Elektri- scher Ofen für ununterbrochenen Betrieb. (D. P. 74587/1898)	676	Barr jun., W., und Kay, D. Mac, in Kirkcubright, Schottland. Verfahren zur Herstellung rohr- förmiger Körper aus Gummi, Ebonit u. dergl. (D. P. 74868 1898)	679
Santurio, B. M., in Buenos Ayres (Argentinien). Filter mit Reini- gungsvorrichtung. (D. P. 74141 1891)	676	Hammer, L. Ph., in Aachen. Plastische Masse aus Cement, Wasser und Gummilösung. (D. P. 74255/1898)	680
Winkler, E., in Wien. Vorrich- tung zum Einführen gelöster Fäll- mittel in zu filtrirendes Wasser. (D. P. 74248/1898)	677	Kuppert, E., in Breslau. Ver- fahren zur Herstellung einfarbiger und mehrfarbiger Belagplatten für decorative Zwecke. (D. P. 74401/1891)	680
Daalen, R. M., in Düsseldorf. Ofen zum Wärmen vorzugsweise von Flusseisenblöcken. (D. P. 74484/1898)	677	Neumayer, Th., in München. Verfahren zur Herstellung wetter- beständiger Silber Spiegel. (D. P. 74404/1892)	680
Grambow, L., in Rixdorf bei Ber- lin. Verfahren zur Herstellung einseitig gehärteter Panzerplatten durch Cementation mittels festen Kohlenstoffes. (D. P. 74242/1892)	677	Hughes, H. Cl., in London. Verfahren zur Herstellung ge- malter Glasscheiben für Fenster, Transparente und Wanddecoration. (D. P. 74578/1898)	680
Querfurth, K. von, in Schön- heidehammer, Königr. Sachsen. Verfahren zum Tempern von Eisengegenständen ohne Anwen- dung von Glühgefäßen. (D. P. 74867/1898)	678	Lunge, G., in Zürich, Schweiz, und Lyte, F. M., in London. Verfahren zur Darstellung von Aetzalkali, Salpetersäure und Eisenoxyd. (D. P. 74487/1898)	681
Sentinella, R. L., in London. Verfahren zur Herstellung eines Fluss- oder Reinigungsmittels für Eisen und Stahl. (D. P. 74469 1898)	678	— — — Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien und basischen Bleisalzen. (D. P. 74534/1898)	681
Stahl, W., in Niederfischbach bei Kirchen a. Sieg. Verfahren zur Bearbeitung kupferkies-, eisen- kies-, manganspath- und bitter- spathhaltiger Spatheisensteine. (D. P. 74490/1898)	678	Lyte, F. M., in London. Verfahren zur Darstellung von Alkalicar- bonaten und Chlor. (D. P. 74588 1898)	681
Moldenhauer, K., in Frankfurt a. M. Fällung von Gold aus Cyanidlösungen durch Aluminium. (D. P. 74582/1898)	678		
Heathfield, R., in Darlaston, Stafford, England. Verfahren zum Reinigen von elektrolytisch zu überziehenden Metallen. (D. P. 74402/1892)	679		

Seite	Seite
Lambilly, P. R. de, in Nantes. Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak. (D. P. 74276/1892)	substituirten Phenylhydrazinen und Salicylaldehyd. (D. P. 74691/1892)
682	686
Rotten, M. M., in Berlin. Verfahren zur Condensation des bei der unvollkommenen Verbrennung von Schwefelwasserstoff erzeugten gasförmigen Schwefels. (D. P. 74525/1892)	Einhorn, A., in München. Verfahren zur Darstellung von monomolecularen anorganischen Säurederivaten des Isoeugenols. (D. P. 74748/1892)
682	686
Krupp, Fr., in Essen a. d. Ruhr. Verfahren zur continuirlichen Erzeugung bzw. Regenerirung von Kohlenoxyd-Wasserstoffgasen bei der continuirlichen Wasserstoffdarstellung. (D. P. 73978/1892)	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von α -Formyl- β -phenylhydrazidobuttersäureester. (D. P. 74858/1892)
682	687
Heimsoth, W., in Hannover. Verfahren zur Herstellung von Briquettes aus Sägespänen. (D. P. 74511/1892)	Knoevenagel, E., in Heidelberg. Verfahren zur Darstellung des Methylendiacetessigesters und seiner Homologen. (D. P. 74885/1892)
683	687
Schirp, H., in Barmen. Verfahren und Vorrichtung zum Carbonisiren von Wolle. (D. P. 74500/1892)	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des α -Nitroalizarins. (D. P. 74212/1892)
683	687
Boehringcr, C. F., & Söhne, in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung einer resorbirbaren organischen Eisenverbindung. (D. P. 74533/1892)	Schneller, A., u. Wissa, W. J., in Amsterdam. Verfahren zur Gewinnung von Russ aus Kohlenstoffverbindungen. (D. P. 74270/1892)
684	688
Beilby, G. Th., in St. Kitts, Slatford, Grafsch. Midlothian, Nord-Britannien. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Cyanalkalien. (D. P. 74554/1892)	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine. (D. P. 74353/1892)
684	688
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure der Gallussäure. (D. P. 74602/1892)	Durand, K., Huguenin & Co., in Hünningen i. E. Verfahren zur Darstellung von Basen durch Condensation von Tolidin bezw. Dianisidin und <i>m</i> - oder <i>p</i> -Formaldehyd. (D. P. 74886/1892)
684	689
Knorr, L., in Jena. Verfahren zur Darstellung von Pyrazolderivaten aus β -Diketonen oder β -Ketoaldehyden der Fettreihe mit Hydrazin. (D. P. 74619/1892)	—, Verfahren zur Darstellung von Basen durch Condensation von Tolidin bezw. Dianisidin und <i>o</i> -Amidophenol mittels Formaldehyd. (D. P. 74642/1892)
685	690
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Piperazin. (D. P. 74628/1892)	Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Nilblau mit α -Naphthochinondichlorimid. (D. P. 74391/1891)
685	690
Actiengesellschaft für Anilin-Fabrication, in Berlin. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Sulfosäuren bei Gegenwart von Thierkohle. (D. P. 74639/1892)	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von α -Nitroalizarin. (D. P. 74481/1892)
686	690
Ross, J., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von Condensationsproducten aus α -alkyl-	Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe sauren Charakters aus Nitrodialkyl- <i>m</i> -amidophenol. (D. P. 74519/1892)
	690

Seite	Seite		
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von β -Nitroverbindungen der Oxyanthrachinone. (D. P. 74562/1893)	690	Verfahren zur Darstellung von α -Naphthol aus α -Naphthylamin. (D. P. 74879/1892)	694
Steinau in Nürnberg. Verfahren zur Darstellung einer aus Schwefelzink und schwefelsaurem Kalk bestehenden weissen Farbe. (D. P. 74591/1893)	691	Goldschmidt, G., in Berlin. Verfahren zur Verflüssigung und Haltbarmachung von thierischem Leim. (D. P. 74575/1893)	694
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von α -Nitroverbindungen der Oxyanthrachinonfarbstoffe. (D. P. 74598/1893)	691	Fiebig, Fr., in Steinau a. O. Verfahren zur Herstellung eines das Durchschlagen des Oeles durch die Politur hindernden Schleiföles. (D. P. 74568/1893)	694
Leonhardt, A. & Co., in Mülheim a. M. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl- <i>m</i> -amino-phenol und <i>m</i> -Diaminen der Benzolreihe. (D. P. 74690/1890)	691	Berger, E., in München. Herstellung haltbarer Malereien auf Kalkgrund mittels Wachs- und Fettsäuren. (D. P. 74839/1893)	695
Gallinek, A., in Berlin. Verfahren zur Darstellung von <i>m</i> -Diamidodibenzimidazol. (D. P. 74058/1892)	692	Laue, G., in Teplitz i. B. Herichtung von Holzplatten zu Malzwecken. (D. P. 74806/1893)	695
Cassella, L. & Co., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des α, α' -Acetnaphylendiamins. (D. P. 74177/1893)	692	Voland, Fr. & Co. in Paris. Verfahren zur Herstellung irisirender Gewebe und Papiere. (D. P. 74524/1893)	695
—, Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen aus Amidonaphtholdisulfosäure H. (D. P. 74593/1890)	692	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. (D. P. 74516/1892)	695
Durand, L., Huguenin & Co. in Hüningen i. E. Verfahren zur Herstellung von substantiven Azofarbstoffen mittels Dioxydiphenylmethan. (D. P. 74629/1892)	693	Köpp & Co. in Oestrich im Rheingau. Anwendung von Kieselfluorchromverbindungen in der Färberei und Zeugdruckerei. (D. P. 74529/1893)	696
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung der im Patente 40571 beschriebenen α -Naphtholsulfosäure. (D. P. 74644/1892)	693	Supf, Fr., in Nürnberg und Berlin. Bronzeteigfarben für den Zeugdruck. (D. P. 74452/1893)	696
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung benzylirter Azofarbstoffe. (D. P. 74699/1893)	693	—, Bronzeteigfarben für den Zeugdruck. (D. P. 74453/1893)	696
Oehler, K., in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von α -Naphtholdisulfosäuren aus α -Chlornaphthalindisulfosäuren. (D. P. 74744/1893)	693	Piper, G. A., in Rotterdam. Behandlung von Cacao. (D. P. 74260/1893)	696
Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von β -Dinaphthyl- <i>m</i> -phenylendiamin. (D. P. 74782/1892)	694	Delius, H., in Hannover. Flaschenverschluss für Sterilisationszwecke. (D. P. 74552/1893)	697
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.		Wolf, J. J., in Philadelphia, Pa., V. St. A. Metallspühne zum Klären von Bier und anderen Flüssigkeiten. (D. P. 73944/1892)	697
		Schneider, C. G. H., in Berlin. Verfahren zur Herstellung gehopfter Bierfarbe. (D. P. 74897/1893)	697
		Francke, G., in Berlin u. Lankow, Fr., in Ihlow bei Ratzeow. Verfahren zur Pressheferzeugung aus Kartoffeln. (D. P. 74680/1892)	697
		Tobell, J., in Zitzkow bei Prag. Vorrichtung an Deckcentrifugen für Zucker u. dergl. (D. P. 73878/1891)	698

Seite		Seite
<p>Demmin, Fr., in Berlin. Ein- richtung zum Decken von Zucker- platten, Blöcken u. s. w. direct im Fallgestell. (D. P. 78919 1893) 698</p> <p>Carstanjen, P., in Ancona, Italien. Neuerung an Schleudermaschinen mit Dampfdeckeinrichtung. (D. P. 74205 1893) 698</p> <p>Weyde, H. van der, in London. Verfahren zur Hervorbringung einer stellenweisen oder allge-</p>	<p>meinen Grössenänderung des Bil- des beim Photographiren. (D. P. 78828, 1892) 699</p> <p>Münchener Kunst- und Ver- lagsanstalt Dr. E. Albert & Co. in München-Schwabing. Verfahren zur Herstellung von Sealourastern. (D. P. 78966/1891) 699</p> <p>Kantor, G., in Berlin. Verfahren zur Herstellung farbiger Email- photographien. (D. P. 74261 1893) 699</p>	

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Actiengesellschaft für Ani- lin-Fabrication 686.	Gallinek, A. 692.	Neumayer, Th. 680.
Badische Anilin- und Soda- fabrik 690.	Goldschmidt, G. 694.	Nithack, R. 679.
Barr jun., W. 679.	Grambow, L. 677.	Oehler, K. 698.
Beilby, G. Th. 684.	Heathfield, R. 679.	Piper, G. A. 696.
Berger, E. 695.	Heimsoth, W. 688.	Querfurth, K. von 678.
Boehringer, C. F. & Söhne 684.	Henner, L. Ph. 680.	Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik 679.
Carstanjen, P. 698.	Hughes, H. 680.	Ross, J. 686.
Cassella, L. & Co. 692.	Kantor, G. 699.	Rotten, M. M. 682.
Chaplet, Fr. 676.	Katzenstein, R. 675.	Santurio, B. M. 676.
Daslen, R. M. 677.	Kay, D. Mac 679.	Schirp, H. 683.
Dahl & Co. 694.	Knoevenagel, E. 687.	Schneider, C. G. H. 697.
Delius, H. 697.	Knorr, L. 685.	Schneller, A. 688.
Demmin, Fr. 698.	Köpp, R & Co. 696.	Sentinella, R. L. 678.
Durand, L., Huguenin & Co. 689. 693.	Krupp, F. 682.	Stahl, W. 678.
Einhorn, A. 686.	Kuppert, E. 680.	Steinau 691.
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 684. 686. 688. 690. 691. 698. 695.	de Lambilly, P. R. 682.	Stouls, E. 676.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning 687. 690. 693. 694.	Lankow, Fr. 697.	Supf, Fr. 696.
Fiebig, Fr. 694.	Lauc, G. 695.	Tindal, H. 675.
Francke, G. 697.	Leonhardt, A. & Co. 891.	Tobell, J. 698.
	Lunge, G. 681.	Voland, Fr. & Co. 695.
	Lyte, F. M. 681.	Weyde, H. van der 699.
	Meix, J. O. 679.	Wiegand, A. 679.
	Meyenberg, A. 679.	Winkler, E. 677.
	Moldenhauer, K. 678.	Wisse, W. J. 688.
	Münchener Kunst- und Ver- lagsanstalt Dr. E. Albert & Co. 699.	Wolf, J. J. 697.

Sitzung vom 15. October 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit folgender Ansprache.

In der Zeit, wo die Mehrzahl von uns in der Masse der Ferien Erholung von anstrengender Arbeit und Kraft zu neuem Schaffen suchte, hat ein Forscher, zu dem wir alle mit Bewunderung und Verehrung aufblickten, seine ruhmvolle Laufbahn beschlossen. Am 8. September ist das Ehrenmitglied unserer Gesellschaft,

HERMANN VON HELMHOLTZ

nach eben vollendetem 73. Lebensjahr zu Charlottenburg in Folge eines Gehirnschlages gestorben. Wie zu erwarten war, hat die Trauerkunde weit über die wissenschaftlichen Kreise hinaus bei den Gebildeten aller Nationen schmerzliche Theilnahme hervorgerufen; denn wenn das zur Neige gehende Jahrhundert mit Recht das naturwissenschaftliche genannt wird, so ist auch nicht zu bezweifeln, dass es mit Helmholtz einen seiner vornehmsten Söhne verlor. Diese Stimmung beherrschte unverkennbar die grosse Trauerversammlung, welche am 12. September dem Geschiedenen die letzte äussere Ehre erwies, und die gleiche Ueberzeugung muss sich Jedem mit unwiderstehlicher Gewalt aufdrängen, der auch nur einen flüchtigen Blick auf den Umfang, die Tiefe und die Fruchtbarkeit seiner Geistesarbeit geworfen hat. Was man schon vor 2 Jahrhunderten bei Descartes und Leibniz fast als ein Wunder ansah, die mit schöpferischer Kraft verbundene, universale Durchbildung in allen realen Wissenschaften, das hat Helmholtz in unserer Zeit der Arbeitheilung noch einmal und wahrscheinlich zum letzten

Male gezeigt in der Fähigkeit, auf allen Gebieten der Naturforschung, der Mathematik und Erkenntnistheorie grundlegende Beobachtungen anzustellen und neue weittragende Theorien daraus abzuleiten.

Diese staunenswerthe Vielseitigkeit des Wissens und Könnens wird etwas begreiflicher durch die Schilderung, welche Helmholtz selbst bei Gelegenheit seines 70jährigen Geburtstages in einer herrlichen Rede von seiner geistigen Entwicklung gegeben hat.

Geboren am 31. August 1821 zu Potsdam als Sohn eines Gymnasiallehrers war er in den ersten sieben Lebensjahren kränklich und vielfach an das Bett gefesselt; Bilderbücher und Spiel mit Bauhölzchen bildeten seine Unterhaltung. Schon hier zeigte sich die hervorragende Veranlagung für räumliche Betrachtungen; denn als er später in der Schule an die Lehre der Geometrie kam, waren ihm zur Ueberraschung der Lehrer fast alle Thatsachen von den Kinderspielen her durch die Anschauung bekannt. Doch mehr als die abstracten Raumformen fesselten ihn bald die Erscheinungen der Wirklichkeit, und angeregt durch häufige Ausflüge in die schönen Umgebungen seiner Vaterstadt wuchs mit der Liebe zur Natur seine Neigung zur Physik, deren erste Bruchstücke ihm auf der Schule bekannt wurden.

»Hier war ein reicher und mannigfaltiger Inhalt mit der vollen Machtfülle der Natur, der unter die Herrschaft des begrifflich gefassten Gesetzes zurückgeführt werden konnte. So lauten seine eigenen Worte, und der Wunsch, dies zu vollbringen war der Gegenstand seiner Jugendträume und ist das Programm seiner ganzen Lebensarbeit geblieben. Bei einer frühzeitig schon so ausgesprochenen Neigung zur späteren Berufsthätigkeit liegt die Gefahr einseitiger Entwicklung recht nahe. Was Helmholtz davor schützte, war ausser seiner Pflichttreue als Schüler der Einfluss des philologisch und philosophisch hochgebildeten Vaters, und wenn der Sohn später neben naturwissenschaftlichen Fragen auch die höchsten Probleme der Erkenntnistheorie zu behandeln oder die Verirrungen der Metaphysik erfolgreich zu bekämpfen wusste, so wurde der Grund zu seinen Kenntnissen auf diesem Gebiete zweifellos durch die philosophischen Gespräche ge-

legt, welche er als Knabe den Vater mit Amtsgenossen hatte führen hören.

Selbst bei der Wahl des Berufs konnte Helmholtz noch nicht frei seiner Neigung folgen, sondern wurde durch äussere Umstände zum Studium der Medicin geführt. Aber auch diesen Zwang hat er in späteren Jahren als ein Glück gepriesen. »Nicht allein, dass ich in einer Periode in die Medicin eintrat, wo Jemand, der in physikalischen Betrachtungsweisen auch nur mässig bewandert war, einen fruchtbaren jungfräulichen Boden vorfand, sondern ich betrachte auch das medicinische Studium als diejenige Schule, welche mir eindringlicher und überzeugender als es irgend eine andere hätte thun können, die ewigen Grundsätze aller wissenschaftlichen Arbeit gepredigt hat, Grundsätze so einfach und doch immer wieder vergessen, so klar und doch immer wieder mit täuschendem Schleier verhängt«.

So wurde er 1838 Zögling des Friedrich Wilhelms-Instituts, einer militairärztlichen Lehranstalt in Berlin, vollendete hier seine Universitätsstudien und trat 1843 als Compagniechirurg zu Potsdam in den praktischen Militairdienst. Schon war er der wissenschaftlichen Welt nicht mehr unbekannt, denn seine Doctorschrift aus dem Jahre 1842 behandelte eine wichtige anatomische Beobachtung, den Eintritt der Nervenfasern in die Ganglienzellen. Die Geschichte dieser ersten Entdeckung ist bezeichnend für die Schwierigkeiten, welche sich damals einer Experimentaluntersuchung entgegenstellten. Weil mikroskopische Demonstrationen im Lehrplane jener Zeit fast ganz fehlten, hatte der wissenschaftstüchtige Student schon lange den Wunsch gehegt, zur Selbstbelehrung ein eigenes Mikroskop zu besitzen, ohne aber die Mittel dafür aufbringen zu können. Da erkrankte er am Typhus, wurde monatelang in der Berliner Charité unentgeltlich gepflegt und fand bei der Genesung in den aufgesparten kleinen Einkünften die für den Erwerb des Instruments ausreichende Summe.

Dasselbe kam dann bald bei jener anatomischen Untersuchung zu Ehren und diente auch bei einer zweiten biologischen Arbeit über Gährung und Fäulniss, welche er unmittelbar nachher in dem Laboratorium von G. Magnus ausführte. Durch dieselbe trat Helmholtz zum ersten Male

in Beziehungen zur Chemie, allerdings zunächst mehr im streitbaren Sinne; denn er bewies durch seine Versuche schärfer, als es Cagniard de la Tour oder Schwann möglich gewesen war, dass beide Vorgänge keineswegs, wie Liebig lehrte, rein chemische Zersetzungen seien, dass namentlich die alkoholische Gärung durchaus an die Anwesenheit der Hefepilze gebunden sei, die nur durch Fortzeugung entstehen.

Aber neben diesen Experimentaluntersuchungen, welche schon die Neigung verrathen, Probleme von fundamentaler Bedeutung anzugreifen, vollbrachte der jugendliche Forscher eine theoretische Arbeit, welche zu den glänzendsten Grossthaten der Physik gehört und allein zur Begründung seines Ruhmes genügen würde, die allgemeine Formulierung des Gesetzes der Erhaltung der Kraft (1847). Die Anregung dazu erhielt er gerade so wie Robert Mayer durch physiologische Betrachtungen. Während seiner Studienzeit fühlte er sich nämlich am meisten durch den grossen Physiologen Johannes Müller angezogen, um welchen sich gerade zu jener Zeit eine stattliche Schaar begeisterter und talentvoller Schüler, wie E. du Bois-Reymond, Brücke, Virchow, versammelt hatte.

In diesem geistig angeregten und unternehmungslustigen jugendlichen Kreise stiess die herrschende, von Stahl überlieferte und auch von Müller noch getheilte Anschauung, dass die Wirksamkeit der physikalischen und chemischen Kräfte im Organismus der Oberherrschaft einer im Tode verschwindenden Lebenskraft unterworfen sei, auf ernstliche Bedenken und Helmholtz, der unter ihnen physikalisch am besten gebildet war, kam durch reifliche Ueberlegung zu dem Schluss, dass die Theorie Stahl's jedem lebenden Körper die Natur eines Perpetuum mobile beilege. Das führte ihn weiter zu der Frage: Welche Beziehungen müssen zwischen den verschiedenartigen Naturkräften bestehen, wenn allgemein kein Perpetuum mobile möglich sein soll? Die Antwort darauf gab er in der Abhandlung über die Erhaltung der Kraft. Das darin ausgesprochene Princip war keineswegs ganz neu. In der Mechanik galt es seit Jahrhunderten, und für die Beziehungen zwischen Wärme und Arbeit war es von Carnot, Joule und R. Mayer kurz vorher erkannt. Aber

diese Einzelsätze hat Helmholtz, welcher übrigens mit den Untersuchungen seiner Vorgänger nur wenig bekannt geworden war, als Specialfälle unter ein ganz allgemeines Gesetz geordnet und an der Hand der Thatsachen gezeigt, dass dasselbe für alle mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen, optischen oder chemischen Vorgänge gültig ist. Wie man auch die Prioritätsfrage ansehen will, jedenfalls bleibt Helmholtz das Verdienst, die allgemeine mathematische Formulirung und die sichere Begründung des Energiegesetzes gegeben zu haben.

Dass dasselbe jetzt zusammen mit dem Princip der Unzerstörbarkeit des Stoffs die Grundlage unserer ganzen Naturbetrachtung bildet, dass ferner seine weitere Ausgestaltung und Ausnützung eine der dankbarsten Aufgaben der Physik geworden ist, sind allbekannte Dinge.

In schroffem Gegensatze zu ihrer wahren Bedeutung stand die Aufnahme, welche die Helmholtz'sche Darlegung bei den älteren Physikern fand. Mit der Abhandlung von R. Mayer über das mechanische Aequivalent der Wärme theilte sie das Schicksal, von Poggendorff, dem Redactor der Annalen der Physik, abgewiesen zu werden; auch in den Kreisen der Berliner Akademie wurde sie für ein Product Hegel'scher Philosophie gehalten und mit grossem Misstrauen betrachtet. Um so freudigeren Beifall fanden die neuen Ideen bei seinen jüngeren Freunden, namentlich E. du Bois-Reymond und bei den Mitgliedern der kurz vorher begründeten physikalischen Gesellschaft zu Berlin. Helmholtz selbst erhielt durch die Auffindung des Energiegesetzes unmittelbare Anregung zu einigen experimentellen Versuchen über Stoffwechsel und über Wärmeentwicklung bei der Muskelaction, welche ihm besonderen Nutzen brachten, weil sie von Neuem die Aufmerksamkeit von J. Müller erregten. Denn dessen Bemühungen und Einfluss bei der Preussischen Unterrichtsverwaltung verdankte es Helmholtz, dass er 1848 aus dem Militärdienst entlassen und als Lehrer der Anatomie an die Kunstakademie zu Berlin berufen wurde. Schon im folgenden Jahre ging er an Stelle von Brücke als Professor der Physiologie und allgemeinen Pathologie an die Universität zu Königsberg.

Hier begann die lange Reihe glänzender Entdeckungen, welche Helmholtz an die Spitze der experimentellen Physiologie stellten, mit der genauen Messung der Zeit, welche zur Fortpflanzung eines Reizes in motorischen Nerven und im Rückenmark erforderlich ist. Bald darauf folgte die Erfindung des Augenspiegels, welche eine neue Epoche in der Augenheilkunde herbeiführte. Aber sie bildete nur den Anfang der umfassenden Untersuchungen über das Sehen, in welchen physikalische, physiologische und anatomische Beobachtungen einander ablösen und welche schliesslich in mustergiltiger Form in dem grossen Handbuch der physiologischen Optik zusammengestellt sind. Die völlige Reform der Dioptrik, die richtige Erklärung der Accomodation und die bessere Begründung der von Th. Young aufgestellten Theorie der Farbenempfindung bilden neben vielem Anderen die Frucht dieser klassischen Studien, an welche später (1873) noch eine erschöpfende Untersuchung über die Grenzen der Leistungsfähigkeit der Mikroskope anknüpft. Noch wunderbarer sind die akustischen Arbeiten; auch hier müssen wieder alle Hilfsmittel der experimentellen Kunst und der mathematischen Analyse seinem Genie gehorchen, bis das ganze Gebiet vom anatomischen Bau des Ohres bis zum Wesen der Harmonie erobert ist. Sein zweites berühmtes Werk »die Lehre von den Tonempfindungen« giebt Kunde von der Arbeit, welche nöthig war, um das Räthsel der Consonanz und Klangfarbe zu lösen und der Musiklehre eine neue, festere Begründung zu geben.

So gross der Umfang und die Tiefe solcher Studien auch selbst bevorzugten Denkern erscheinen mögen, das Uebermaass geistiger Kraft, über welches Helmholtz verfügte, fand darin kein Genüge, denn niemals hat er aufgehört, nebenher physikalische oder mathematische Aufgaben ganz anderer Richtung zu bearbeiten, und als er endlich im Jahre 1871 auch nach seiner äusseren Stellung zur Physik übergegangen war, ist seine schöpferische Thätigkeit fast ausschliesslich dieser Disciplin gewidmet gewesen. Um eine getreue Schilderung derselben zu geben, müsste man die Geschichte der Physik in den letzten 40 Jahren schreiben, so umfassend und tiefeingreifend ist auch dort sein Wirken. Drum können hier nur noch diejenigen Untersuchungen flüchtig erwähnt

werden, welche speciell die Chemie berühren. Das gilt zunächst von einer mathematischen Betrachtung der Wirbelbewegungen in Flüssigkeiten. Indem Helmholtz das Problem, an welchem sich die grossen Mathematiker seit Euler vergebens versucht hatten, löste, gelangte er zum Begriff des Wirbelfadens und Wirbelrings. Letztere sind bei gewissen Voraussetzungen über die Natur der Umgebung unzerstörbar und ziehen sich gegenseitig an oder stossen sich ab, je nach der Art der Bewegung. Sie besitzen also die wesentlichen Eigenschaften, welche wir den chemischen Atomen beilegen und bekanntlich hat der mit Helmholtz befreundete, grosse schottische Physiker W. Thomson nicht gezögert, diese Analogie für den Ausbau der Atomlehre zu benutzen. Ob seine Betrachtungen einen realen Werth haben, muss allerdings die Zukunft erst zeigen.

Von acuterer Wirkung für unsere Wissenschaft sind jedenfalls die Beiträge, welche Helmholtz zur Thermodynamik chemischer Vorgänge geliefert hat, und welche namentlich die als umkehrbare Prozesse zu betrachtenden Dissoziationserscheinungen von einer neuen Seite beleuchten.

Noch mehr Förderung darf die Chemie endlich von seinen elektrischen Studien erwarten, durch welche u. A. die elektrochemische Theorie von Berzelius zu neuem Leben erweckt worden ist. Wie er in der geistvollen, zum Gedächtniss von Faraday 1881 gehaltenen Rede darlegt, führt das elektrolytische Gesetz Faraday's in Verbindung mit der modernen Atomlehre zu dem Schluss, dass bei der Elektrolyse auch die Elektrizität, positive sowohl wie negative, in bestimmte Elementarquanta getheilt ist, welche sich wie Atome der Elektrizität verhalten, und dass jedes Ion für jeden seiner Valenzwerthe mit einem solchen elektrischen Elementarquantum vereinigt ist.

Da nun die meisten chemischen Verbindungen, auch solche, welche man gewöhnlich als Nichtelektrolyte bezeichnet, unter den richtigen Bedingungen die Merkmale der Elektrolyse zeigen, da ferner bei weitem die mächtigsten unter den chemischen Kräften elektrischen Ursprungs sind, so folgert Helmholtz weiter, dass jedes chemische Atom an jeder Valenzstelle mit einem solchen elektrischen Quantum positiver oder negativer Art beladen sei, und dass bei der

Vereinigung zweier Atome die einander entgegengesetzten Ladungen an einander haften. Dass die mächtig aufstrebende Elektrochemie der Neuzeit in dieser Theorie schon viele Anregung gefunden hat und wohl noch mehr finden wird, ist unbestreitbar.

Aber nicht nur die Erscheinungen der Wirklichkeit haben das Interesse des grossen Forschers gefesselt. Durch die Untersuchungen über Sinnesempfindungen wurde er auch auf das Gebiet der Erkenntnistheorie geführt. Seine Betrachtungen gipfeln hier in dem Satze, dass »die Sinnesempfindungen nur Zeichen für die Beschaffenheit der Aussenwelt sind, deren Deutung durch Erfahrung gelernt werden muss«. Am ausführlichsten entwickelte er diesen Gedanken in der gehaltvollen Rede »Die Thatsachen in der Wahrnehmung« nachdem er 9 Jahre früher (1869) anknüpfend an eine Untersuchung von Riemann in einem Vortrage »Ueber den Ursprung und die Bedeutung der geometrischen Axiome«, letztere ebenfalls als Erfahrungssätze gekennzeichnet hatte.

Der äussere Lebensgang von Helmholtz war bewegter als bei den meisten Gelehrten. Nicht nur dass er öfters den Aufenthalt wechselte, wie es bei hervorragenden und deshalb viel begehrten Universitätslehrern in der Regel der Fall ist, aber fast ebenso oft hat er die Berufsthätigkeit verändert. Wie er als Militärarzt begonnen und in rascher Folge Lehrer an der Berliner Kunstakademie, dann Professor der Physiologie und Anatomie zu Königsberg wurde, ist schon erwähnt. Von dort ging er 1855 in gleicher Eigenschaft nach Bonn und 3 Jahre später nach Heidelberg, wo er nur noch die Physiologie zu vertreten hatte. 1871 übernahm er als Nachfolger seines ehemaligen Lehrers G. Magnus die Professur der Physik zu Berlin. Als man ihn endlich 17 Jahre später an die Spitze der auf Anregung von W. v. Siemens gegründeten Physikalisch-technischen Reichsanstalt rief, blieb er auf dringenden Wunsch seiner Collegen und der Preussischen Unterrichtsverwaltung im alten Verbands der Universität, und erst der Ausbruch der tödtlichen Krankheit setzte seiner Lehrthätigkeit, welche zuletzt auf Vorlesungen über specielle Kapitel der mathematischen Physik beschränkt war, ein Ziel. Die Wirkung von Helmholtz Vortrag auf die Studirenden ist nach dem Grade ihrer Be-

gabung und Vorbildung recht verschieden gewesen, da er in Folge seiner eigenen Geistesanlage vielleicht unbewusst an den Zuhörer höhere Ansprüche stellte, als es in elementaren Vorlesungen üblich ist. Dafür wirkte er auf die fortgeschritteneren Schüler um so anregender und nachhaltiger. Das vollkommenste Zeugnis seines hervorragenden Lehrtalents und seiner machtvollen Darstellungskunst hat er sich aber in den zahlreichen Reden und populären Vorträgen gegeben, welche nach Form und Inhalt mit Recht als Meisterwerke gelten. Hier sucht und findet nicht allein der gebildete Laie, sondern ebenso der Naturforscher wissenschaftliche Belehrung und künstlerischen Genuss. In ihnen spiegelt sich aber auch neben der vollkommenen Harmonie des Geistes der sittliche Ernst und die vornehme Gesinnung des Verfassers wieder. Den vollen Eindruck seiner edlen Persönlichkeit konnten allerdings nur diejenigen in sich aufnehmen, welchen es vergönnt war, mit ihm in unmittelbaren Verkehr zu treten. Neben tiefer Gemüthlichkeit war Besonnenheit der Grundzug seines Charakters, welche aus der Klarheit des Denkens und Empfindens entsprang und sich äusserlich in grosser Ruhe und Sicherheit des Wesens zu erkennen gab. Dazu gesellte sich wohlwollende Freundlichkeit gegen Jedermann, Milde des Urtheils in persönlichen Fragen, weiter Blick in geschäftlichen Dingen und die Gewohnheit, bei allen wichtigen Entscheidungen nur sachlichen Erwägungen zu folgen. Der Summe solcher Eigenschaften verdankte Helmholtz die schwärmerische Verehrung der Schüler und Freunde, die neidlose Anerkennung der Collegen und den maassgebenden Einfluss in den zahlreichen Behörden oder Corporationen, welchen er während der letzten Periode seines Lebens angehörte.

Reiche äussere Ehren sind ihm erwiesen geworden; zumal die Feier seines 70 jährigen Geburtstags gestaltete sich zu einer so grossartigen Huldigung, wie sie wohl noch keinem Gelehrten zu Theil wurde.

Und wenn der befangene Blick der Zeitgenossen im Staunen über die Höhe seines Gedankenflugs den ganzen Umfang seines Wirkens kaum zu umfassen vermochte, so wird der Nachwelt der Einfluss seiner Arbeit auf den Fortschritt der Wissenschaft klarer und drum die Kraft seines Genius noch gewaltiger erscheinen.

Wir aber dürfen uns glücklich schätzen, einen solchen Meister in unserer Mitte gesehen und unter dem lebendigen Eindruck seiner Persönlichkeit den wahren Maassstab für geistige und sittliche Grösse gewonnen zu haben.

Leider bin ich genöthigt, so fährt der Vorsitzende fort, Ihnen noch drei weitere Trauermeldungen zu machen. Am 6. October ist der verdienstvolle Botaniker

NATHANAEL PRINGSHEIM,

welcher unserer Gesellschaft seit vielen Jahren angehörte, nach kurzer Krankheit in Berlin verschieden. Geboren 1823 zu Wziesko in Schlesien, begann er seine Studien zu Breslau als Mediciner, ging aber bald zur Botanik über und promovirte in diesem Fache zu Berlin. Hier habilitirte er sich 1851 als Privatdocent und wurde 5 Jahre später in die Akademie der Wissenschaften aufgenommen. 1864 folgte er einem Rufe an die Universität Jena als Nachfolger von Schleiden, kehrte aber 1868 nach Berlin zurück, um von nun an als Privatgelehrter und Akademiker ausschliesslich seinen wissenschaftlichen Arbeiten zu leben. Zu dem Zwecke gründete er aus eigenen Mitteln ein botanisches Laboratorium, in welchem auch eine kleine Anzahl jüngerer Fachgenossen Aufnahme fanden.

Der Schwerpunkt von Pringsheim's wissenschaftlichen Leistungen liegt auf morphologischem und entwicklungs-geschichtlichem Gebiete. Seine Untersuchung über die Befruchtung und Keimung der Algen und das Wesen des Zeugungsaktes, welche eine ganze Reihe ähnlicher Studien im Gefolge hatte, ist nicht allein von grundlegender Bedeutung für die Kenntniss der Algen und Gefässkryptogamen gewesen, sondern hat auch die allgemeine Lehre von der Zeugung beeinflusst. Weniger glücklich war Pringsheim bei den mühsamen Versuchen, die Rolle des Chlorophylls bei der Assimilation der Kohlensäure zu ermitteln. Aber wenn auch seine Annahme, dass der Farbstoff nur eine Schutz-

wirkung ausübe, heute wohl von keinem Pflanzenphysiologen mehr getheilt wird, so verdankt man ihm doch eine Reihe von Beobachtungen über den räthselhaften Vorgang, welche der späteren Lösung der wichtigen Frage wohl zu Statten kommen mögen.

Ein weiteres Verdienst von Pringsheim ist die Gründung und dauernde Leitung der »Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik«, welche zu den angesehensten Zeitschriften seines Fachs gehören.

In Zürich starb am 5. August der Professor der Chemie am eidgenössischen Polytechnicum

KARL HEUMANN

im Alter von 43 Jahren. Er studirte zuerst an der technischen Hochschule seiner Vaterstadt Darmstadt, dann in Heidelberg unter R. Bunsen, und zuletzt in Berlin unter persönlicher Leitung von A. W. Hofmann. Nachdem er später in Heidelberg promovirt hatte, wurde er Privatdocent zu Darmstadt. Seit dem Jahre 1877 war er als Assistent und Professor in der chemisch-technischen Abtheilung des Züricher Laboratoriums thätig und erwarb sich in dieser Stellung durch seine Leistungen als Lehrer sowie durch seine persönliche Liebenswürdigkeit die Anerkennung der Collegen und die Zuneigung der Studirenden.

Literarisch bekannt wurde Heumann zuerst durch 4 Abhandlungen »Beiträge zur Theorie leuchtender Flammen«, in welchen er den Nachweis führte, dass das Leuchten der gewöhnlichen Flammen durch die von Davy behauptete Anwesenheit von festem Kohlenstoff erklärt werden müsse. Sehr eingehend beschäftigte er sich ferner mit der Zusammensetzung und den Derivaten des Ultramarins. Später folgten zahlreiche kleinere Arbeiten über Azo- und Diazokörper, über die Chloride der Schwefelsäure und schwefligen Säure, über Phenylderivate des Aethans u. s. w. Die glück-

lichste Beobachtung Heumann's war aber die neue Synthese des Indigos aus Phenylglycin, welche eine Zeit lang in technischen Kreisen Aufsehen erregte, weil man glaubte, dass sie sich zur fabrikmässigen Darstellung des Farbstoffs eignen werde.

Ein besonderes Verdienst hat sich Heumann endlich durch seine »Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie« erworben. In dem Buche sind nicht allein die in der Literatur beschriebenen, sondern auch sehr viele früher nur in der Tradition der Laboratorien bekannte Vorlesungsversuche der besten Lehrer zusammengestellt und vielfach durch eigene Beobachtungen des Verfassers ergänzt. In Folge dessen ist das Werk, welches schon die 2. Auflage erlebte, für den jüngeren Docenten der Chemie und noch mehr für den Vorlesungsassistenten ein fast unentbehrlicher Rathgeber.

Die vielverzweigte Thätigkeit des kenntnisreichen und strebsamen Forschers wurde leider durch ein Lungenleiden vielfach unterbrochen, welches vor 11 Jahren angeblich nach dem Einathmen von Chlordämpfen begann und schliesslich zum Tode führte.

Am 25. Juli verschied plötzlich zu London

DR. C. R. ALDER WRIGHT

im Alter von 49 Jahren in Folge von Diabetes mellitus.

Auf den Wunsch des Vaters widmete er sich zuerst dem Ingenieurfach, ging aber bald zur Chemie über und wurde Schüler des Owens College zu Manchester. Nach Beendigung der Studien war er kurze Zeit in der Soda-Industrie thätig und wurde dann Assistent an dem bekannten Laboratorium des Thomashospitals zu London. Wright war eine vielseitig angelegte Natur, den es drängte, sein Beobachtungstalent und seine Neigung zu theoretischen Speculationen auf

den verschiedensten Gebieten der technischen, systematischen und physikalischen Chemie zu bethätigen. Noch aus seiner Studienzeit stammt seine erste Publication über die Wirkung des Lichts auf photographische Papiere. Dann folgen werthvolle Untersuchungen über die Pflanzen-Alkaloide, namentlich über die Opiumbasen, welche er zum Theil gemeinschaftlich mit Matthiessen oder Backett u. A. ausführte, oder über Terpene und ätherische Oele. Gleichzeitig beschäftigte er sich mit analytischen Arbeiten bei der Soda- und Schwefelsäurefabrikation, mit anorganischen Versuchen über Palladiumwasserstoff, Mangansuperoxyd, Metalllegirungen und eingehend mit verschiedenen Problemen der chemischen Dynamik. Besonders zahlreich sind auch seine technischen Mittheilungen über Fragen der Soda-, Seifen- und Leuchtgasfabrikation, über Anwendung von Kupferammoniumverbindungen, Aluminiumlegirungen u. s. w. Welches Ansehen Wright schon frühzeitig in seinem Vaterlande genoss, beweist der Umstand, dass man ihn 1874 zur Uebernahme einer der bekannten Abendvorlesungen in der Royal Institution einlud und ihn später als Mitglied in die Royal Society aufnahm.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken der Gestorbenen zu ehren.

Zu den Geschäften übergehend erwähnt der Vorsitzende zunächst, dass die in der ausserordentlichen Generalversammlung vom 28. Mai 1894 beschlossene Aenderung der Statuten vom Oberpräsidenten der Provinz Brandenburg unter dem 8. August 1894 genehmigt worden sei und seitdem zu Recht bestehe. Dem nächsten Heft der Berichte werde ein Blatt beigelegt werden, welches diese Aenderung als Nachtrag zu den bisher geltenden Gesellschaftsstatuten bringe.

Nachdem der Vorsitzende hervorgehoben hatte, dass der Wiederbeginn der Gesellschafts-Arbeiten in glücklicher Weise durch den aussergewöhnlichen Gegenstand der Tagesordnung, den umfassenden Vortrag des Hrn. Prof. R. Fittig aus Strassburg über die von ihm mit so vielem Erfolge studirten ungesättigten Säuren inauguriert werde, begrüsst er ausser Hrn. Fittig die anwesenden auswärtigen Mitglieder, HH. Prof. Anschütz aus Bonn und Dr. Biltz aus Greifswald.

Am Schlusse des mit lebhaftem Beifall aufgenommenen Vortrages sprach der Vorsitzende Hrn. Prof. Fittig den Dank der Gesellschaft für seine interessanten Mittheilungen aus. Dieselben hätten von Neuem bewiesen, welch' grossen Nutzen solche zusammenfassenden Darstellungen grösserer Experimentalarbeiten durch die Autoren selbst darbieten, und er zweifle nicht daran, dass allen Anwesenden die reiche Belehrung des Abends höchst willkommen gewesen sei.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ehring, C., München;	
Kreichgauer, Anton,	} Würzburg;
Paul, J.,	
Strauss, P.,	
Fink, E., Charlottenburg;	
Lewinsky, Dr. M.,	} Berlin;
Euler, H. von,	
Kreichgauer, Andreas,	} Halle;
Prentice, B.,	
Köthner, P.,	
Wróblewski, Dr. A., Bern;	
Seitz, C. A. C., Zürich;	
Meulen, P. H. van der, Leeuwarden, Holland;	
Wagner, Prof. G., Warschau.	

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Wacker, Dr. Leonhard, Amalienstr. 92, I, München (durch L. Lederer und G. Cohn);	
Zinkeisen Ed.,	} Chem. Inst., Kiel (durch Th. Curtius und L. Rügheimer);
Detert, W.,	
Lehmann, L.,	

- Vortmann, Dr. Georg, Fuchsthalerstr. 8, Wien IV (durch R. Wegscheider und C. Paal);
 Müller, Dr. Ferd., Mainkur bei Frankfurt a. M. (durch F. Klingemann und A. Pagenstecher);
 Rüdert, Herm., Rohrbacherstr. 14, Heidelberg (durch H. Biltz und L. Gattermann);
 Weiler, Max, Gaisbergstr. 27, Heidelberg (durch P. Janasch und L. Gattermann);
 Krauth, Wilh., Niddastr. 64, Frankfurt a. M. (durch E. Uhlemann und C. Eickemeyer);
 Stieglitz, Dr. Julius, Universität, Chicago (durch U. Nef und G. Thurnauer);
 Tiesenholt, Woldemar, Techn. Inst., St. Petersburg (durch A. Kurbatow und L. Jawein);
 Naschhold, W., Techn. Hochschule, Stuttgart (durch C. Haeussermann und M. Philip);
 Archdeacon, W. H., } Yorkshire College, Leeds
 Nirst, H. K., } (durch J. B. Cohen und H. Ingle);
 Lehmann, Apotheker, Mariannenstr. 11, II, Berlin NW. (durch F. Tiemann und G. Lebbin);
 Rateann, Dr. A. de, Boulevard } Genf (durch C. Graebe
 des Philosophes 8, } und P. A. Guye);
 Jordan, C., Chem. Inst., }
 Stanojewitsch, D.J., Ingenieurlieutenant, Chem. techn. Labor.,
 Stuttgart (durch C. Haeussermann und M. Philip);
 Clairmont, Walter, Chemieschule, Mül- } (durch
 hausen i. E. } E. Noelting und
 Kroll, M., Fabrik Poznanski, Lodz, Polen } E. Wild);
 Mohr, E. C. J., Schotersingel 53, }
 Haarlem } (durch
 Brascamp, E. W., Kerkstraat 254, } J. H. van't Hoff und
 Amsterdam } H. Goldschmidt);
 Illgen, Dr. Herm., Crimmitschau i. S. (durch E. Rimbach und G. Pistor);
 Perkin, J. Mollwo, Chem. Labor., Würzburg (durch A. Hantzsch und F. Reitzenstein).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

739. Power, Frederick B. Descriptive Catalogue of essential oils and organic preparations. New York (1894).
 740. Ahrens, Felix B. Organische Chemie für Aerzte in 12 Vorlesungen. Stuttgart 1894.
 741. Bunge, N. Cursus der chemischen Technologie. 1. Lfrg. (Wasser, Brennstoffe, Heizung, Beleuchtung). Kiew 1894. (Russisch.)

742. V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 7. Aufl. Bearbeitet von R. Anschütz. I. Bd.: Die Chemie der Fettkörper. Bonn 1894.
396. Ladonburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 63. (Valeriansäuren—Verwandtschaft).
743. Häussermann, C. Industrielle Feuerungsanlagen. I. Hälfte. Stuttgart 1894.
744. Curtman, Chas. O. Lessons in qualitative and volumetric chemical analysis. 4 edit. St. Louis 1894.
441. Hallei. Rapport de . . . Comité 19. Produits chimiques et pharmaceutiques, matériel de la peinture, parfumerie, savonnerie. (Exposition internationale de Chicago en 1893). Paris 1894.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

486. Rudolph Fittig: Ueber ungesättigte Säuren.
(Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 15. October 1894.)

Meine Herren!

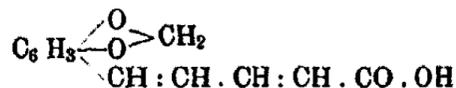
«Les acides non saturés ont été jusqu'ici fort peu étudiés, principalement dans la serie grasses». Mit diesen Worten beginnt eine im Juni dieses Jahres von einem jungen französischen Chemiker publicirte Abhandlung¹⁾. Die Worte hatten gewissermaassen etwas Tröstendes für mich, denn ich war, aufrichtig gesagt, schon bisweilen in Furcht, dass die Detailstudien, welche mich und eine grosse Anzahl meiner Schüler so lange Zeit hindurch vorzugsweise beschäftigt haben, die Fachgenossen ermüden könnten, dass diese von den immer wiederkehrenden Abhandlungen über ungesättigte Säuren allmählich etwas übersättigt werden könnten. Auch die ehrenvolle Aufforderung unseres verehrten Vorstandes, Ihnen heute einen zusammenfassenden Bericht über diese Untersuchungen zu geben, ist mir ein Beweis dafür, dass meine Befürchtung nicht ganz zutreffend war, aber auch zugleich dafür, dass die obigen Worte des französischen Chemikers heute doch wohl nicht mehr ganz richtig sind. Sie waren es, glaube ich, als ich meine Untersuchungen begann, es war damals nur eine

¹⁾ Moureu, Ann. Chim. Phys. [7], 2, 145.

sehr kleine Zahl von ungesättigten Säuren bekannt und durch die wichtigen Arbeiten von Kekulé, Baeyer u. A. wusste man, dass sie, ähnlich wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe die Fähigkeit besitzen, sich direct mit Halogenen und zum Theil auch mit Wasserstoff zu verbinden. Als einzige Methode, ihre Constitution und den Ort der doppelten Bindung zu ermitteln, hatten wir damals nur die Methode der Kalischmelze, bei welcher die ungesättigten Säuren sich an der Stelle der doppelten Bindung spalten und zwei Moleküle gesättigter Säuren liefern sollten. Auf die damals bekannten ungesättigten einbasischen Säuren angewandt, mussten diese sämtlich, wie wir heute sagen, $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren sein, d. h. die doppelte Bindung zwischen dem ersten und dem zweiten Kohlenstoffatom von der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{OH}$ an haben. Sie werden aus der folgenden Darlegung ersehen, wie diese Methode mich im Laufe meiner Arbeiten wiederholt irre geführt und mir bisweilen die Erkennung der Wahrheit sehr erschwert hat — die Spaltung des Moleküls an der Stelle der doppelten Bindung war ja so ausserordentlich plausibel — bis ich die Ursache und die Nothwendigkeit, dass diese Methode, obgleich sie auf richtiger Basis ruht, doch zu unrichtigen Resultaten führen muss, erst durch die Arbeiten der letzten Jahre klar erkannte.

Gestatten Sie mir, dass ich ihnen im Allgemeinen chronologisch entwickle, wie ich durch diese Untersuchungen allmählich zu einer immer klareren Erkenntniss der auf diesem Gebiete herrschenden Gesetzmässigkeiten gelangt bin.

Den ersten Anstoss zu diesen jahrelangen Arbeiten gab mir die Untersuchung der Piperinsäure. Man wusste damals über diese eigentlich nichts weiteres, als ihre empirische Formel, und dass sie die Fähigkeit besitzt, zwei Wasserstoffatome aufzunehmen. Es erforderte viele Arbeit um aus der rohen Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$ die Constitutionsformel:



herauszuarbeiten, eine Formel, an der die Kritik späterer Jahre nichts zu ändern gefunden hat. Aber ich hatte dabei viel gelernt, wenn es gleich in Bezug auf die lange Seitenkette mehr ein Zufall, als eine scharfe Beweisführung war, welcher mich das Richtige finden liess. Die Worte, mit welchen ich im Jahre 1874 diese Abhandlung schloss:

»Es ist möglich, dass spätere Untersuchungen in Betreff der Constitution der mit dem Benzolrest verbundenen Kohlenstoffkette zu einem anderen Resultate führen werden, es sind ja im Augenblick unsere Kenntnisse über das chemische Verhalten solcher ungesättigten Gruppen noch sehr beschränkt«

drücken diese Unsicherheit aus, aber sie enthalten auch gewissermaßen das Programm zu den weiteren Arbeiten. Bei den Zersetzungen der Bromadditionsproducte waren mir so viele interessante Erscheinungen entgegengetreten, dass sie mich nothwendig zum Studium einfacherer constituirter Verbindungen reizen mussten.

Zum ersten Male bekam ich hier Repräsentanten der interessanten Gruppe von Körpern unter Händen, welche ich später als »Lactone« bezeichnet habe. Bis dahin war nur ein einziger derartiger Körper, das Cumarin, bekannt, dessen Constitution als ein — wie wir heute sagen — Deltalacton ich schon vorher entwickelt und gegen die Einwürfe von Perkin vertheidigt hatte.

Es ist mir wiederholt von Fachgenossen bemerkt worden, dass es so schwierig sei, sich durch meine umfangreichen Abhandlungen hindurchzuarbeiten und ich glaube, manche werden wohl gefragt haben, ob es denn erforderlich gewesen sei, ein so grosses neues Material herbeizuschaffen und dieselbe Reaction immer in einer solchen Anzahl von Einzelfällen zu prüfen. M. H., ich versichere Sie, dass die Darstellung neuer chemischer Verbindungen niemals während meines ganzen Lebens irgend welchen Reiz für mich gehabt hat. Als ich aber den Plan zu diesen Untersuchungen fasste und darüber mit befreundeten Fachgenossen sprach, wusste ich recht gut, dass die Durchführung desselben vieljährige Arbeit erfordern würde, denn es war mir vollständig klar, dass aus vereinzelt Beobachtungen keine gesetzmässige Beziehungen von allgemeiner Bedeutung abgeleitet werden konnten und dass ich diesen Plan überhaupt nur in Angriff nehmen konnte, weil ich in der glücklichen Lage war, immer eine grössere Anzahl älterer Schüler um mich zu haben, die stets bereit waren, bei der Verfolgung bestimmter Gedanken mich mit ihrer Arbeitskraft zu unterstützen. Ihnen fällt deshalb auch das Hauptverdienst an dem, was erreicht worden ist zu. Was nun die vielen Hunderte von neuen Körpern anbetrifft, welche diese Arbeiten kennen gelehrt haben, so gebe ich bereitwilligst zu, dass dieselben Resultate vielleicht auch mit einer geringeren Zahl hätten erzielt werden können, aber m. H., viele von Ihnen werden wohl, wie ich, die Erfahrung gemacht haben, wie sehr sich das Auge schärft, wenn man denselben Vorgang wiederholt beobachtet, wie jede folgende Untersuchung die vorige ergänzt und wie man dadurch erst das Gefühl erlangt, dass man einen sicheren Boden unter sich hat. Mir hat sich immer vom Neuem wieder bestätigt, dass man mancherlei übersieht und unberücksichtigt lässt, wenn man zum ersten Mal eine neue Reaction studirt. Es ist ja nicht zu vermeiden, dass man sich irgend eine Vorstellung macht, was man erreichen will und sich nur zu leicht zufrieden giebt, wenn die Reaction zu dem erwarteten Resultat geführt hat. Bis in die letzte Zeit hat sich immer von Neuem heraus-

gestellt, dass bei früher, wie ich glaubte, von uns sehr genau verfolgten Reactionen doch noch etwas übersehen war. Es ist eben leicht, etwas zu beobachten, was man sucht, aber sehr schwer Reactionen und besonders Nebenreactionen wahrzunehmen, auf welche man gar nicht rechnet und deren Statthaben ausser jeglicher Vermuthung liegt. Das war der leitende Gedanke bei dieser ganzen Untersuchung, deshalb ist sie so umfangreich geworden, aber ich glaube, dass dadurch die allgemeinen Folgerungen ausserordentlich an Sicherheit gewonnen haben.

Im Anschluss an die Piperinsäure-Arbeit wurden jetzt die einfacher constituirten ein- und zweibasischen ungesättigten Säuren in Arbeit genommen und zunächst das Verhalten ihrer Brom- und Bromwasserstoffadditionsproducte gegen siedendes Wasser und in kalter schwach alkalischer Lösung studirt. Es war mir sehr überraschend, mit welcher Leichtigkeit die Anlagerung von Bromwasserstoff beim blossen Stehen und Schütteln mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure erfolgte, noch überraschender aber, dass die gebromten Säuren so ausserordentlich leicht wieder Bromwasserstoff abgaben. Schon nach kurzem Kochen mit Wasser enthielt dieses das gesammte Brom als Bromwasserstoff und in schwach alkalischer Lösung des Natriumsalzes fand die Zersetzung sogar schon bei 0° statt.

Die meisten der damals bekannten und von uns untersuchten Säuren gaben bei dieser successiven Behandlung analoge Zersetzungsproducte, deren Bildung die Folge von drei verschiedenen, neben einander verlaufenden Reactionen war. Ein Theil der gebromten Säure spaltete nur Bromwasserstoff ab und verwandelte sich in die ungesättigte Säure zurück, ein anderer Theil ging unter Austausch des Bromatoms gegen Hydroxyl in die entsprechende Oxyssäure über, während der dritte Theil eine Spaltung in Kohlensäure, Bromwasserstoff und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff erlitt. Welche von diesen Reactionen zur vorherrschenden wurde, hing wesentlich davon ab, ob sie in wässriger oder schwach alkalischer Lösung verliefen, im ersteren Fall wurden die beiden ersteren zu Hauptreactionen und die Kohlenwasserstoffbildung trat zurück, während bei der Zersetzung der Natriumsalze in schwach alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 0° im Gegentheil die Spaltung in Bromnatrium, kohlensaures Natrium und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff zur vorherrschenden Reaction wurde. Meine damalige Annahme, dass nur die Hydrobromide von $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren diese Art der Zersetzung erleiden, hat sich seitdem als vollkommen richtig herausgestellt, wieweil die Annahme, welche ich anfangs machte, dass das Bromatom in diesen Hydrobromiden sich in der α -Stellung befinde, bald corrigirt werden musste, als Erlenmeyer den Nachweis führte, dass die früher für eine α -Oxyssäure gehaltene Phenylmilch-

säure das Hydroxyl am β -Kohlenstoff habe. Die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren verbinden sich also mit Bromwasserstoff fast nur in der Art, dass β -gebromte Säuren entstehen und diese sind es, die die obigen Zersetzungen zeigen, welche sich durch die 3 Gleichungen:

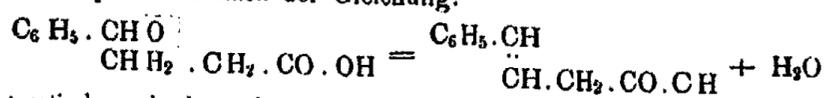
1. $A^1) \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} = A \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} + \text{BrH}$,
2. $A \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
 $= A \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} + \text{BrH}$,
3. $A \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{ONa} = A \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{Na Br} + \text{CO}_2$,

ausdrücken lassen. Auf eine vierte Art der Zersetzung, welche ich erst in den letzten Jahren beobachtet habe, komme ich nachher zurück.

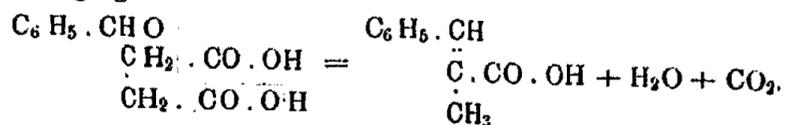
Es muss jedoch hier gleich bemerkt werden, dass die einfachst constituirte Säure, die β -Brom- oder β -Jodpropionsäure sich fast nur nach den beiden ersten Gleichungen zersetzt und auch in schwach alkalischer Lösung höchstens Spuren von Aethylen bildet. Ueber die β -Brombuttersäure habe ich keine Erfahrungen, aber die Hydrobromide fast aller anderen einbasischen $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren der Fettreihe und der aromatischen Reihe zeigen diese Zersetzungen, von denen vor Allem die Kohlenwasserstoffbildung als ein sehr charakteristisches Erkennungszeichen angesehen werden darf.

Einen Augenblick konnte es scheinen, als ob meine Annahme, dass ausschliesslich die Hydrobromide von $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren zur Bildung von Kohlenwasserstoffen geeignet seien, nicht zutrefte. Perkin hatte die ausserordentlich wichtige Entdeckung gemacht, dass man die Zimmtsäure und ihre Homologen durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die Anhydride der Fettsäure-Anhydride bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumsalzen der gleichen Fettsäuren synthetisch darstellen kann.

Er glaubte, dass der Zusammentritt des Benzaldehyds z. B. mit der Propionsäure nach der Gleichung:



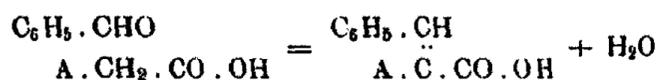
stattfindende und als er kurz nachher durch die Einwirkung von Benzaldehyd auf Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von bernsteinsaurem Natrium eine isomere Phenylcrotonsäure erhielt, formulirte er den Vorgang so:



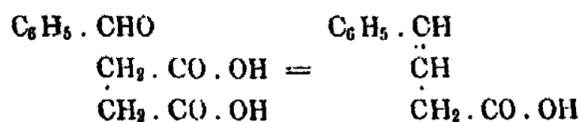
Mit den auf die erstere Weise erhaltenen Homologen der Zimmtsäure hatte nun Perkin, sobald er durch eine vorläufige Mittheilung

¹⁾ A = Alkyl.

von der glatten Styrolbildung aus dem Hydrobromid der Zimmtsäure Kenntniss erhalten hatte, unsere Versuche wiederholt und ebenso leicht die Homologen des Styrols bereitet. Ich schloss daraus, dass die Reactionen nicht in der Weise aufgefasst werden könnten, wie es Perkin gethan hatte, dass alle aus aromatischen Aldehyden und einbasischen Fettsäuren gebildeten ungesättigten Säuren, wie die Zimmtsäure, $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren and nach der Gleichung:

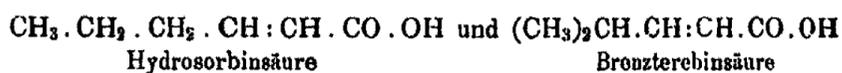


gebildet seien, dass bei der Reaction mit Bernsteinsäureanhydrid die Condensation nach der Gleichung



stattfände und dass also die Perkin'schen Formeln der beiden Phenylcrotonsäuren mit einander vertauscht werden müssten. Das durch Versuche nachzuweisen, war für mich die nächste Veranlassung, mich mit der Perkin'schen Reaction näher zu beschäftigen, und diese ist dann später, als ich ihren in mehr als dieser einen Beziehung von Perkin's Annahme abweichenden Verlauf erkannt hatte, das wichtigste Hilfsmittel für die Beschaffung des zu meinen Untersuchungen erforderlichen Materials geworden.

Mehr Schwierigkeiten als die Perkin'schen Säuren bereiteten mir anfangs zwei andere Säuren, die Hydrosorbinsäure und die Brenzterebinsäure, welche nach dem Ergebniss der Kalischmelze ebenfalls $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren von den Formeln



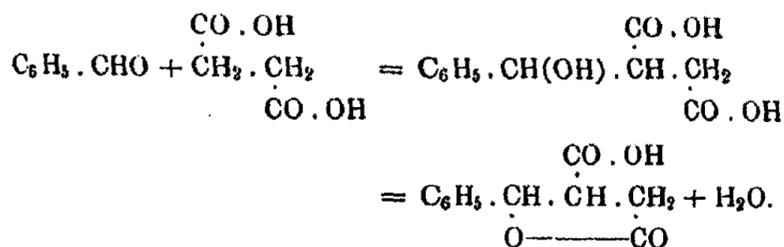
sein sollten, denn die erstere spaltet sich dabei in Buttersäure und Essigsäure, die letztere in Isobuttersäure und Essigsäure. Für die Hydrosorbinsäure liess sich allerdings noch die andere Formel



mit dieser Spaltung einigermaassen in Einklang bringen, aber für die Brenzterebinsäure gab es keine andere, welche diese Zersetzung zuliess.

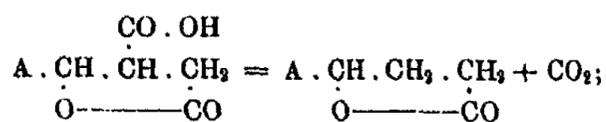
Diese beiden Säuren verhielten sich nun durchaus anders als die übrigen $\alpha\beta$ -Säuren, ihre Hydrobromide gaben beim Kochen mit Wasser sowohl, wie in schwach alkalischer Lösung eben so leicht Bromwasserstoff ab, aber sie lieferten keine Spur von Kohlenwasserstoffen, keine Oxysäuren und keine ungesättigten Säuren, sondern

das Anhydrid sich mit dem Aldehyd verbinde und das Natriumsalz nur wasserentziehend wirke, erwies sich als nicht richtig. Gerade das Gegentheil war der Fall. Auf die Zusammensetzung der Producte war nicht die des Anhydrids, sondern die des angewandten Natriumsalzes von Einfluss. Als Anhydrid konnten wir bei allen Reactionen das Essigsäureanhydrid anwenden. Vor allem aber verlief die Reaction mit dem bernsteinsäuren Natrium, wenn Ueberhitzung vermieden wurde, garnicht nach Perkin's Schema, das Product war nicht Phenylcrotonsäure, sondern eine Lactonsäure, die Phenylparaconsäure,

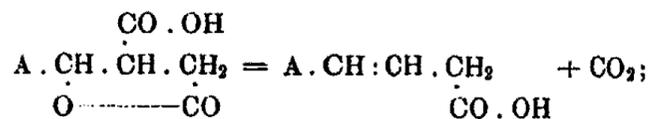


Wichtig war es, dass bei dieser Reaction die Bernsteinsäure durch gewisse andere zweibasische Säuren, wie z. B. durch Brenzweinsäure ersetzt werden konnte, wichtiger aber noch, dass die Reaction nicht auf die aromatische Gruppe beschränkt war, sondern alle Aldehyde mit den zweibasischen Säuren in der gleichen Weise reagirten. Dadurch war es uns möglich, nach dem Schema der Paraconsäure constituirte Lactonsäuren von beliebiger Zusammensetzung darzustellen. Diese Lactonsäuren aber bildeten dann das Ausgangsmaterial für die Gewinnung von ungesättigten Säuren, denn bei der trocknen Destillation gaben sie

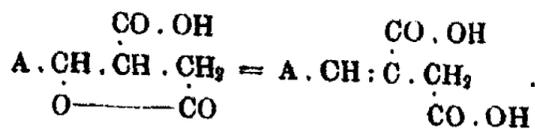
1) in kleiner Menge ein neutrales, durch Kohlensäureabspaltung gebildetes Lacton,



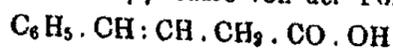
2) als Hauptproduct die mit dem Lacton isomere einbasische ungesättigte Säure



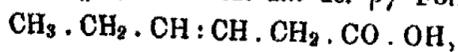
3) zwei mit der Paraconsäure isomere ungesättigte zweibasische Säuren, welche in Form ihrer Anhydride überdestillirten und von welchen die weitere Untersuchung gezeigt hat, dass sie die Homologen der Ita- und Citraconsäure sind:



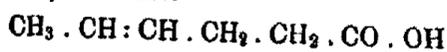
Da das A in diesen Formeln immer das mit der Gruppe CHO verbundene Alkyl der Aldehyde ist und alle Aldehyde der aliphatischen, sowie die meisten der aromatischen Gruppe in gleicher Weise reagierten, so war uns die Möglichkeit zur Gewinnung einer grossen Zahl von ungesättigten ein- und zweibasischen Säuren gegeben. Die so gewonnenen einbasischen Säuren hielt ich von Anfang an für $\beta\gamma$ -ungesättigte. Ihre Hydrobromide gingen beim Kochen mit Wasser glatt in Lactone über, und die mit Benzaldehyd erhaltene Phenylcrotonsäure konnte nur eine $\beta\gamma$ -Säure von der Formel



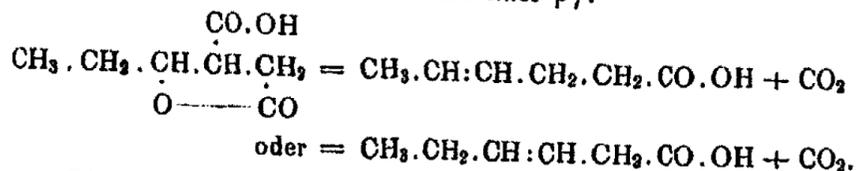
sein, aber als sich nun herausstellte, dass die mit Propionaldehyd gewonnene Säure identisch mit der Hydrosorbinsäure war und dass auch die synthetisch dargestellte Säure mit schmelzendem Kali Buttersäure und Essigsäure gab, was nicht mit der $\beta\gamma$ -Formel



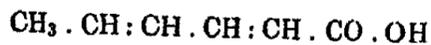
wohl aber mit der $\gamma\delta$ -Formel



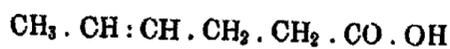
in Einklang zu bringen war, da traten doch leise Zweifel wieder bei mir auf, ob meine Interpretation die richtige sei, ob die einbasischen Säuren nicht etwa $\gamma\delta$ -ungesättigte seien, und die Constitution der Phenylcrotonsäure deshalb als nicht maassgebend anzusehen sei, weil in diesem Falle die Bildung einer $\gamma\delta$ -ungesättigten Säure durch den Benzolring unmöglich gemacht wird. Bei der Aethylparaconsäure und den homologen Säuren war aber die Bildung einer $\gamma\delta$ -Säure fast ebenso leicht verständlich wie die einer $\beta\gamma$:



Diese Zweifel wurden noch dadurch unterstützt, dass ich für die Sorbinsäure, die sich in so vieler Hinsicht der Piperinsäure analog verhielt, die Constitution



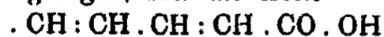
für ausserordentlich wahrscheinlich hielt. Aus einer so constituirten Säure aber sollte durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen die $\gamma\delta$ -ungesättigte Säure



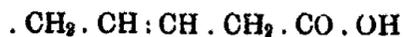
entstehen.

Um diese Zweifel zu beseitigen und Sicherheit über die Constitution der ungesättigten Säuren zu erhalten, wurde mit gewöhnlichem Aldehyd die Methylparaconsäure und aus dieser die ungesättigte Säure dargestellt. Ein Vergleich mit der länger bekannten $\gamma\delta$ -Säure, der Allylessigsäure, musste die Frage, um welche es sich handelte, entscheiden, und dieser Vergleich fiel zu Ungunsten der $\gamma\delta$ -Formel aus. Die neue Säure war in allen wesentlichen Eigenschaften von der Allylessigsäure verschieden, ging aber unter den gleichen Versuchsbedingungen wie diese in Valerolacton über. Sie konnte also nur eine $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure sein.

Die eben erwähnte Schwierigkeit, die Bildung der $\beta\gamma$ -Hydrosorbinsäure aus der Sorbinsäure zu erklären, welche in gleicher Weise schon viel früher, als ich die Hydropiperinsäure als eine $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure erkannt hatte, an mich herangetreten war und mich viel beschäftigt hatte, wurde dann durch Baeyer's glänzende Untersuchungen, wie es scheint, beseitigt. Ganz unabhängig von meinen Arbeiten, hatte er ähnliche Verhältnisse bei den Hydroterephthalsäuren und der Hydromuconsäure beobachtet und daraus den allgemeinen Schluss gezogen, dass die Kette



bei der Hydrirung in

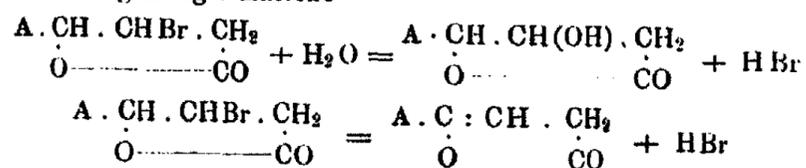


übergehe. Es war das für mich gewissermaassen ein erlösendes Wort. Alle von mir so mühsam festgestellten Thatsachen harmonirten vollständig mit dieser Interpretation, so auffällig ein solcher Vorgang auch auf den ersten Blick erscheint.

Nachdem nun so die aus den Paraconsäuren gebildeten Säuren als $\beta\gamma$ -ungesättigte erkannt waren, stand es fest, dass aus den Producten der Kalischmelze ein sicherer Rückschluss auf die Constitution der ungesättigten Säuren nicht gemacht werden kann, und das regte nun zu einer neuen Versuchsreihe an, welche dann auch mit vollkommener Klarheit gezeigt hat, weshalb man so zu unrichtigen Folgerungen gelangt. Doch bevor ich darauf eingehe, möchte ich ein paar Worte über die Ergebnisse der weiteren Vergleichung des chemischen Verhaltens der $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren sagen. Diese Versuche haben zu so scharfen Resultaten geführt, dass es heute leicht ist, nicht nur sofort zu entscheiden, welcher Klasse eine gegebene Säure angehört, sondern auch $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -Säuren in einem Gemenge neben einander zu erkennen und darin quantitativ die Menge jeder einzelnen zu bestimmen. Ausser dem bereits besprochenen, ganz verschiedenen Verhalten der Hydrobromide kommen vor allem folgende Verschiedenheiten in Betracht:

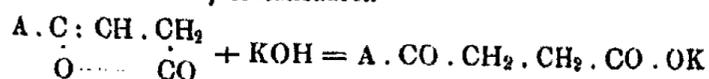
1. Schwefelsäuremethode: Beim Erwärmen mit einem Gemisch von gleichen Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure und

wasserstoff ab und liefern neben einander neutrale Oxylactone und neutrale ungesättigte Lactone

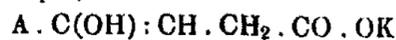


von welchen die ersteren beim Kochen in alkalischer Lösung in die Salze der entsprechenden $\beta\gamma$ -Dioxyssäuren übergehen, die ihrerseits beim Freiwerden aus ihren Salzen mit der allergrössten Leichtigkeit und in der Regel sofort wieder in Wasser und die neutralen Oxylactone zerfallen. Nur bei den aromatischen Säuren ist es gelungen, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln, die unbeständigen Dioxyssäuren selbst zu isoliren.

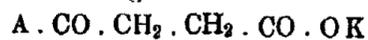
Die ungesättigten Lactone verwandeln sich beim Kochen mit Basen aber glatt in die Salze der entsprechenden sehr beständigen und leicht zu isolirenden γ -Ketonsäuren



und daraus ergibt sich wohl mit Gewissheit die für die ungesättigten Lactone angenommene Constitution, denn bei der normalen Salzbildung würden so die Salze von ungesättigten Oxyssäuren entstehen, welche das OH an einem ungesättigten Kohlenstoffatom gebunden enthalten. Es ist aber nur das Zutreffen einer in unzähligen Fällen gemachten Erfahrung, wenn Körper, welche

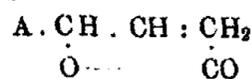


enthalten, sich in die beständigere Form

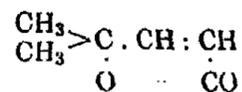


umlagern.

Wären die ungesättigten Lactone nach der Formel

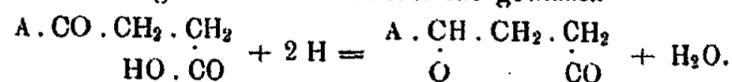


constituirt, so würden sie wohl mit Basen Salze bilden, aus welchen durch Säuren sie unverändert wieder abgeschieden werden könnten, was in der That bei dem früher beschriebenen Terelacton



der Fall zu sein scheint.

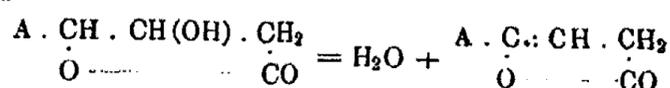
Aus den so gebildeten Ketonsäuren lassen sich durch Behandlung mit Natriumamalgam die einfachen Lactone gewinnen



Im Gegensatz zu den $\alpha\beta$ -Dibromsäuren findet also bei den entsprechenden $\beta\gamma$ -Verbindungen in keiner Phase der Zersetzung eine Abspaltung von Kohlenstoff statt.

3. Oxydation. Wir haben immer auf 1 Mol. der ungesättigten Säure 1 Mol. übermangansaures Kalium angewandt und die Reaction in stark verdünnter schwach alkalischer Lösung langsam bei 0° vor sich gehen lassen. Es ist aber trotzdem niemals möglich gewesen, die Bildung secundärer Producte, wie Aldehyde, Oxalsäure etc. dabei ganz auszuschliessen, allein diese beeinträchtigen nur die Ausbeute, stören indess bei der Isolirung der Hauptproducte in den allermeisten Fällen nur wenig. Diese Hauptproducte sind bei beiden Klassen von Säuren die Alkalisalze von Dioxysäuren, welche sich aber wieder ganz verschieden von einander verhalten. Während die aus den $\alpha\beta$ - ungesättigten Säuren gebildeten sehr beständige Körper sind und weder beim Kochen mit verdünnten Säuren, noch beim Erwärmen auf 100° in Lactone übergehen oder sonst wie verändert werden, spalten die aus den $\beta\gamma$ - ungesättigten Säuren entstandenen schon beim Freiwerden aus ihren Salzen Wasser ab und gehen in dieselben Oxy-lactone über, welche aus den Dibromiden derselben $\beta\gamma$ -Säuren erhalten werden. Da diese Oxy-lactone auch der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden, so können auf diese Weise gleichfalls $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ - ungesättigte Säuren in einem Gemenge neben einander erkannt und ihre, freilich nicht in quantitativer Ausbeute entstehenden Oxydationsproducte doch quantitativ von einander getrennt werden.

Die Oxy-lactone, meistens sehr schön krystallisirende Körper, sind in der letzten Zeit ebenfalls genauer untersucht worden. Sie spalten bei langsamer Destillation glatt Wasser ab und gehen in ungesättigte Lactone über

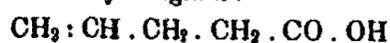


welche mit Basen ebenfalls in die Salze von γ -Ketonsäuren übergehen und identisch mit den aus den $\beta\gamma$ -Dibromsäuren entstehenden sind, aber sich aus den Oxy-lactonen viel bequemer isoliren und rein darstellen lassen.

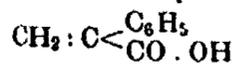
Im Anschluss an diese Untersuchungen wurde auch die Allyl-essigsäure, die einzige mir zugängliche $\gamma\delta$ - ungesättigte Säure untersucht. Bei allen angeführten Reactionen zeigte sie ein den $\beta\gamma$ -Säuren so analoges Verhalten, dass auf diese Weise kein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal aufgefunden werden konnte. Nachher werde ich auf eine sehr charakteristische Verschiedenheit zurückkommen.

Die $\gamma\delta$ - ungesättigten Säuren harren noch der eingehenden Untersuchung, die indess erst dann möglich sein wird, wenn wir über eine

Methode disponiren, derartige Säuren darzustellen. An einer solchen Methode fehlt es bis jetzt und an einer einzigen Säure lässt sich nicht das gesetzmässige Verhalten einer Körpergruppe studiren. Es könnte ja z. B. bei der Allylessigsäure



der Umstand, dass schon das erste Kohlenstoffatom der Kette ungesättigt ist, dass sie eine doppelt gebundene Gruppe CH_2 enthält, die Reactionen wesentlich beeinflussen, denn dass ein solcher Einfluss sich bemerkbar macht, zeigt z. B. die Atropasäure



welche im Gegensatz zu der isomeren Zimmtsäure und fast allen von uns untersuchten $\alpha\beta$ - ungesättigten Säuren mit Bromwasserstoff als Hauptproduct die α - gebromte Säure giebt.

Giebt es nun ungesättigte Säuren, bei denen die doppelte Bindung von dem Carboxyl noch weiter entfernt ist, als bei der Allylessigsäure?

M. H. ich kenne keine. Wohl ist es mir bekannt, dass wiederholt derartige Formeln aufgestellt sind, wie z. B. bei der Undecylensäure, welche nach Krafft, Brunner und Nördlinger nach der Formel



constituirt sein soll, aber es sind keine Thatsachen bekannt, welche mir derartige Formeln auch nur wahrscheinlich machen könnten.

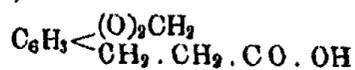
Eine andere Frage ist die, ob diese so ausserordentlich charakteristischen Unterscheidungsmerkmale der beiden Klassen von ungesättigten Säuren auch noch für die sehr kohlenstoffreichen gelten. Ich kann diese Frage nicht beantworten, denn meine eigenen Erfahrungen erstrecken sich in der aliphatischen Reihe nicht über die ungesättigten Säuren mit C_{10} hinaus. Bei diesen aliphatischen und bei allen von uns untersuchten aromatischen Säuren gelten sie ausnahmslos, wenn man aber die Arbeiten von Saytzeff über die Oelsäure und Eruca-säure und deren Isomeren liest, so kann man fast geneigt sein, die obige Frage mit »nein« zu beantworten.

Ich habe vorhin schon bemerkt, dass die Resultate der Kalischmelze bisweilen in auffallendem Widerspruch mit der auf andere Weise ermittelten Constitution der ungesättigten Säure stehen. Die Annahme, dass das Molekül der ungesättigten Säure an einer anderen Stelle, als der der doppelten Bindung gespalten werden sollte, hielt ich aber für so unwahrscheinlich, dass ich nothwendig auf den Gedanken kommen musste, ob nicht unter dem Einfluss des Alkalis vor der Spaltung eine Verschiebung der doppelten Bindung stattfinde. Eine derartige Umlagerung war ja nicht neu. Schon im Jahre 1882 hatte ich in Verbindung mit Buri zufällig die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Piperinsäure

unter gewissen Verhältnissen neben der länger bekannten Hydropiperinsäure, eine isomere viel höher schmelzende Säure, der wir das Präfix β - gaben, entstehen kann und wir erkannten dann bald, dass diese neue Säure nur gebildet wird, wenn die Einwirkung des Wasserstoffs in der Wärme und in stark alkalischer Lösung stattfindet, dass dagegen ausschliesslich die gewöhnliche Hydropiperinsäure und keine Spur der neuen β -Säure entsteht, wenn während der Reduction das gebildete Alkali beständig mit Salzsäure neutralisirt wird. Diese Thatsache legte den Gedanken nahe, dass es die freie Natronlauge sei, welche die zuerst gebildete α -Säure in die isomere β -Säure umwandle und wirklich konnten wir durch blosses Erwärmen der reinen α -Säure mit 10 procentiger Natronlauge diese zu einem grossen Theil in die isomere β -Säure überführen. Selbstverständlich interessirte es mich, als wir diese so leicht verlaufende und ganz ohne Analogie dastehende Umlagerung beobachtet hatten, den Vorgang genauer zu erforschen und zu dem Zwecke zunächst festzustellen, in welcher Beziehung die beiden isomeren ungesättigten Säuren zu einander stehen. Diese Untersuchung, die zuerst mit Weinstein und dann mit Regel ausgeführt wurde, führte zu dem Resultate, dass die länger bekannte Hydropiperinsäure sich durchaus wie eine $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure verhält, dass dagegen in der isomeren Säure, in die sie durch Natronlauge übergeführt wird, die doppelte Bindung sich höchst wahrscheinlich in der $\alpha\beta$ -Stelle befindet.

Zu diesem Schlusse führten vor allem die Ergebnisse der von Regel ausgeführten Oxydationsversuche. Als ich dieselben veranlasste, vermuthete ich keineswegs, dass sie ohne Abspaltung von Kohlenstoff stattfinden würden, mein Gedanke war vielmehr, dass die beiden Säuren, ähnlich wie Weinstein es bereits bei der Monobrom- β -hydropiperinsäure beobachtet hatte, an der Stelle ihrer doppelten Bindung gespalten werden würden und dass man, wenn diese Sprengung der Kette an verschiedenen Stellen stattfände, aus der Zusammensetzung des oxydirten Hydropiperinsäure-Restes einen Rückschluss auf den Ort der doppelten Bindung im Molekül der beiden isomeren Säuren würde machen können. Die Versuche führten aber zu einem weit einfacheren, die Frage, um welche es sich handelte, noch schärfer entscheidenden Resultate, indem sie zunächst zeigten, dass bei der erforderlichen Vorsicht auch so complicirt zusammengesetzte Säuren, wie die Hydropiperinsäuren ohne jegliche Kohlenstoff-Abspaltung oxydirt werden können und dabei durch einfache Anlagerung von Hydroxyl an die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome in gesättigte Dioxysäuren übergeführt werden. Das war dieselbe Reaction, welche Kekulé und Anschütz bei der Wiederholung der Versuche von Tanatar, bei der Oxydation der Fumarsäure und Maleinsäure beobachtet hatten. Ein Vergleich der beiden aus den isomeren Hydro-

piperinsäuren gebildeten Dioxysäuren wies sofort auf die verschiedene Constitution derselben hin. Die aus der länger bekannten α -Hydropiperinsäure gebildete Dioxysäure war nur in ihren Salzen beständig und schon beim Freiwerden aus diesen spaltete sie Wasser ab und ging in ein neutrales Oxylacton über. Sie musste danach das eine Hydroxyl in der γ -Stellung enthalten. Die isomere, aus der β -Hydropiperinsäure gebildete Dioxysäure aber war vollkommen beständig und zur Lactonbildung nicht befähigt, sie konnte deshalb die Hydroxyle nur in der $\alpha\beta$ -Stelle enthalten und das wurde auch noch dadurch bestätigt, dass als secundäres Oxydationsproduct ein meiner anfänglichen Vermuthung entsprechender oxydierter Hydropiperinsäurerest, die Piperopropionsäure,



aufgefunden wurde, zu dessen Bildung die Sprengung der Kette an der $\alpha\beta$ -Stellung nothwendig gewesen war.

Die Wichtigkeit der Resultate dieser Oxydationsversuche für die Unterscheidung der ungesättigten Säuren überhaupt war mir natürlich sofort klar. Die Methode wurde nun bei einfacheren Säuren von bereits festgestellter Constitution geprüft und sie erwies sich, wie ich schon vorhin angeführt habe, als eines der besten Hilfsmittel zur Erkennung der Constitution der ungesättigten Säuren.

Es ist mir selbst interessant, bei dem Rückblick auf den Verlauf dieser vieljährigen Untersuchung zu sehen, dass die Piperinsäure, welche den ersten Anstoss zu denselben gegeben hatte, auch im Verlaufe derselben noch von grosser Bedeutung war, dass ich eigentlich, ohne dass ich es gerade beabsichtigte, mehrere der wichtigsten Erscheinungen bei ihr und ihren nächsten Abkömmlingen zuerst beobachtete und diese dann nachher bei dem Studium der einfacher constituirten Verbindungen als ganz allgemein stattfindende Reactionen erkannte. Das Sprichwort »on revient toujours à ses premiers amours« hat sich auch hier bestätigt.

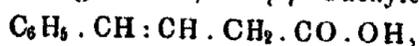
Ganz besonders war dieses auch in Betreff der eben besprochenen Umlagerung beim Erwärmen mit Natronlauge der Fall. Es war wahrscheinlich, dass die gleiche Verschiebung der doppelten Bindung aus der $\beta\gamma$ - in die $\alpha\beta$ -Stellung auch bei anderen $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren eintreten würde und dass darin die Ursache der sonst unverständlichen Ergebnisse der Kalischmelze bei der Hydrosorbinsäure und der Brenzterebinsäure liege.

Zunächst wurde deshalb die Hydrosorbinsäure genau in der gleichen Weise wie früher die Hydropiperinsäure mit 10 procentiger Natronlauge gekocht und gleich der erste Versuch bestätigte meine Vermuthung. Ein grosser Theil der flüssigen, auch unter 0° nicht erstarrenden Hydrosorbinsäure war in eine neue prächtig krystallisi-

rende und erst bei 33° schmelzende isomere Säure umgewandelt, welche von Schwefelsäure nicht angegriffen wurde und sich mittels derselben in der vorhin beschriebenen Weise leicht von der unverändert gebliebenen Hydrosorbinsäure trennen und rein darstellen liess.

Der Erfolg dieses Versuches veranlasste mich dann eine grössere Anzahl von aliphatischen und aromatischen $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren der gleichen Behandlung zu unterwerfen und alle ausnahmslos wandelten sich dabei in isomere Säuren um, so dass ich heute zu der Behauptung berechtigt zu sein glaube, dass es eine allgemein gültige Eigenschaft der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren ist, sich beim längeren Kochen mit Natronlauge in isomere Säuren umzulagern.

Nur bei einer einzigen Säure, der $\beta\gamma$ -Phenylcrotonsäure,



stiessen wir auf eine ausserordentlich grosse Widerstandsfähigkeit. Die Umlagerung fand auch hier statt, aber es bildeten sich so geringe Mengen der neuen Säure, dass wir sie erst nachweisen und isoliren konnten, nachdem wir sie auf eine indirecte Weise, durch Destillation der neben ihr beim Kochen mit Natronlauge in grösserer Menge gebildeten Phenyl- β -oxybuttersäure, bereitet und ihre Eigenschaften und Unterschiede von der $\beta\gamma$ -Phenylcrotonsäure erkannt hatten. Zweifellos hat diese, im Vergleich mit den andern $\beta\gamma$ -Säuren, ungewöhnlich grosse Beständigkeit der Phenylcrotonsäure darin ihre Ursache, dass das ungesättigte Kohlenstoffatom direct in den Benzolring eingefügt ist, denn schon die nächste homologe aromatische Säure die Phenyl- $\beta\gamma$ -pentensäure,

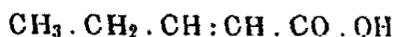


geht bei der gleichen Behandlung so ausserordentlich leicht in die isomere Säure über, dass man, genau wie bei der Hydropiperinsäure, immer ein Gemenge der $\beta\gamma$ -Säure mit ihr erhält, wenn bei der Darstellung der ersteren Säure aus der Cinnamylacrylsäure das Natriumamalgam in warmer und stark alkalischer Lösung einwirkt.

Die so gewonnenen neuen Säuren unterscheiden sich von den $\beta\gamma$ -Säuren, aus welchen sie entstanden sind, durch einen höheren Schmelzpunkt — wir haben sie sämmtlich in festem und krystallisirtem Zustand erhalten, während die isomeren aliphatischen $\beta\gamma$ -Säuren sogar unter 0° flüssig bleiben — und durch einen um nahezu 8° höher liegenden Siedepunkt. Die einzige Ausnahme bildete die aus der Phenylcrotonsäure entstandene Säure, welche schon bei 65° d. i. 21° niedriger als die Phenylcrotonsäure schmilzt. Mit Brom und Bromwasserstoff liefern die neuen Säuren feste und meistens sehr schön krystallisirende Additionsproducte, von denen die Mehrzahl auch krystallographisch untersucht werden konnte. Diese sind in allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften durchaus verschieden von

den aus den isomeren $\beta\gamma$ -Säuren unter den gleichen Versuchsbedingungen entstehenden isomeren Körpern.

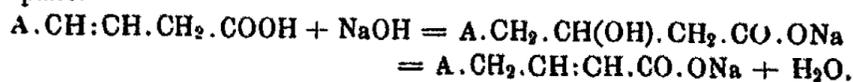
Wie vorhin bemerkt, hatten schon bei der Hydropiperinsäure die Versuche mich zu der Annahme geführt, dass diese merkwürdige Umlagerung in einer Verschiebung der doppelten Bindung aus der $\beta\gamma$ in die $\alpha\beta$ -Stelle bestehe. Die genaue Untersuchung der neu erhaltenen Säuren bestärkte mich in dieser Ansicht. Sie besitzen alle die vorhin aufgezählten charakteristischen Merkmale, welche die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren so deutlich von den $\beta\gamma$ -Isomeren unterscheiden, ihre Hydrobromide geben beim Kochen mit Wasser keine Spur eines Lactons, sondern spalten sich in Kohlensäure, Bromwasserstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter gleichzeitiger Bildung von beständigen β -Oxysäuren und Regenerirung der ungesättigten Säuren. Von Schwefelsäure, die die $\beta\gamma$ -Säuren so leicht und vollständig in die γ -Lactone umwandelt, werden sie gar nicht angegriffen und bei der Oxydation liefern sie beständige, zur Bildung von Oxylactonen ganz unfähige Dioxysäuren. Es ist mir mehrmals von anderer Seite die Ansicht ausgesprochen worden, die neuen Säuren könnten auch geometrisch isomere $\beta\gamma$ -Säuren sein und ihre abweichenden chemischen Eigenschaften von der verschiedenen Lagerung im Raume abhängig sein. Bei den $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren treten uns ja Isomerieverhältnisse entgegen, die bei dem jetzigen Stande der wissenschaftlichen Theorie am einfachsten in der angegebenen Weise erklärt werden können, aber es ist mir nicht möglich, einzusehen, dass unter solchen verschiedenen Lagerungsverhältnissen die $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren alle bisher nur bei $\alpha\beta$ -Säuren beobachteten Eigenschaften annehmen können. Trotzdem wünschte ich, diese Frage noch entscheidender zu beantworten. Das war nur möglich durch den directen Vergleich der durch Umlagerung der $\beta\gamma$ -Säuren entstandenen Säuren mit solchen $\alpha\beta$ -Säuren, welche durch synthetische Reactionen hergestellt waren und über deren Constitution ihre Bildung keinen Zweifel liess. Leider waren alle unsere durch Umlagerung erhaltenen Säuren neue, bisher nicht bekannte Körper und synthetische Methoden zur Gewinnung von $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren stehen uns bis jetzt nur in sehr beschränktem Maasse zur Disposition. Eine derartige Reaction war aber vor längerer Zeit von Komnenos beschrieben. Er hatte durch die Condensation von Paraldehyd mit Malonsäure die gewöhnliche Crotonsäure und in analoger Weise bei Anwendung von Propionaldehyd die homologe $\alpha\beta$ -Pentensäure,



erhalten, welche er unter dem Namen Propylidenessigsäure beschrieben hat und welche nachher in derselben Weise wiederholt von anderen Chemikern dargestellt worden ist. Zum Vergleich mit dieser

Säure brauchten wir nur die $\beta\gamma$ -Pentensäure, welche wir früher durch trockne Destillation der Methylparaconsäure erhalten hatten, mit Natronlauge umzulagern. Der Versuch wurde in gewohnter Weise ausgeführt und ergab eine leicht und vollständig krystallisierende Säure, deren Schmelzpunkt bei 10° lag und die durch die Krystallisationsfähigkeit ihres Dibromids und besonders auch ihres Hydromids ausgezeichnet gut charakterisirt war. Nicht so leicht, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte, war aber der Vergleich dieser Säure mit der Propylidenessigsäure von Komnenos, welche nach seinen Angaben und denjenigen anderer Chemiker ganz andere Eigenschaften haben sollte. Die Versuche mussten wiederholt werden und dabei ergab sich, dass bei der Condensation von Propionaldehyd mit Malonsäure nach dem von Komnenos angegebenen Verfahren in Wirklichkeit eine Säure gebildet wird, welche in jeder Hinsicht mit der durch Umlagerung der $\beta\gamma$ -Pentensäure erhaltenen identisch ist, dass diese aber weder Komnenos, noch irgend einer der Chemiker, welche sich nachher mit der Reaction beschäftigt hatten, auch nur in annähernd reinem Zustande unter Händen gehabt hatte, weil bei der Reaction immer zugleich eine nicht unbeträchtliche Menge der isomeren $\beta\gamma$ -Säure entsteht. Es war schliesslich wieder die vorzügliche Schwefelsäure-Methode, durch welche wir einen klaren Einblick in die Verhältnisse erlangten und die uns die Reindarstellung der α -Säure aus dem Gemenge ermöglichte.

Durch diesen Identitätsnachweis war der letzte Zweifel beseitigt. Die neuen Säuren sind sicher $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren und beim Kochen der $\beta\gamma$ -Säuren mit Natronlauge findet eine Verschiebung der doppelten Bindung statt. Die Frage, ob diese direct oder indirect erfolgt, hat mich viel beschäftigt und sie hat sehr eingehende Studien veranlasst, welche einen ganz unerwarteten Einblick in diese Art von Umlagerungen ermöglichten. Schon bei der Beschreibung der ersten Versuche mit der Hydropiperinsäure hatte ich darauf hingewiesen, dass die Verschiebung der doppelten Bindung am leichtesten verständlich sei, wenn man annehme, dass sich intermediär eine β -Oxysäure bilde und diese dann wieder Wasser abspalte:



Damals hatten wir eine solche Oxysäure selbst nicht aufgefunden, aber bei allen unseren neueren Versuchen zeigte es sich, dass beim Kochen der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren sich ganz ausnahmslos solche Oxysäuren bilden. Diese liessen sich, da sie mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und grösstentheils gut krystallisierende Körper sind, leicht isoliren und rein darstellen. Sie waren zur Lactonbildung ungeeignet und erwiesen sich in allen Fällen als identisch mit den

aus den Hydrobromiden der $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren beim Kochen mit Wasser gebildeten.

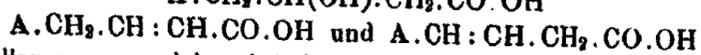
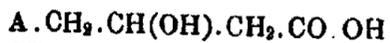
Ein Theil der $\beta\gamma$ -Säuren wird also in die β -Oxysäuren umgewandelt.

Die so erhaltenen ganz reinen β -Oxysäuren wurden dann für sich allein mit 10proc. Natronlauge gekocht. Sie spalteten dabei in der That Wasser ab und gingen theilweise in die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren über.

Man könnte glauben, es sei durch diese beiden Thatsachen bewiesen, dass der Process in der eben angegebenen Weise verlaufe, allein die Sache ist nicht ganz so einfach, denn es haben uns directe Versuche gezeigt, dass auch die reinen $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren beim Kochen mit Natronlauge unter den gleichen Versuchsbedingungen und zwar meistens mit besonderer Leichtigkeit in die gleichen β -Oxysäuren übergehen. Das macht es aber unmöglich, zu bestimmen, ob die Bildung der β -Oxysäuren oder die der $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren der primäre Process ist.

Der Uebergang der β -Oxysäuren in die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren ist also ein umkehrbarer Process, aber er ist nicht der einzige. Beim Kochen der β -Oxysäuren mit Natronlauge entstehen nicht ausschliesslich die $\alpha\beta$ -, sondern es bilden sich immer daneben auch gewisse Mengen der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren.

Es findet also beim Kochen der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren mit Natronlauge beständig Bildung der entsprechenden β -Oxysäuren, gleichgiltig ob direct oder aus vorher entstandenen $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren, und daneben die Spaltung dieser Oxysäuren in Wasser und die beiden ungesättigten Säuren statt. Eine nothwendige Folge davon ist, dass sich nach einer gewissen Zeit ein Grenzverhältniss zwischen den drei Säuren



herstellen muss, welches bei fortgesetztem Kochen nicht mehr geändert werden kann.

Die Umlagerung der $\beta\gamma$ -Säuren kann demnach niemals eine vollständige werden; das Product muss immer schliesslich noch unveränderte $\beta\gamma$ -Säure enthalten und das beweisen alle unsere Versuche, bei denen das Kochen zuweilen viele Tage fortgesetzt wurde.

Verhält sich die Sache aber so, so müssen auch die reinen $\alpha\beta$ -Säuren beim Kochen mit Natronlauge zu einem gewissen Theile in die isomeren $\beta\gamma$ -Säuren umgewandelt werden und das haben wir ebenfalls in mehreren Fällen mit Sicherheit constatiren können.

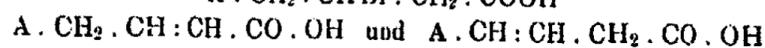
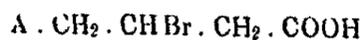
Es ist gewiss eine dankbare, wenngleich mühsame Aufgabe, diese Grenzverhältnisse und ihre Abhängigkeit von der Concentration der Natronlauge und anderen Versuchsbedingungen genauer zu stu-

diren. Unsere Versuche zeigen nur den Weg, auf welchem das möglich ist. Wir haben in den meisten Fällen die Mengen der gebildeten Oxysäuren und die der beiden ungesättigten Säuren quantitativ ermittelt, aber die Versuche sind nicht derartig angestellt, dass sie uns Aufschluss darüber geben, ob und in welchen Fällen das Grenzverhältniss wirklich erreicht worden ist.

Die γ -Oxysäuren spielen bei diesen Umwandlungen keine Rolle. Sie bilden sich weder aus den $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren, noch aus den β -Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge. Wir haben regelmässig darauf untersucht, aber nach dem Ansäuern etc. niemals auch nur Spuren von Lactonen erhalten.

Die β -Oxysäuren gehen indes nicht nur, wenn sie unter dem Einfluss der siedenden Natronlauge Wasser abspalten, sondern auch bei der trockenen Destillation in die beiden isomeren ungesättigten Säuren über. Ich war sehr überrascht, als mir das zum ersten Male und noch dazu bei einer Säure mit hohem Mol.-Gewicht, bei der Phenyl- β -oxybuttersäure entgegentrat und als ich zugleich erkannte, dass ein Theil der Oxysäure und bei rascher Destillation sogar ein grosser Theil ohne Zersetzung mit überdestillirt. Nachher hat sich herausgestellt, dass das allgemeine Eigenschaften der β -Oxysäuren sind. Eine Umlagerung der β - in die γ -Oxysäure resp. deren Lacton findet auch bei der trocknen Destillation nicht statt.

Es ist interessant, dass sich den β -Oxysäuren analog auch die β -gebromten Säuren verhalten. Wie bei jenen das austretende Hydroxyl das Wasserstoffatom sowohl dem β -, wie dem γ -Kohlenstoffatom entzieht, so tritt, wenn die gebromten Säuren beim Kochen mit Wasser in die ungesättigten Säuren zurückgeführt werden, das Bromatom gleichzeitig mit einem Wasserstoffatom bald des β -, bald des γ -Kohlenstoffatoms aus, und es entstehen beide ungesättigten Säuren neben einander:



aber in quantitativer Beziehung tritt die Bildung der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure immer sehr zurück gegen die der $\alpha\beta$ -.

Nachdem diese Verhältnisse klargestellt waren, erschien es von grossem Interesse, zu wissen, wie sich ungesättigte Säuren, bei welchen die doppelte Bindung noch weiter vom Carboxyl entfernt war, beim Kochen mit Natronlauge verhalten würden. Es stand mir, wie zu den vorhin erwähnten Versuchen, nur eine einzige derartige Säure, die $\gamma\delta$ -Pentensäure (Allylessigsäure) zur Verfügung. Auf diese war die siedende Natronlauge so gut wie ohne Einwirkung, und selbst als die Concentration derselben verdoppelt und das Kochen sehr lange fortgesetzt war, konnte nahezu die ganze angewandte Menge der Säure unverändert wieder gewonnen werden. Es war auch keine nachweis-

bare Menge einer Oxysäure entstanden. Auf den ersten Blick kann das überraschend erscheinen, und ich gestehe, dass ich bei Anstellung des Versuches eine zweimalige Verschiebung der doppelten Bindung d. h. eine Umwandlung der $\gamma\delta$ -Säure in die $\alpha\beta$ -Säure erwartet hatte. Dass diese nicht eintritt, macht es einigermaßen wahrscheinlich, dass die Umlagerung der $\beta\gamma$ -Säuren durch die vorherige Bildung von Oxysäuren bedingt ist, denn wenn das der Fall ist, kann ein analoger Process bei einer $\gamma\delta$ - ungesättigten Säure gar nicht stattfinden. Die Versuche mit den $\beta\gamma$ - ungesättigten Säuren zeigen, dass das γ -Kohlenstoffatom unter den Versuchsbedingungen gar keine Neigung hat, sich zu hydroxyliren. Niemals entsteht beim Kochen mit Natronlauge auch nur eine Spur der γ -Oxysäure, die ja wegen ihres Ueberganges in Lacton so ausserordentlich leicht erkennbar ist und, wenn man darauf prüft, nicht übersehen werden kann. Man könnte glauben, dass die γ -Oxysäuren unbeständiger sind und beim Kochen mit Natronlauge in die isomeren β -Oxysäuren übergehen, allein das ist nicht der Fall, denn directe Versuche zeigten mir, dass man auch nach sehr langem Kochen der Lactone mit 10procentiger Natronlauge diese nachher quantitativ zurückgewinnen kann. Die γ -Oxysäuren sind demnach unter den Versuchsbedingungen beständig.

Wenn also der Umlagerung einer ungesättigten Säure die Anlagerung von Wasser vorausgehen muss, so könnte aus einer $\gamma\delta$ -Säure allerdings eine γ -Oxysäure gebildet werden, aber damit wäre der Process zu Ende, eine isomere ungesättigte Säure könnte nicht entstehen. Dass bei der Allylessigsäure auch die Bildung der γ -Oxysäure ausbleibt, bestätigt nur von Neuem die aus den anderen Versuchen sich ergebende geringe Neigung oder Unfähigkeit des γ -Kohlenstoffatoms, beim Kochen der Säuren mit Natronlauge Hydroxyl zu binden.

So verständlich diese Betrachtungen auch das indifferente Verhalten der $\gamma\delta$ -Säure machen, so scheint mir doch Vorsicht geboten, und ich wage nicht aus diesem einen Falle den allgemeinen Schluss zu ziehen, dass alle $\gamma\delta$ -Säuren gegen Natronlauge beständig sind. Das würde der erste scharfe Unterschied im chemischen Verhalten der $\gamma\delta$ - und $\beta\gamma$ - ungesättigten Säuren sein.

Bei den ungesättigten Säuren kommen aber auch Isomerieverhältnisse vor, welche, wie es scheint, nicht durch eine verschiedene Lage der doppelten Bindung veranlasst sind, wie die zwischen den beiden Crotonsäuren, zwischen Angelicasäure und Tiglinsäure, Isomerieverhältnisse, deren Ursache man in den letzten Jahren in räumlichen Verschiedenheiten erblickt hat. Es war von Interesse, auch bei diesen den Einfluss der siedenden Natronlauge kennen zu lernen. Ich habe nach dieser Richtung die Angelica- und Tiglinsäure genauer untersucht. Dabei zeigte sich sofort, dass hier ganz andere Verhältnisse

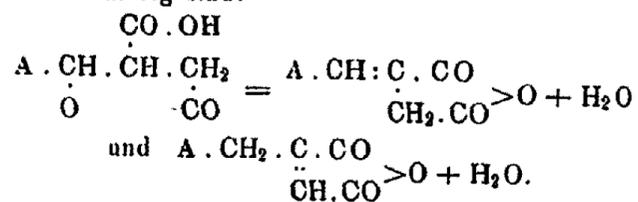
obwalten, als zwischen den $\beta\gamma$ - und $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren. Die Angelicasäure geht allerdings dabei in Tiglinsäure über, aber diese Umwandlung erfolgt ausserordentlich langsam; die Säure ist ungleich beständiger als alle von uns untersuchten $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren. Nach 20stündigem Kochen mit 10procentiger Natronlauge waren noch nicht einmal 5 pCt. derselben in Tiglinsäure verwandelt. Erst als die Concentration der Natronlauge verdoppelt und dadurch — was mir wesentlich zu sein scheint — die Temperatur des siedenden Gemisches beträchtlich erhöht wurde, erfolgte die Umwandlung etwas rascher, aber sie war auch nach 20stündigem Kochen noch recht unvollständig.

Was diese Umlagerung aber so augenscheinlich von den vorher besprochenen unterscheidet, ist

1) dass sie ohne gleichzeitige Bildung einer Oxysäure verläuft; wenigstens gelang es mir nicht, aus dem Reactionsproduct auch nur eine Spur davon zu gewinnen, und

2) dass der Process kein umkehrbarer ist, denn die Tiglinsäure liefert bei der gleichen Behandlung keine Angelicasäure.

Mit den zweibasischen ungesättigten Säuren habe ich mich bis jetzt weniger beschäftigt als mit den einbasischen, aber so weit meine Versuche reichen, hat sich immer ergeben, dass bei ihnen die gleichen gesetzmässigen Beziehungen herrschen, wie bei den einbasischen. Von besonderem Interesse war hier für mich das Isomerieverhältniss zwischen Maleïnsäure und Fumarsäure, zwischen Ita-, Citra- und Mesaconsäure, und von Beginn dieser Untersuchungen über die ungesättigten Säuren bis zu diesem Tage habe ich mich damit immer wieder beschäftigt. Auch hier hoffte ich zu neuen Gesichtspunkten zu gelangen, wenn ich nicht mehr auf die Anfangsglieder der Reihe allein angewiesen war, sondern ein grösseres Untersuchungsmaterial mir zur Disposition stehe. Das war verhältnissmässig leicht zu beschaffen. Ich habe schon vorhin kurz bemerkt, dass die durch Condensation der Aldehyde mit Bernsteinsäure entstehenden Lactonsäuren bei ihrer Destillation neben Lactonen und den einbasischen $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren regelmässig die Anhydride der mit den Lactonsäuren isomeren zweibasischen ungesättigten Säuren liefern, welche mit der Ita- und Citraconsäure homolog sind:

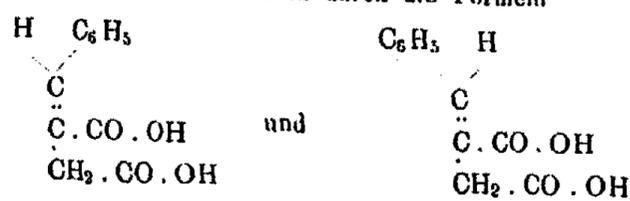


Bequemer und namentlich vollständiger liess sich diese Umwandlung der Lactonsäuren in die isomeren ungesättigten Säuren in

Von dieser neuen Klasse von Säuren, welche ich als Aticonsäuren bezeichnet habe, sind bis jetzt nur die Phenyl- und die Dimethylaticonsäure eingehend untersucht worden, bei einigen anderen ist das Studium begonnen, aber noch nicht abgeschlossen. In ihren physikalischen Eigenschaften stehen die Aticonsäuren zu den Itaconsäuren in der gleichen Beziehung wie die Citra- zu den Mesasäuren, sie sind leicht löslich in Wasser, und auch in allen anderen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die entsprechenden Itaconsäuren, sie schmelzen niedriger als diese und zerfallen über ihrem Schmelzpunkt in Wasser und selbstständige Anhydride, aus welchen sie regeneriert werden können. Mit Wasserstoff geben sie dieselben gesättigten zweibasischen Säuren, wie die drei anderen Isomeren. Beim Kochen mit Natronlauge gehen sie grösstentheils wieder in die Itaconsäuren zurück, so dass auch sie bei genügend langem Kochen qualitativ und quantitativ das gleiche Endproduct, wie die drei anderen isomeren Säuren liefern.

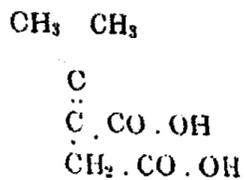
Das Studium der Aticonsäuren ist ganz aussergewöhnlich schwierig, weil sie sich immer nur in kleiner Menge (höchstens 10 pCt.) bilden und ihre vollständige Trennung von den Itaconsäuren einen sehr grossen Aufwand von Geduld und Ausdauer erfordert, denn die Eigenschaften dieser werden, so lange sie mit den Aticonsäuren zusammen sind, ausserordentlich beeinflusst und es sind namentlich ihre Löslichkeitsverhältnisse in Aticonsäurelösungen ganz andere als in den reinen Lösungsmitteln. Ausserdem aber ist auch der Gleichgewichtszustand im Molekül der Aticonsäuren unter gewissen, sehr einfachen Verhältnissen, ein ungewöhnlich labiler.

Es ist hier nicht der Ort, auf Einzelheiten einzugehen. Ich möchte Ihnen nur kurz noch die theoretischen Gesichtspunkte entwickeln, von welchen aus diese neuen Säuren, wie ich glaube, von sehr hohem Interesse sind und welche für mich die Veranlassung waren, zunächst die Phenyl- und die Dimethylaticonsäure eingehend zu studiren. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass die Aticonsäuren zu den isomeren Itaconsäuren in der nämlichen Beziehung stehen, wie die Citraconsäuren zu den Mesaconsäuren. Bei der Phenylaticonsäure und allen einfach substituirten Aticonsäuren bietet dann die Erklärung auf Grund der neueren geometrischen Anschauungen keine Schwierigkeiten, die Isomerie lässt sich durch die Formeln

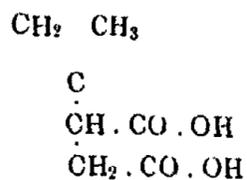


ausdrücken, wobei es dahingestellt bleiben mag, welche Formel der

Itaconsäure und welche der Aticonsäure zukommt. Diese Erklärung lässt uns aber ganz im Stich bei der Dimethylaticonsäure, denn die Formel



lässt, glaube ich, keine geometrische Isomere zu. Um die Existenz der Dimethylaticonsäure erklären zu können, müsste man seine Zuflucht zu der Hypothese nehmen, dass bei der Aticonsäure-Bildung eine Verschiebung der doppelten Bindung stattfindet und die Dimethylitaconsäure nach der Formel



constituirt sei. Wie unwahrscheinlich das ist, brauche ich wohl kaum hervorzuheben. Es wäre das eine Reaction, welche bis jetzt ganz ohne Analogie dastände, aber ich halte diese Annahme auch für unmöglich, denn wenn sie bei der Mehrzahl der einfach substituirten Ita- und Aticonsäuren auch noch zulässig wäre, so ist sie es nicht mehr bei der Phenylita- und -aticonsäure, weil hier der Benzolrest die Verschiebung der doppelten Bindung unmöglich macht. Es würde also nur der einzige Ausweg bleiben, dass man die Phenylaticonsäure und die Dimethylaticonsäure für ganz verschiedenartige Verbindungen erklärte. Das aber, glaube ich, hiesse den Thatsachen zu Gunsten der Theorie Gewalt anthun. Die beiden Säuren entstehen aus den Itaconsäuren unter den gleichen Versuchsbedingungen in sehr annähernd gleicher Menge (ca. 10 pCt. vom Gewicht der Itaconsäuren), in allen physikalischen Eigenschaften unterscheiden sie sich durchaus in gleicher Weise von den isomeren Itaconsäuren und bei allen wichtigeren chemischen Reactionen verhalten sie sich analog. Diese factisch stattfindende Analogie muss aber auch in der theoretischen Erklärung hervortreten und dazu reicht nach meiner Ansicht auch die geometrische Erweiterung unserer Anschauungen über die Constitution der Moleküle nicht mehr aus. Doch warten wir ab, was die weitere Untersuchung dieser interessanten Klasse von ungesättigten Säuren ergibt.

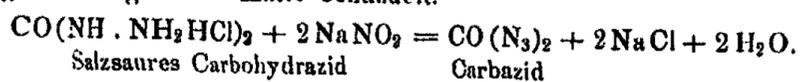
487. Th. Curtius und Karl Heidenreich: Stickstoffkohlenoxyd und Diharnstoff¹⁾.

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

(Eingegangen am 10. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Stickstoffkohlenoxyd, CON_6 .

Das Carbazid oder Stickstoffkohlenoxyd CON_6 , das Analogon des Chlorkohlenoxyds oder Phosgens COCl_2 bildet sich glatt, wenn man salzsaures Carbohydrazid mit zwei Molekülen Natriumnitrit in wässriger Lösung in der Kälte behandelt.



Carbazid entsteht als farbloses Oel, welches beim Berühren äusserst heftig explodirt. Nimmt man das Oel in Aether auf, trocknet über Chlorcalcium und lässt verdunsten, so hinterbleibt Stickstoffkohlenoxyd in langen, spiessigen Krystallen, welche bei heller Belichtung meistens spontan explodiren, zuweilen aber längere Zeit haltbar sind.

Stickstoffkohlenoxyd ist ungeheuer flüchtig und besitzt einen durchdringenden, betäubenden Geruch, welcher an Stickstoffwasserstoff und Chlorkohlenoxyd erinnert. In Aether und Alkohol ist es leicht löslich.

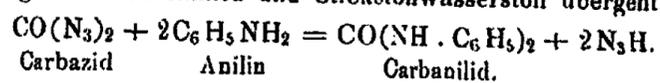
Die Zusammensetzung der Verbindung ergiebt sich unzweifelhaft aus der Verseifung mit Alkalien und durch Fällen des entstehenden Stickstoffalkalis mittels Silberlösung.

Analyse: Ber. für $\text{CO} \cdot \text{N}_6$.

Procente: N 75.00.

Gef. » » 74.60.

Ebenso daraus, dass Carbazid mit Anilin in alkoholischer Lösung gekocht glatt in Carbanilid und Stickstoffwasserstoff übergeht.



Letzteres Product bildete lange weisse Nadeln vom Schmp. 235—237°.

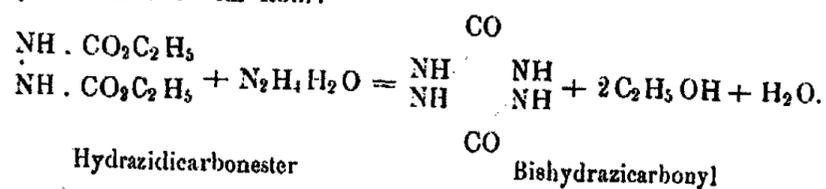
Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: N 13.21.

Gef. » » 13.35.

II. Bishydrazidcarbonyl (Diharnstoff), $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NH})_2\text{CO}$.

Entsteht durch Erhitzen von Hydrazidcarbonester mit Hydrazinhydrat auf 100° im Rohr.



¹⁾ Vergl. diese Berichte 27, 56; ibid. 773.

Das Product wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.
Analyse: Ber. für $C_2H_4N_4O$.

Procente: C 20.69, H 3.45, N 48.28.

Gef. » » 20.41, » 3.60, » 48.42.

Monosymmetrische Prismen vom Schmelzpunkt 270° , in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. Diharnstoff verhält sich wie eine starke einbasische Säure, welche Kohlensäure aus ihren Salzen austreibt.

Analysirte Salze:

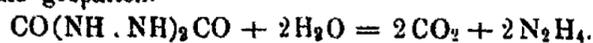
Ammoniumsalz, $C_2H_3N_4O_2 \cdot NH_4 + H_2O$.

Baryumsalz, $(C_2H_3N_4O_2)_2Ba + 3H_2O$.

Silbersalz, $C_2H_3N_4O_2Ag$.

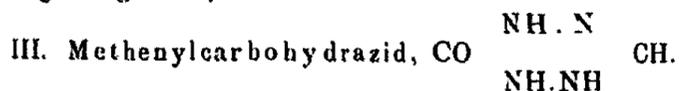
Diammoniumsalz, $C_2H_3N_4O_2 \cdot N_2H_5$.

Giebt mit Benzaldehyd ziemlich schwierig eine farblose Benzalverbindung, $C_2H_2N_4O_2:CH.C_6H_5$. Prismen vom Schmp. 253° . Diese Benzalverbindung giebt noch ein Silbersalz, $C_2HAgN_4O_2:CHC_6H_5$. Bishydrazicarbonyl ist sehr beständig; allein durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° wird es in Kohlensäure und Hydrazinsalz gespalten.

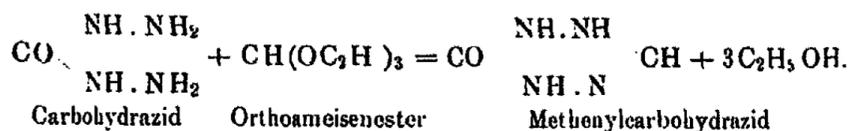


Bishydrazicarbonyl

Durch Oxydationsmittel wird die Verbindung nicht in die Azoverbindung übergeführt¹⁾.



Ein Körper, welchem sehr wahrscheinlich obige Formel zukommt, entsteht aus Carbohydrazid und Orthoameisensäureester durch Erhitzen im Rohr auf 100° .



Das Product wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_2H_4N_4O$.

Procente: C 24.00, H 4.00, N 56.00.

Gef. » » 23.87, » 4.20, » 55.95.

Farbloses Pulver vom Schmp. 181° . Schwache einbasische Säure.

Silbersalz $C_2H_3N_4O.Ag$.

Analyse: Ber. Procente: Ag 52.17.

Gef. » » 52.15.

Methenylcarbohydrazid spaltet sich erst beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, und zwar zunächst in Carbohydrazid und Ameisensäure.

¹⁾ Diese Berichte 27, 774.

488. Helen Abbott Michael: Zur Constitution des Phloretins.

(Eingegangen am 1. October; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Feststellung der Constitution des Phloridzins und des Phloretins beruht auf einer Untersuchung von Hugo Schiff¹⁾, welcher durch Acetylierung die Gegenwart von fünf Hydroxylen in der ersten und von zwei solcher Gruppen in der letzten Verbindung bewiesen hat. Von diesem Resultat ausgehend hat Schiff das Phloretin als einen Aether der Phloretinsäure und des Phloroglucins aufgefasst, welcher, da er nach dieser Auffassung ein Carboxyl enthält, eine Säure darstellen sollte. Diese Vorstellung der Constitution steht aber im Widerspruch mit den lediglich phenolartigen Eigenschaften des Phloretins und es schien mir daher von Interesse, das Studium des Phloretins wieder aufzunehmen.

Zur Acetylierung des Phloretins wurde ein Stückchen wasserfreien Zinkchlorids in 20 g Essigsäureanhydrid in der Hitze aufgelöst und zu der heissen Lösung, nach und nach und nur in kleinen Mengen auf einmal, 5 g bei 100° getrocknetes Phloretin zugefügt. Der Kolben wurde mit einem Luftpuffer verbunden und die Lösung auf ganz kurze Zeit zum Kochen gebracht; der Inhalt desselben wurde in eine Porzellanschale gegossen und nach dem Erkalten die krystallinisch erstarrte Masse mit kaltem Wasser übergossen. Das Wasser wurde von Zeit zu Zeit erneuert; nach zwei bis drei Tagen blieb eine schwach gefärbte, feste Masse zurück, die im Vacuum getrocknet wurde. Nach vollständigem Trocknen wurde sie mit wenig wasserfreiem Aether ausgezogen, der Rückstand abfiltrirt und mit Aether nachgewaschen, wodurch eine amorphe Masse entfernt wurde, und der nun fast farblos gewordene Rückstand drei bis fünf Mal aus heissem, absolutem Alkohol krystallisirt. Die gleiche Substanz ist auch durch Anwendung von wasserfreiem Natriumacetat als Wasserentziehungsmittel dargestellt worden; in diesem Fall wurden auf 1 g Phloretin 0.5 g des Natriumacetates und etwa 4 g Anhydrid angewendet und das Gemisch fünfzehn Minuten in einem Kochsalzbade erhitzt. Nach dem Anziehen des Reactionsproductes mit Wasser erhält man den Körper in fast weissem Zustand, dessen weitere Reinigung wie oben angegeben vorgenommen wurde. Auch durch Gebrauch von Zinntetrachlorid, ein Reagens, das, meines Wissens, man bisher nicht zur Acetylierung angewandt hat, kann man das gleiche Acetylproduct erhalten. Aus 10 g Phloretin wurde nach der Acetatmethode etwa 9 g Rohproduct, aber daraus wurden nur 3 g reines Product gewonnen. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

¹⁾ Ann. d. Chem. 156, 1.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_5(C_2H_3O)_2$.
 Procente: C 63.7, H 5.0.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$.
 Procente: C 63.00, H 5.00.

Gef. » » 62.65, 62.70, 62.70, » 5.49, 5.32, 5.32.

Der Körper bildet schöne, farblose Nadeln, die bei $93.5-94.5^\circ$ schmelzen und in kaltem Eisessig, Aceton, Benzol, Essigäther und Chloroform löslich, in Ligroin und kaltem Aether unlöslich sind. Um zu ermitteln, ob Phloretin aus dem Acetylderivat zurückgewonnen werden konnte, wurde das Acetylproduct mit 3procentigem, wässrigem Kali übergossen und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur so lange sich selbst überlassen, bis gänzliche Lösung erfolgt war. Beim Ansäuern der Lösung fiel ein Körper aus, der in Betreff seiner Eigenschaften und Aussehen mit denen des Phloretins übereinstimmte. Das rohe Product schmolz bei etwa 220° und es kann daher wohl kein Zweifel obwalten, dass Phloretin wirklich vorlag. Obwohl die Verbrennungsergebnisse viel besser mit den theoretischen Zahlen eines Trials mit denen eines Diacetylphloretins übereinstimmten, so wurde wegen der verhältnissmässig kleinen Differenz zwischen den beiden Zahlenreihen die Anzahl der Acetylgruppen direct bestimmt und zwar nach der von Herzig ¹⁾ angegebenen Methode. Eine gewogene Menge der Substanz wurde mit einem Ueberschuss 10procentiger Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden auf 100° erhitzt, der Inhalt des Rohres in einen Kolben gebracht, mit Phosphorsäure angesäuert und zuerst längere Zeit mit Dampf behandelt, zuletzt im Vacuum zur Trockne abdestillirt. Die Bestimmung der Essigsäure im Destillate geschah wie Herzig angegeben hat; es ist hervorzuheben, dass bei der Behandlung von Phloretin auf gleiche Weise kein saures Destillat gewonnen wurde.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_5(C_2H_3O)_2$.
 Procente Acetyl: 22.05.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$.
 Procente Acetyl: 32.20,
 Gef. » » 33.39, 33.68.

Nach diesem Resultat kann man nicht zweifeln, dass Phloretin nicht zwei, sondern mindestens drei Hydroxylgruppen enthält, wie es Schiff aus seinen Versuchen gefolgert hat. Um zu erfahren, ob das amorphe Schiff'sche Product wirklich von dem oben beschriebenen Körper verschieden ist, wurden die Angaben von Schiff zur Darstellung des Acetylderivats vermittelt Essigsäureanhydrid ohne Anwendung eines Wasserentziehungsmittels genau wiederholt; beim Einengen der alkoholischen Lösung des Rohproducts wurde aber eine nicht unbedeutliche Menge der bei 94° schmelzenden Verbindung

¹⁾ Monatshefte 1884, 90.

zunächst abgeschieden. Bei einer zweiten Probe wurde das mit Wasser behandelte und im Vacuum getrocknete Rohproduct direct mit Aether ausgezogen, wodurch etwa ein Drittel einer harzigen Masse entfernt wurde, und der Rückstand mehrmals aus Alkohol krystallisirt. Der Körper schmolz bei 94° und hatte alle Eigenschaften des Triacetylphloretins, dessen Bildung durch eine Analyse bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$.

Procente: C 63.00, H 5.00,
Gef. » » 62.59, » 5.20.

Das harzige Nebenproduct der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phloretin repräsentirt vielleicht ein weniger acetylirtes Derivat und wird weiter untersucht.

Die Zeitdauer der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Glucoside spielt bekanntlich eine bedeutende Rolle, indem meistens nach kurzem Verlauf nur theilweise Acetylierung stattfindet; auch mit Phloretin entsteht bei längerem Erhitzen ein zweites, höher schmelzendes Acetylderivat. Das Gemisch von Phloretin, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in den angegebenen Verhältnissen wurde 2—3 Stunden in einer kochenden Salzlösung gehalten und das Reactionsproduct wie oben für das Triacetylderivat weiter behandelt. Zur Reinigung des Products wurde es bis zum constanten Schmelzpunkt aus Alkohol krystallisirt, wozu mehrmalige Krystallisation nothwendig ist, da das Rohproduct aus einem Gemisch besteht. Die Verbrennungen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

Gef. Procente: C 63.52, 63.10; H 5.33.

Der Körper bildet lange, weisse Nadeln, die bei $166-167^{\circ}$ schmelzen. In Eisessig, Benzol, Aceton und Essigäther ist er löslich, dagegen wird er sehr schwer von kaltem und auch schwierig von heissem Alkohol sowie von Aether aufgenommen. Die analytischen Zahlen passen nicht auf ein einfaches Derivat des Phloretins, und es ist höchst wahrscheinlich, dass der Körper ein Condensationsproduct des Triacetylphloretins darstellt. Hervorzuheben ist, dass man das gleiche Product, obwohl in geringerer Ausbeute, mittels Zinnchlorids erhält und dass das Triacetylphloretin, wieder mit Anhydrid und Natriumacetat erhitzt, ebenfalls den höher schmelzenden Körper liefert. Ich gedenke denselben weiter zu untersuchen. Nachdem diese Versuche vollendet waren, erschien eine Arbeit von Ciamician und Silber¹⁾, die aus Phloretin ein Acetylproduct vom Schmp. $170-171^{\circ}$ gewannen und demselben die Constitution $C_{23}H_{20}O_8$ zuschreiben. Da dieser Körper als leicht löslich in Aether angegeben ist, so ist es zweifelhaft, ob wir mit der gleichen Verbindung zu thun haben.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1631.

Die Constitution des Phloretins scheint mir aus meinen Resultaten mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen. Dasselbe ist kein oxyd- artiger Körper, wie Schiff annahm, sondern der Phloroglucinester der Phloretinsäure von der Constitution $C_6H_3 \begin{matrix} (OH)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{matrix} . OC . C_2H_4 . C_6H_4OH$, eine Auffassung, die mit der Bildung des Triacetylderivats und den Eigenschaften des Phloretins übereinstimmt.

489. Th. Methner: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Chinaldin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. A. Ladenburg untersuchte ich die Einwirkung von Formaldehyd auf Chinaldin.

Nach vielfachen Versuchen fand ich die folgende Versuchsanordnung als die zweckmässigste zur Darstellung von Chinaldinalkin, $C_9H_6N . CH_2 . CH_2(OH)$: Je 10 g Chinaldin wurden mit 9 g 40-procentiger Formaldehydlösung und 5 g Wasser eingeschmolzen und 8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Dann wurde der gelblich oder rosa gefärbte Röhreninhalt schwach salzsauer gemacht und in einen Scheidetrichter gespült, damit hier durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether ein grosser Theil des unveränderten Formaldehyds und etwa vorhandene Schmierer entfernt werden konnten. Dann wurde alkalisch gemacht, die ausgeschiedene Base mit Aether, in dem sie sich nicht leicht löst, mehrmals ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet und der Aether abdestillirt. Man erhält dann die Base als festen Krystallkuchen und zwar 70—80 pCt. des angewandten Chinaldins.

Bemerken muss ich noch, dass es mir einmal plötzlich nicht gelang, den Inhalt einer grösseren Zahl von Röhren fest werden zu lassen, obgleich ich genau nach der angegebenen Vorschrift gearbeitet hatte. Ich erhielt immer nur einen dicken, zähen Syrup, der selbst nach $2\frac{1}{2}$ monatlichem Stehen über Schwefelsäure im luftleeren Exsiccator nicht fest wurde und auch durch kein anderes Mittel fest zu erhalten war. Spätere, genau nach derselben Vorschrift verarbeitete Röhren ergaben wieder glatt die feste Base.

Die Base ist in kaltem Wasser, trockenem Aether, Benzol und verdünntem Alkohol fast unlöslich. Löslich ist sie in heissem Wasser, feuchtem Aether, heissem Benzol, absolutem Aethyl- und Methylalkohol. Aus Aether krystallisirt sie in weissen bis gelblichen, stark glänzenden Blättchen und Nadelchen, bei langsamem Verdunsten in

dicken, zu Rosetten angeordneten Nadeln; aus Benzol in krystallinischen Warzen. Schmp. 94—95°. Die Bildung vollzieht sich nach der Gleichung: $C_9H_8NCH_3 + HCHO = C_9H_8NCH_2 \cdot CH_2(OH)$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}ON$.

Procente: C 76.30, H 6.36, N 8.09.
Gef. » » 76.32, » 7.04, » 8.22.

Das salzsaure, brom- und jodwasserstoffsäure Salz konnten nur als dicke Syrupe erhalten werden, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren.

Das Quecksilberdoppelsalz, $[(C_{11}H_{11}ONHCl) \cdot 3HgCl_2]$, fällt beim Zusatz von kalter, gesättigter Sublimatlösung zu der kalten, salzsauren Lösung der Base in weissen Flocken aus. Es ist in kaltem Wasser ziemlich unlöslich, in kochendem löst es sich leicht. Unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt, schießt es in feinen, weissen Nadeln an, die bei 135—136° schmelzen.

Analyse: Ber. für $[(C_{11}H_{11}ON \cdot HCl) \cdot 3HgCl_2]$.

Procente: C 12.91, H 1.18, Hg 58.68.
Gef. » » 13.03, » 1.25, » 58.78.

Das Golddoppelsalz, $C_{11}H_{11}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel, wird jedoch bald krystallinisch fest. Es krystallisirt in breiten, gelben Nadeln bezw. langen, vierseitigen Prismen. Beim Erhitzen wird es roth und schmilzt bei 134—135°.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{11}ONHCl) \cdot AuCl_3$.

Procente: C 25.78, H 2.34, Au 38.37.
Gef. » » 25.90, » 2.65, » 38.50.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}ONHCl)_2PtCl_4$, fällt als voluminöser Niederschlag, der in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist. Aus heissem, stark salzsäurehaltigem Wasser, in dem es nicht allzu löslich ist, krystallisirt es in breiten, orangegelben Blättchen. Es schmilzt bei 208—209°, nachdem es bei 200° braun geworden ist.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 34.95, H 3.18, Pt 25.74.
Gef. » » 35.06, » 3.36, » 25.74.

Das Pikrat, $C_{11}H_{11}ONC_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich ölig ab, wenn man zu der alkoholischen Lösung der Base gesättigte Pikrinsäurelösung fügt. Die Oeltropfen verdichten sich alsbald zu feinen, gelben Nadelchen. Aus heissem Wasser — in kaltem ist es sehr schwer löslich — gewinnt man es in charakteristischen, langen, biegsamen, eigenthümlich verfilzten Nadeln von schwefelgelber Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}ON \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: N 13.93.
Gef. » » 14.21.

Abspaltung von Wasser aus dem Alkin:

Vinylchinolin, $C_9H_8NCH:CH_2$.

Es wurden je 5 g Alkin mit 25 ccm einer Mischung von $\frac{2}{3}$ rauchender Salzsäure und $\frac{1}{3}$ Eisessig eingeschmolzen und 5 Stunden lang auf $150-160^\circ$ erhitzt. Dann wurde der Röhreninhalt alkalisch gemacht und das gebildete Vinylchinolin mit Wasserdämpfen übergetrieben, wodurch es von unverändertem Alkin, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, getrennt wurde.

Die Base selbst konnte nicht rein dargestellt werden, da die Rohbase bei dem Versuch, sie bei 10 mm Druck zu destilliren, vollkommen verharzte. In unreinem Zustande stellt sie ein hellgelbes Oel dar, das einen angenehmen, an Chinaldin erinnernden Geruch besitzt und stärker alkalisch ist als das Alkin.

Das salzsaure Salz. Neutralisirt man die Base mit Salzsäure und lässt die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so erhält man das salzsaure Salz als weisse, strahlig-krySTALLINISCHE Masse, die an der Luft begierig Wasser anzieht und alsbald zerfließt.

Das Quecksilberdoppelsalz, $(C_{11}H_9NHCl)HgCl_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Es schmilzt bei $151-152^\circ$ unter Rothwerden.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_9NHCl)HgCl_2$.

Procente: C 28.54, H 2.16, Hg 43.24.

Gef. » » 28.50, » 2.54, » 43.36.

Das Golddoppelsalz, $C_{11}H_9NHCl.AuCl_3$, fällt als dickes Oel, das sich sogleich zu gelben Nadelchen verdichtet. Es zersetzt sich leicht und scheidet Gold ab; es wurde deshalb nur im Exsiccator getrocknet. Es schmilzt bei $152-153^\circ$ unter Zersetzung, nachdem es sich schon bei 100° verändert hat und bei $113-114^\circ$ zu einer olivenfarbigen Masse zusammengebacken ist.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_9NHCl)AuCl_3$.

Procente: C 26.71, H 2.02, Au 39.70.

Gef. » » 26.92, » 2.35, » 39.84.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9NHCl)_2PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base ölig aus, krystallisirt aber sofort in langen, prismatischen Nadeln von orangerothter Farbe, die in kaltem Wasser fast, in Aether-Alkohol ganz unlöslich sind. Beim Erhitzen wird das Salz bei 182° braun bis schwarz, ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_9NHCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 36.70, H 2.78, Pt 27.01

Gef. » » 36.89, » 2.85, » 27.16.

Versuche, das Alkin zu reduciren.

Da die Ladenburg'sche Reductionsmethode mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol in der Pyridinreihe so ausgezeichnete Resultate liefert¹⁾, wandte auch ich sie zunächst an, obwohl schon bei der Reduction von Chinolin und Chinolin beobachtet worden ist, dass diese Methode in der Chinolinreihe keine guten Resultate liefert, dass dagegen Zinn und concentrirte Salzsäure Chinolinderivate gut zu reduciren vermögen.

Reduction mit Natrium und Alkohol.

Je 5 g Alkin wurden in 200 g absolutem Alkohol gelöst und in bekannter Weise mit 11 g Natrium (vierfache theoretische Menge) der Reduction unterworfen. Die Operation dauerte $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde; Ammoniakdämpfe oder sonstige Zersetzungsproducte liessen sich am oberen Kühlerende nicht nachweisen. Nachdem der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, wurde der Alkohol vollständig abdestillirt. Derselbe enthielt keine basischen Substanzen. Aus dem Destillationsrückstande liess sich mit Aether, leichter mit Chloroform, eine Base ausschütteln, die nach Verdunsten des Lösungsmittels einen, dem Ausgangsproduct sehr ähnlichen, jedoch nicht ganz trockenen, sondern etwas schmierigen Krystallkuchen darstellte. Da die hieraus dargestellten Doppelsalze denen des Alkins in Bezug auf Löslichkeit sehr nahe standen, verwandelte ich die reducirte Base in die Nitroverbindung, von der ich jedoch nur sehr wenig erhielt. Dieses wenige aber verharzte vollkommen, jedesmal wenn ich aus ihm die secundäre Base regeneriren wollte.

Reduction mit Zinn und Salzsäure.

Zunächst war die Beschaffung geeigneten Zinns schwierig. Das gewöhnliche granulirte Zinn des Laboratoriums löste sich zu langsam, als dass eine energische Reduction erwartet werden durfte; 15 g lösten sich erst nach 12stündigem Erhitzen auf dem Sandbade. Zinndrehspähne erforderten immer noch 2—3 Stunden. Sehr glatt und schnell verläuft dagegen die Reaction bei Anwendung von Zinnfolie. Zur Reduction wurden 10 g Base in etwa 120 g rauchender Salzsäure gelöst und 50 g Zinn zugegeben. Ein Blatt Zinnfolie nach dem anderen — jedes wog 5 g — wurde zusammengeknechtet, ein Würstchen von etwa 10 cm Länge daraus hergestellt und in die salzsaure Lösung, die allmählich auf dem Wasserbade erwärmt wurde, geworfen. In $\frac{1}{2}$ Stunde waren 10 Blatt gelöst.

Nun wurde die überschüssige Salzsäure verdampft, der Rückstand mit viel Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt; diese Operation muss oft wiederholt werden, ehe alles Zinn

¹⁾ Diese Berichte 27, 78.

aus der Lösung entfernt ist. Das zinnfreie Reductionsproduct wurde eingedampft, jedoch gelang es nicht, das salzsaure Salz zum Krystallisiren zu bringen. Platinchlorid und Quecksilberchlorid fällten Doppelsalze, die jedoch weder einen glatten Schmelzpunkt zeigten, noch stimmende Analysen ergaben. Die Resultate der letzteren standen zwischen den für das Alkin und für Tetrahydrochinaldin erforderlichen, und die weitere Untersuchung zeigte, dass in der That eine Mischung beider Basen vorlag; eine glatte Reduction des Alkins war nicht eingetreten.

Um die Basen selbst darzustellen, versetzte ich das salzsaure Salz mit Kalilauge. Die Flüssigkeit trübte sich, ein gelbliches Oel schied sich ab, färbte sich jedoch grünlich und wurde in kurzer Zeit tief dunkelblau. Diese blauen Tropfen lösten sich in Aether nicht, dagegen wurden sie in kurzer Zeit fest. Leider war es nicht möglich, daraus eine Substanz mit einheitlichem Schmelzpunkt zu isoliren.

Versetzte ich das Reductionsproduct vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff mit Kalilauge, so schied sich ein gelbliches Oel ab, das an der Luft beständig war. Durch Wasserdämpfe liess sich daraus eine Base abtreiben, die als Tetrahydrochinaldin charakterisirt wurde.

Analyse des Platinsalzes: Ber. für $C_{10}H_{10}NCH_2HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 27.61.

Gef. » » 27.53.

Der Destillationsrückstand enthielt ebenfalls eine, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base, welche keine Nitrosoverbindung lieferte, also keine secundäre Base war. Sie liess sich mit Aether und Chloroform ausschütteln und wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels fest. Base sowohl wie Quecksilber- und Platindoppelsalz erwiesen sich als identisch mit dem zur Reduction verwandten Alkin. Die Analyse des Platinsalzes bestätigte dies.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{11}ONHCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 34.95, H 3.18, Pt 25.74.

Gef. » » 35.02, » 3.35, » 25.59.

Eine Reduction des Chinaldylalkins ist also nicht möglich gewesen.

490. C. Zengels: Ueber Tetrahydronaphtalsäure.

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

Anselm¹⁾ hatte durch Reduction der Naphtalsäure mittels Natriumamalgam eine Dihydrosäure erhalten, welche wesentlich durch die Eigenschaft charakterisirt ist, kein Anhydrid und kein Imid zu liefern. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Graebe habe ich nun die Fortsetzung dieser Untersuchung übernommen und bin ich durch weitere Reduction der Dihydrosäure mittels Jodwasserstoff und Phosphor zu einer Tetrahydrosäure gelangt, welche in ein Anhydrid übergeführt werden kann.

Zur Gewinnung dieser Säure wurden 5 g Dihydronaphtalsäure mit 1 g rothem Phosphor und 6 g Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt während 5 Stunden auf 140—145° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser behandelt und der Rückstand in Natriumcarbonat gelöst. Durch Salzsäure wird dann die Tetrahydronaphtalsäure in farblosem Zustande ausgeschieden.

Analys: Ber. für $C_{10}H_{10}(CO_2H)_2$

Procente: C 65.45, H 5.45.

Gef. » » 65.44, 65.50, » 5.83, 5.76.

Die Tetrahydronaphtalsäure ist kaum in Wasser und leicht in Aether, Alkohol und Eisessig löslich. Aus letzterem lässt sie sich am besten krystallisiren. Sie besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 185° sich zu zersetzen und verwandelt sich in Anhydrid.

Während die Dihydronaphtalsäure in alkalischer Lösung in der Kälte sofort eine Permanganatlösung reducirt, ist die Tetrahydrosäure viel beständiger und bewirkt die Entfärbung erst beim Kochen. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht durch Tetrahydronaphtalsäure reducirt. Gegen Ammoniak verhält sie sich wie die Dihydrosäure und unterscheidet sich dadurch in gleicher Weise von der Naphtalsäure. Man kann sie mit Ammoniak kochen, ohne dass ein Imid entsteht.

Die Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze sind in Wasser leicht löslich.

Durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Baryumchlorid wurde ein weisser Niederschlag erhalten, dessen Baryumgehalt der Formel $C_{10}H_{10}(CO_2)_2Ba$ entspricht.

¹⁾ Diese Berichte 22, 859 und Dissertation 1890. Die Untersuchung der Dihydrosäure wird jetzt zugleich mit derjenigen der Tetrahydrosäure fortgesetzt und die bisher nur in Anselm's Dissertation veröffentlichten Resultate sollen dann im Zusammenhang mit den neuen Beobachtungen mitgetheilt werden. Bis dahin verschiebe ich auch alle theoretischen Auseinandersetzungen.

C. Graebe.

Beim Behandeln von Naphtalsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff tritt bekanntlich keine Aetherifizierung ein, sondern entsteht das Anhydrid; die Dihydronaphtalsäure dagegen liefert unter denselben Bedingungen, nach der Beobachtung von Anselm, den neutralen Aether. Aus der Tetrahydronaphtalsäure wurde durch Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff bei niedriger Temperatur ein saurer Aether, bei höherer Temperatur wesentlich das entsprechende Anhydrid erhalten.

Der saure Aether, $C_{10}H_{10} \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, bildet einen weissen, krystallinischen Körper, der bei 48° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.74, H 6.32.
Gef. » » 67.87, » 6.66.

Beim Erwärmen der Tetrahydronaphtalsäure mit Schwefelsäure bildet sich Naphtalsäureanhydrid.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf dieselbe entstehen Nitroderivate. Anselm hatte dagegen gefunden, dass die Dihydronaphtalsäure durch Salpetersäure zu Naphtalsäureanhydrid oxydirt wird. Auch in diesem Falle ist die Tetrahydrsäure widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel wie die Dihydrsäure.

Anhydrid der Tetrahydronaphtalsäure, $C_{10}H_{10}(CO)_2O$.

Die Tetrahydronaphtalsäure verliert beim Erhitzen auf 190 bis 195° ein Molekül Wasser (gef. 8.36, ber. 8.24 pCt.); man erhält eine etwas gelblich gefärbte Substanz, welche sich aus Benzol umkrystallisiren lässt, bei 119.5° schmilzt und bei stärkerem Erhitzen sich bei 280° unter Braunfärbung zersetzt. Sie löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten und aus diesen Lösungen fällen Mineralsäuren regenerirte Tetrahydronaphtalsäure.

Die Analyse zeigt, dass die Tetrahydronaphtalsäure beim Erhitzen in ihr Anhydrid übergeht.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_3$.
Procente: C 71.27, H 4.95.
Gef. » » 71.00, » 5.18.

Beim Behandeln der Tetrahydronaphtalsäure mit Chloracetyl wird gleichfalls das Anhydrid erhalten, doch scheint gleichzeitig Naphtalsäureanhydrid zu entstehen.

Genf. Universitätslaboratorium.

491. C. Schall: Zur Raumisomerie der Carbodiphenyl- und Ditolylimide.

(Eingegangen am 3. August; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach van 't Hoff (Lagerung der Atome im Raume, 1894, 73) sowie A. Hantzsch (Grundriss der Stereochemie, 1893, 6 und 109) werden Stereomere von nicht optischer Art mit Stickstoff-Kohlenstoff-doppelbindung ausser der selbstverständlichen Gleichheit von Structurformel und Moleculargewicht, Verschiedenheit in den physikalischen und solche bezüglich gewisser chemischer Eigenschaften besitzen¹⁾.

Die gleiche Structurformel und zwar: $C!(NC_6H_5)_2$ wird für α - und β -Carbodiphenylimid durch den Uebergang beider in ein zu Anilin und Oxalsäure verseifbares Blausäureanlagerungsproduct, sowie durch leichte Umwandlung in Carbanilid zur zwingenden Nothwendigkeit. — Für die β -Modification genügt in letzter Hinsicht nach zwei-stündigem Kochen einer 1—2procentigen Aethylacetatlösung ein drei bis vier Minuten dauerndes Weitersieden unter Zusatz warmer alkoholischer Salzsäure und Eindampfung zur Trockne. Gleichfalls neu ist die folgende, äusserst leichte Bildung von Diphenylharnstoff aus α -Carbodiphenylimid. Dieses Diimid stellt, im Gegensatz zu dem damals (diese Berichte XXV, 2888) beschriebenen, jedenfalls Beimengungen enthaltenden, ein bewegliches, fast farbloses Oel dar (s. Weith's Syrap), welches bei ganz schwacher Erwärmung nach dampfförmigem Carbodiphenylimid riecht. — Durch möglichst rasche Entschweflung von Sulfocarbanilid (1—2 g unter einmaliger Zugabe grossen Quecksilberoxydüberschusses) und sofortige Benzolabdampfung (event. Destillation) lässt es sich noch am reinsten bereiten. — Giebt man ein paar Tropfen davon in etwa 10 cem Eisessig von 0° bis Zimmertemperatur (in welchem es sich, nach anfänglichem Niedersinken, bei gelindem Schütteln sofort auflöst), so bildet sich fast augenblicklich, unter Erwärmung am Boden des Reagensglases ein dichtes Haufwerk von Krystallen reinen Carbanilids, und nach einigen Secunden ist die Flüssigkeit mit schönen Carbanilidnadeln erfüllt. Reines α -Carbodi-*p*-tolylimid verhält sich ähnlich.

Ueber Gleichheit des Moleculargewichts und Verschiedenheit²⁾ physikalischer Eigenschaften bei den Carbodiphenyl- und -ditolylimiden siehe Citationen der vorhergehenden Abhandlung³⁾ und Schluss dieser.

¹⁾ Die Erhaltung des chemischen Unterschieds in den Derivaten scheint nicht als nothwendige Bedingung für Raumisomerie angesehen zu werden.

²⁾ Diese Reactionsfähigkeit ändert sich schon durch blosses Stehenlassen, sobald die Umwandlung in eine andere Modification stattfindet, dürfte also kaum auf geringen Beimengungen beruhen.

³⁾ Diese Berichte 27, 2260.

Somit wäre noch ein, in gewisser Hinsicht verschiedenes, chemisches Verhalten nachzuweisen. Zwar habe ich schon, in Gemeinschaft mit Paschkowetzky (loc. cit. 2890) den quantitativ durchaus verschiedenen Uebergang zu Carbanilid in salzsäurehaltigem Alkohol gezeigt. (Verschiedenheit der Stabilität, van't Hoff, l. c.) Aber in letzterem lässt sich nicht gleichzeitig die Moleculargrösse bestimmen. β -Carbodiphenylimid ist zu wenig löslich in siedendem Alkohol, sein salzsaures Salz nimmt schon bei 100° beständig an Gewicht ab (obwohl es leicht aufnehmbar), und selbst frisch bereitete γ -Modification wandelt sich durch den Dampf absoluten Alkohols zu leicht wieder in β -Verbindung um¹⁾.

Versuche mit γ -Carbodiphenylimid in erstarrendem Eisessig (die β -Modification eignet sich nicht dazu, Ztschr. XII, 148)²⁾ ergaben, dass um so kleinere Moleculargewichte erhalten werden, je älter das Präparat (bis zu einer Grenze), je kleiner die Concentration und je öfter ein und dieselbe Lösung erwärmt wurde. Durch Ausfällung mit Kochsalzlösung nach der Bestimmung liess sich kein Carbanilid nachweisen.

Conc. 0.225, 0.24, 0.63, 1.38, entspr. gef. Mol.-Gew.: 231, 332 (nach mehrmaligen Erwärmen 199), 286, 414; theor. Mol.-Gew. 194.

In siedendem Eisessig liefern jedoch β - und γ -Carbodiphenylimid die kleinstmöglichen Werthe. (Letzteres stets durch Aufsieden unter 2—3 maligem Evacuiren und Einlassen von trockner Luft von zäh anhaftendem Lösungsmittel befreit, ersteres s. vorhergeh. Abhdlg.)

γ -Carbodiphenylimid Conc.: 0.73 und 0.394, Mol.-Gew. gef. 168 [207.7] und 243 [299].

β -Carbodiphenylimid Conc.: 0.642, Mol.-Gew. gef. 204 [251].

Die eingeklammerten Werthe sind aus der Erhöhung von reinstem Carbanilid, die andern mit der Beckmann'schen Constante (25.3) berechnet. — Im Beckmann'schen Siedegefäss befindliche Eisessiglösung wurde nun, sobald das Thermometer normales Moleculargewicht anzeigte, in ein sofort zu kühlendes Gefäss gegossen und mit eiskalter, gesättigter Kochsalzlösung gefällt. Man erhält dicke, weisse Flocken, welche auf dem Filter zäh und harzig werden. Genügend erhitzt, entwickeln sie Nebel vom Geruch der Carbodiphenylimiddämpfe, das Geschmolzene erstarrt glasartig, verflüssigt sich (anhaltende Essigsäure?) schon gegen 60° statt bei 95—96° (γ -Modification), wandelt sich gegen 80° um und zeigte nun den Schmelzpunkt der nahezu

¹⁾ In Acetonlösung beobachtet man ganz verschiedenes Verhalten, doch scheint hier die γ -Modification, ähnlich wie in erstarrendem Benzol, vorwiegend Polymolekeln zu bilden (zufolge erneuter Bestimmungen).

²⁾ Auf Bestimmungen mit β -Carbodi-*p*-tolylimid habe ich in Folgendem verzichtet, da Versuche qualitativer Art analoges Verhalten erkennen liessen (wie bei der α -Modification) zu dem des entsprechenden Carbodiphenylimides.

reinen β -Modification 155—158°. Das erhaltene etwas trübe Liquidum deutete auf schwache Carbanilidbildung, welche aber, bei Trocknung der obenerwähnten zähen, essigsäurehaltigen Massen auf Thon sehr viel stärker wird. — Die γ -Modification verhält sich ähnlich. Hier muss man um geringe, gegen 150° theilweise schmelzende Ausfällung zu erhalten, neben Kochsalzlösung noch Uebersättigung mit Ammoniak und Stehenlassen über Nacht anwenden. (Reines, gefälltes Carbanilid bleibt dabei unverändert.)

Erinnert man sich an die beschriebene, leichte Umwandlung von α -Carbodiphenylimid zu Carbanilid durch Auflösung in Eisessig von Zimmertemperatur in welchem der α -Verbindung sicher normales Mol.-Gewicht zukommt und vergleicht mit dem soeben geschilderten Verhalten von β - bzw. γ -Carbodiphenylimid in siedendem Eisessig, so ergibt sich zweifellos ein abweichendes chemisches Verhalten bei gleichem, einfachsten Mol.-Gewicht. Ferner ist hier die verschieden leicht, bei α - und β -Modification erfolgende Reaction mit Cyanwasserstoff zu erwähnen. — Somit wären nach allem Dargelegten die Eingangs aufgestellten Bedingungen für Raumisomerie bei α - und β - (bzw. γ -) Carbodiphenylimid erfüllt und die Bedenken dagegen wohl widerlegt¹⁾. — Zur optischen Isomerie dieser Derivate (van't Hoff, l. c. 133) sei bemerkt, dass ich bei einer ca. 3 proc. Benzolalkohollösung von γ -Carbodiphenylimid im 100 mm Rohr auf Grund vorläufiger Versuche keine merkliche Drehung im Wild'schen Apparat beobachten konnte. Ebenso wenig gelang dies mit einer 15—20 procentigen Lösung von Carbophenyl-*o*-tolylimid, $C_6H_5N:C:NC_7H_7$ ($t = 19.5^\circ$). — Bezüglich der Configuration beider Stereoisomeren, α - und β -Carbodiphenylimid, wird natürlich die des ersteren derjenigen des Carbanilids (wegen leichterer Umsetzung zu letzterem) wohl am ähnlichsten sein. — Basen scheinen abgesehen von der Carbanilidbildung (bei Gegenwart von Wasser) auch die Umlagerung der ungelösten α -Modification in ihre Stereoisomeren zu begünstigen. So concentrirte Alkalilauge beim Kochen damit und Stehenlassen, Anilin bei der Einwirkung,²⁾ nicht aber Dimethylanilin, welches sich nicht mit dem Diimid verbindet, auch Jod erwies sich ohne Einfluss.

¹⁾ Solche Bedenken scheinen von verschiedenen Seiten vorgelegt zu haben. So wurde das bereits in diesen Berichten 26, 3065 Publicirte, vereinigt mit einem Theil des Inhalts dieser Abhandlung von der Redaction der Annalen anfänglich bedingungsweise angenommen, dann aber noch im letzten Moment abgelehnt.

²⁾ Nach viertelstündiger Reaction (unter starker Erwärmung) schmilzt die mit nicht zu grossem Anilinüberschuss erhaltene, glasartige Masse zuerst auf dem Wasserbad, darauf wird der Haupttheil fest und porzellanartig. Offenbar erfolgt Umwandlung des gebildeten amorphen Triphenylguanidins und γ -Carbodiphenylimids. Letzteres bleibt als β -Modification reichlich zurück.

Das glasige und porzellanartige Erstarren des syrupförmigen Carbodiphenylimids nach Weith ist also durch den Uebergang in γ - und β -Verbindung bedingt.¹⁾ Letztere ist am schnellsten darstellbar durch einmaliges, kurzes Aufkochen des Handelspräparates von Carbodiphenylimid mit Alkohol, Auswaschen, auf Thon Trocknen und nöthigenfalls nochmaliges kurzes Ausziehen mit Aether. — Die nur vermuthete, neue Modification (δ -Carbodiphenylimid, Ztschr. 12, 152) hat sich als ein sehr schwer trennbares Gemenge von Triphenylguanidin und dem β -Diimid erwiesen. Demnach kann auch Destillat A (diese Berichte 25, 2886) allerdings nur geringe Mengen des Guanidins enthalten haben.

Zu einer möglichst richtigen Auffassung der Natur der Carbodiphenylimidmodificationen sind noch folgende Angaben nothwendig. Nach Ansicht vieler Forscher besitzt (aus bekannten Gründen) flüssige Essigsäure Polymolekeln. Ganz analog kommt man zu der Vermuthung, dass festes γ -Carbodiphenylimid (weit weniger wahrscheinlich aber die β -Verbindung) ein Polymerisationsproduct des gelösten sei, welches in Solution normale Molekeln aufweist.

Leitet man die Dämpfe von reinem β -Carbodiphenylimid (das je durch Schmelzung zur γ -Modification wird) ohne vorherige Condensation direct in kaltes Wasser, so erhält man (abgesehen von der bei Anwendung kleiner Diimidmengen sehr geringfügigen Zersetzung) zuweilen ein Oel, welches im Gegensatz zu α -Carbodiphenylimid äusserst rasch zäh, glasartig wird und dabei untersinkt. Es bildet sich γ -Diimid. — Dieses gewinnt man aber sofort, wenn man auf gewöhnliche Art destillirt, d. h. die Condensation des Dampfes, (welcher normale Molekeln aufweist, S. 2, Anmerk.) verlangsamt. — Es besitzt daher das durch rasche Verdichtung aus dem Gaszustand entstandene Oel sehr wahrscheinlich ein kleineres Moleculargewicht als das durch langsamere Condensation gewonnene festglasige γ -Carbodiphenylimid. Jenes Oel stellt daher wohl diejenige Form dar, in welche festes γ -Diimid übergeht, sobald es in denjenigen Solventien gelöst wird, in denen es normales Mol.-Gewicht aufweist. Wenn es durch Eindunsten daraus nicht zu gewinnen ist, so beruht dies auf der Analogie des letzteren Processes mit der langsamen Verdichtung im Gaszustande (zu welcher Analogie neuere Forschungen vollkommen berechtigen). Uebrigens

wenn man die concentrirte alkoholische Lösung des Reactionsproductes in viel verdünnte Salzsäure giesst und mit wenig Alkohol auskocht. Auch Weith erhielt neben Triphenylguanidin ein in Carbanilid überggehendes Oel (diese Berichte 7, 13).

¹⁾ Bei dem zweiten Uebergang geht das Schmelzen der γ -Modification in ein allmählich verschwindendes Sintern über. (Daher die Beobachtung Laubenheimer's, diese Berichte 13, 2156).

ist festes γ -Carbodiphenylimid, gemäss dem Verhalten in benzolischer Lösung wohl sicher polymolecular (Ostwald, Stöchiometrie, Aufl. II, 777).

Mit dem eben Dargelegten stimmt überein, dass in Form normaler Molekeln gelöstes γ - (und auch β -Carbodiphenylimid) viel rascher reagiren als im ungelösten Zustand. Hier erfordert es z. B. viel Zeit und hohe Temperatur (250°) um mit Salzsäure in Carbanilid resp. dessen Spaltungsproducte überzuführen (s. auch Weith l. c.) — Fein gepulvertes β -Carbodiphenylimid auf die Kochhitze des Aethylacetats unter reichlichem Umschütteln erhitzt addirt nicht merklich Schwefelwasserstoff, reichlich aber bei Lösung in dem siedenden Ester u. s. w.

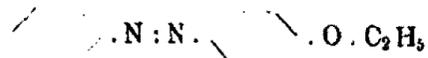
Die Möglichkeit des Vorhandenseins von Stereoisomerie bei gewissen symmetrisch substituirt, aromatischen Carbodiimiden (A. Huhn, l. c. 19, 2404) erscheint fast sicher. Auch das Verhältniss von Chloral zu Metachloral könnte mit dem Auftreten von Raumisomerie zusammenhängen, wie sich nach Meyer, Dulk (Ann. d. Chem. 171, 76 und 74) vermuthen lässt. Stereoisomerie zeigen auch die polymerisirten Thioaldehyde, allerdings bis jetzt nur für letzteren Zustand nachgewiesen. Somit bin ich überzeugt, dass der Nachweis von Raumisomerie bei polymerisationsfähigen Körpern nicht lange auf die Carbodiphenylimide allein beschränkt bleiben wird.

Universitätslaboratorium Zürich.

492. P. Jacobson und P. Piepenbrink: Untersuchungen über Reductionaproducte von Azoverbindungen. V.

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

Nachdem die »Semidin-Umlagerung« der Hydrazoverbindungen¹⁾ an dem einfachsten Azophenoläther, dem Benzolazophenetol:



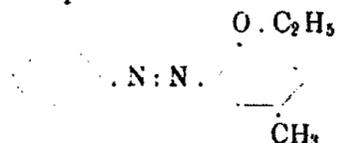
aufgefunden war, wurde ihr Verlauf an einer grösseren Zahl von

¹⁾ Vergl. die früheren Mittheilungen, diese Berichte 25, 992 (1892); 26, 681, 688, 699 (1893). — Vergl. auch Cöthener Chem.-Ztg. 1892, 304, 1893, 1957; 1894, 181.

Homologen des Benzolazophenetols studirt ¹⁾. Alle diese Verbindungen enthalten die Aethoxylgruppe in der Para-Stellung zur Azogruppe.

Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, ob auch die Ortho-Azophenole, die bekanntlich durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf solche Phenole entstehen, welche die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt enthalten, in Form ihrer Aether zur Semidin-Umlagerung sich fähig erweisen können. Für diese Untersuchung schien es uns geeignet, wieder den einfachsten Fall dieser Art — die Azo-Combinationen des Parakresols — als Beispiel zu wählen.

Bei dem Benzolazo-*p*-Kresetol:



musste freilich von vornherein das Eintreten der Semidin-Umlagerung als unwahrscheinlich bezeichnet werden. Da die beiden Para-Stellungen zur Azogruppe unbesetzt sind, scheint ein Moment zur Verhinderung der Benzidin-Umlagerung ²⁾ nicht vorhanden zu sein. In der That

¹⁾ Bei den hierher gehörigen Untersuchungen wurde hauptsächlich die Ermittlung des quantitativen Verhältnisses der einzelnen Reductiionsproducte erstrebt. Die erzielten Ergebnisse — bisher nur kurz in der 4. Mittheilung (diese Berichte 26, 700—703) skizzirt — sollen bald an anderem Orte ausführlicher zusammengefasst und durch Beibringung des experimentellen Materials begründet werden. Kinstweilen sei bezüglich der Einzelheiten auf die folgenden Dissertationen verwiesen:

Marsden: Ueber die Reduction des Benzolazo-*o*-kresetols (Heidelberg 1892).

Fertsch: Ueber die Redactions-Producte einiger äthoxylirter und halogenirter Azoverbindungen (Heidelberg 1893).

Düsterbehn: Ueber die Reduction des *o*-, *m*- und *p*-Toluolazophenetols (Heidelberg 1893).

Schwarz: Ueber die Reduction von *m*-Toluolazo-*o*-kresetol und *p*-Toluolazo-*o*-kresetol (Heidelberg 1893).

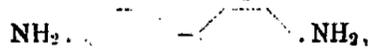
Schkolnik: Ueber die Reduction von Azophenoläthern mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol (Heidelberg 1893).

Heber: Ueber die Reduction des *o*-, *m*- und *p*-Toluolazo-*m*-kresetols (Heidelberg 1894).

Henrich: Beiträge zur Kenntniss der Semidine (Heidelberg 1894).

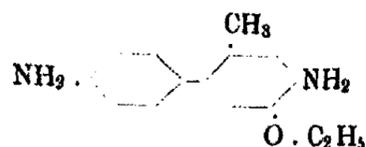
Vergl. auch das den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning ertheilte D. R.-P. No. 75292 vom 3. November 1892.

²⁾ Unter »Benzidin-Umlagerung« wird hier und im Folgenden lediglich die Bildung von Diamido-Derivaten des Diphenyls mit der für das Benzidin charakteristischen Stellung:



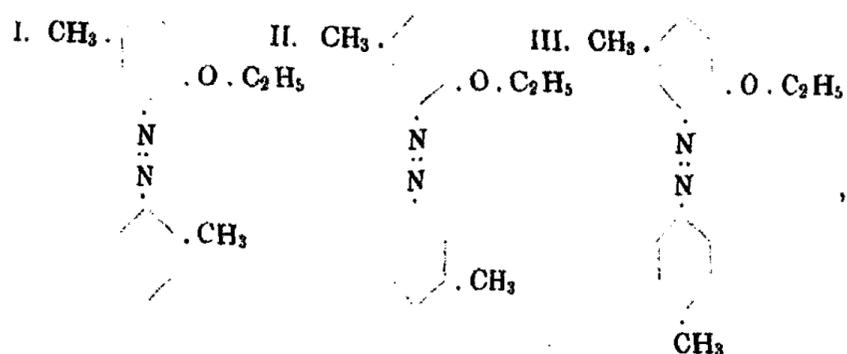
nicht aber die Bildung von Diphenylbasen überhaupt (mit anderer Stellung der Amidgruppen) verstanden.

haben Noelting und Werner¹⁾ aus diesem Azokörper eine Base erhalten, welche sich dem Benzidin ähnlich verhält (schwer lösliches Sulfat, Bildung von direct ziehenden Baumwoll-Azofarbstoffen), und welche daher von ihnen als Methyl-äthoxyl-benzidin:



aufgefasst wird. Es liegt kein Grund vor, an dieser Auffassung zu zweifeln.

Von den drei Azophenoläthern, welche durch Combination von *p*-Kresol mit den drei isomeren Toluidinen erhältlich sind:



bietet die erste die gleiche Sachlage dar: es ist kein Grund ersichtlich, warum durch die Umlagerung eine wahre Benzidinbase nicht entstehen sollte; so haben denn auch bereits Noelting und Werner aus dem Orthotoluolazo-*p*-kresol (Formel I) eine dem Benzidin analoge Base erhalten.

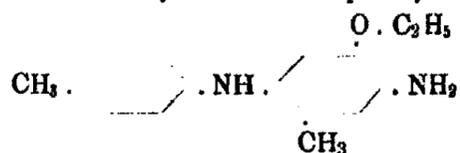
Auch das noch nicht untersuchte Metatoluolazo-*p*-kresol (Formel II) scheint auf Grund der bisherigen Erfahrungen durch seine Constitution keine Veranlassung zum Eintritt einer anderen Umlagerungsart zu bieten; wir haben es zum Gegenstand einiger Versuche gemacht, die unten in dem Abschnitt I mitgeteilt werden und in der That eine Diphenylbase als Umlagerungsproduct ergeben.

Dagegen liegen die Verhältnisse für das Paratoluolazo-*p*-kresol (Formel III) wesentlich anders. Hier ist die eine Para-Stelle durch Methyl besetzt, die Benzidin-Umlagerung daher unmöglich. Es fragte sich nun, ob eine Diphenylbase von diphenylin-ähnlicher Stellung oder eine Diphenylaminbase — ein Semidin — bei der Reduction dieses Azokörpers als Hauptproduct entstehen würde. Im letzteren Falle — bei Eintritt der Semidin-Umlagerung — war weiterhin zu ermitteln,

¹⁾ Diese Berichte 23, 2362 (1890). — Vergl. auch Goigy, D. R.-P. No. 42006.

ob ein Ortho- oder Parasemidin gebildet wird; man konnte indess für diesen Fall schon die Bildung eines Para-Semidins als wahrscheinlich bezeichnen; denn, wie früher mitgeteilt ist ¹⁾, hat es sich herausgestellt, dass schon die Gegenwart einer zur Azogruppe orthoständigen Methylgruppe der Orthosemidinbildung entgegenwirkt, und es war daher wahrscheinlich, dass eine orthoständige Aethoxylgruppe den gleichen Einfluss ausüben würde.

In der That hat es sich gezeigt, dass bei der Reduction des *p*-Toluolazo-*p*-kresetols eine Base in reichlicher Menge entsteht, die ihrem Verhalten nach als Para-Semidin aufgefasst werden muss und demgemäss die Constitution eines 2,4'-Dimethyl-5-Aethoxy-4-Amidodiphenylamins ²⁾



besitzt. Die Versuche, welche diese Auffassung beweisen, bilden den Haupttheil des Abschnitts II dieser Abhandlung. Ausser dieser Base, welche als Hauptproduct der Reaction erhalten wurde, konnten die Spaltungsbasen — Toluidin und Kresetidin — und noch eine zweite, als Diphenylderivat aufzufassende Umlagerungsbasis als Bestandtheile des Reaktionsgemisches nachgewiesen werden.

Erwähnt sei noch, dass Noelting und Werner durch Umlagerung des *p*-Toluolhydrazo-*p*-kresetols bereits eine Base erhielten, welche sie auf Azofarbstoffe verarbeiteten und als dem Diphenylin analog constituirt auffassten; ihre Angaben ³⁾ reichen nicht aus, um erkennen zu lassen, ob sie das von uns näher untersuchte und leicht krystallisirt zu erhaltende Parasemidin oder eine andere Verbindung in Händen hatten.

I. *Meta*-Toluol-azo-*para*-kresetol.

Das *m*-Toluol-azo-*p*-kresol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)$, stellten wir in üblicher Weise durch Combination von diazotirtem Metatoluidin mit einer alkalischen Lösung von Parakresol her; aus dem alkalischen Reaktionsgemisch fällt es direct als schmutziggelber Niederschlag aus, der durch Krystallisation aus Ligroin gereinigt wird; aus diesem Lösungsmittel scheidet es sich in derben Krystalldrusen aus. Er schmilzt bei 95°, ist in Alkohol, Aether und warmem Ligroin leicht löslich. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. Procente: N 12.43.

Gef. » » 12.50.

¹⁾ Diese Berichte 26, 701—702.

²⁾ Vergl. betreffs der Bezeichnung diese Berichte 26, 681.

³⁾ Diese Berichte 23, 3265.

Das *m*-Toluol-azo-*p*-kresetol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, welches durch Aethyliren¹⁾ der eben beschriebenen Verbindung erhalten wird, krystallisiert aus Alkohol in abgestumpften Prismen, schmilzt bei 76° und ist in heissem Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 75.53, H 7.10, N 11.05.
Gef. » » 75.16, » 7.05, » 11.19.

Die Reduction des *m*-Toluol-azo-*p*-kresetols führten wir derart aus, dass je 10 g des Azophenoläthers mit der 8-fachen Menge Alkohol ausgeschlemmt und portionenweise in 160 g einer gelinde erwärmten salzsauren Zinnchlorür-Lösung (40 g Zinnchlorür in 100 ccm 38-proc. Salzsäure) eingetragen wurden. Die Reduction erfolgt sehr leicht; nachdem die ganze Menge des Azokörpers eingetragen war, wurde zur Vertreibung des Alkohols das Reductionsgemisch auf das ursprüngliche Volum der Zinnlösung eingedampft; beim Erkalten erhält man nun einen Krystallbrei und durch Absaugen desselben eine sehr reichliche Menge des Zinndoppelsalzes, in welchem das Hauptproduct der Reaction vorliegt. Man entzinnt dieses Zinndoppelsalz durch Schwefelwasserstoff, dampft die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung im Schwefelwasserstoff-Strom auf ca. 150 ccm ein und versetzt sie nun mit 60—70 ccm rauchender Salzsäure, worauf sich das salzsaure Salz der Umlagerungsbasis in vorzüglicher Ausbeute abscheidet. Da es in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich ist, lässt es sich leicht durch Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure umkrystallisiren; man erhält es so in schönen rosettenförmigen Aggregaten. Seine Analyse führte zu der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$; d. h. es ist durch Zusammentritt eines Moleküls einer dem Toluol-hydrazokresetol isomeren Base mit zwei Mol. Chlorwasserstoff gebildet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 21.54, N 8.53.
Gef. » » 21.20, » 8.84.

Die diesem Chlorhydrat entsprechende freie Base erwies sich als wenig krystallisationsfähig und wurde daher als solche nicht näher untersucht. Schon aus der Zusammensetzung des Chlorhydrats aber konnte man nun den Schluss ziehen, dass die beiden Stickstoffatome ihres Moleküls in Form von primären Amidgruppen gebunden sind, dass die Base mithin als Diphenylderivat aufzufassen ist. Auch der Umstand, dass die salzsaure Lösung des Chlorhydrats mit Eisenchlorid²⁾ keine Farbenreaction giebt und durch Natriumnitrit³⁾ in normaler Weise — ohne Trübung³⁾ oder intensive Färbung⁴⁾ der Lösung — diazotirt wird, liess die Möglichkeit des Vorliegens eines Semidins schon als fast ausgeschlossen erscheinen.

¹⁾ Vergl. P. Jacobson und W. Fischer, diese Berichte 25, 994.

²⁾ Vergl. diese Berichte 25, 996; 26, 690.

³⁾ Vergl. diese Berichte 25, 998. ⁴⁾ Vergl. diese Berichte 26, 690, 693.

Der definitive Nachweis für das Vorhandensein zweier primärer Amidogruppen konnte nun leicht durch das Studium der Reaction zwischen dieser Base und einem aromatischen Aldehyd — wir wählten den Salicylaldehyd, da Benzaldehyd ein Condensationsproduct von geringer Krystallisationsfähigkeit lieferte, — erbracht werden. Es zeigte sich, dass die Reaction im Sinne der Gleichung:

$$C_{16}H_{20}N_2O + 2 CHO \cdot C_6H_4 \cdot OH = 2 H_2O + C_{16}H_{16}N_2O(:CH \cdot C_6H_4OH)_2$$

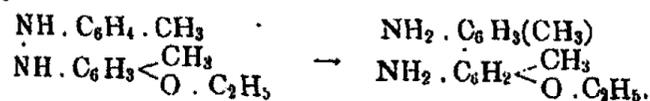
verläuft, d. h. dass ein Molekül der Base zwei zweiwerthige Aldehydreste an Stelle von vier Wasserstoffatomen eintreten lässt. Allen Analogieen zufolge müssen demnach vier Wasserstoffatome der Base an Stickstoff gebunden sein.

Das Oxybenzyliden-Derivat, $C_{30}H_{28}N_2O_3$ der Umlagerungsbase scheidet sich, wenn man die Base (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd (2 Mol.) einige Stunden erwärmt hat, beim Erkalten direct krystallinisch aus. Aus Alkohol schießt es in goldgelben, wasserförmigen Krystallaggregaten an; es schmilzt bei 127° ; verdünnte Schwefelsäure zersetzt es in der Hitze unter Abspaltung von Salicylaldehyd und Bildung einer farblosen Lösung.

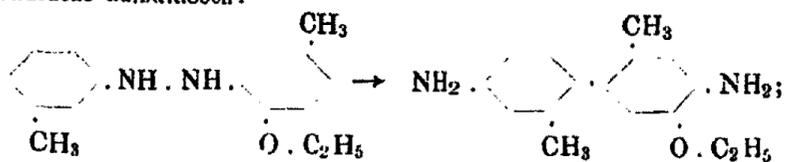
Analyse: Ber. Procente: C 77.56, H 6.05, N 6.05.

Gef. » » 77.34, » 6.24, » 6.30.

Die derart als primäres Diamin charakterisirte Base muss ihre Entstehung einer Diphenyl-Umlagerung des Toluolhydrazokresetols verdanken und ist als Dimethyl-äthoxy-diamidodiphenyl zu bezeichnen.



Da in der zur Umlagerung gelangenden Hydrazo-Verbindung beide Para-Stellungen frei sind, könnte man geneigt sein, die Base auch bezüglich der Stellung der Amidogruppen als Analogon des Benzidins aufzufassen:



doch möchten wir betonen, dass diese Annahme ein reiner Analogieschluss wäre, derartige Schlüsse aber auf Grund der neueren Erfahrungen in diesem Gebiet ohne eingehende experimentelle Prüfung als durchaus unzuverlässig betrachtet werden müssen¹⁾. Versuche zur

¹⁾ Versuche zur Frage, ob die aus solchen Hydrazoverbindungen, welche beide Parastellungen zur Hydrazogruppe frei haben, als Hauptproducte gebildeten Diphenylbasen in allen Fällen die Benzidin-Stellung der Amidogruppen besitzen, sind neuerdings von mir in Angriff genommen. J.

Entscheidung der Stollungsfrage haben wir einstweilen nicht angestellt, da uns zunächst nur der Nachweis interessierte, dass durch Umlagerung des *m*-Toluol-hydrazo-*p*-kresetols als Hauptproduct eine Diphenylbase und nicht ein Semidin entsteht. Man erhält von der besprochenen Base leicht mehr als 50 pCt. des reducirten Azokörpers. Die Nebenproducte der Reaction haben wir in diesem Falle nicht näher studirt, haben indess bei einigen Versuchen mit den Mutterlaugen keine Anhaltspunkte für eine gleichzeitige Bildung von Semidinen gewonnen.

II. *Para*-Toluol-azo-*para*-Kresetol.

Das *p*-Toluol-azo-*p*-kresol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$ ist schon von Noelting und Kohn¹⁾ beschrieben worden; ihre Angaben können wir bestätigen. Als wir dasselbe aber durch Aethylirung in das *p*-Toluol-azo-*p*-kresetol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ verwandelten, machten wir Beobachtungen, die mit den Angaben von Noelting und Werner²⁾ über diese Verbindung durchaus nicht harmoniren. Während Noelting und Werner den für einen Azophenoläther dieser Gruppe unwahrscheinlich³⁾ hohen Schmelzpunkt 171° angeben, erhielten wir eine Substanz, welche durch ihre geradezu überraschende Krystallisationsfähigkeit — aus Alkohol schießt sie in prachtvollen, hellrothen, glänzenden Nadeln an, die eine Länge von mehreren Zollen erreichen — sich als zweifellos einheitlich erwies, aber schon bei 43° glatt schmolz. In Anbetracht dieser erheblichen Differenz haben wir uns noch besonders von der Reinheit aller unserer Ausgangsmaterialien überzeugt und schliesslich die Zusammensetzung unseres Präparats durch eine vollständige Analyse controllirt.

Analyse: Ber. Procents: C 75.53, H 7.10, N 11.05.

Gef. » » 75.95, » 7.38, » 11.29.

Die Angabe von Noelting und Werner muss demnach auf einem Irrthum beruhen.

Zur Reduction des *p*-Toluolazo-*p*-kresetols benutzten wir genau dieselben Verhältnisse, die für das im vorigen Abschnitt beschriebene Beispiel angegeben sind. Auch hier erhielten wir nach dem Verjagen des Alkohols und dem Erkaltenlassen ein krystallisirtes Zinndoppelsalz in reichlicher Menge. Im Folgenden berichten wir zunächst über die Untersuchung dieses Krystallanschlusses (A) und lassen dann unsere Versuche über die Basen der Mutterlauge (B) folgen.

¹⁾ Diese Berichte 17, 354. ²⁾ Diese Berichte 23, 3265 (1890).

³⁾ Die äthoxylhaltigen Azokörper schmelzen fast stets beträchtlich niedriger als die entsprechenden hydroxylhaltigen Azokörper.

A. Die Base des krystallisirten Zinndoppelsalzes.

Wenn man die heisse wässrige Lösung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff entzinnt und heiss vom Schwefelzinn abfiltrirt, so krystallisirt selbst bei erheblicher Verdünnung während des Erkaltens das sehr schwer lösliche Chlorhydrat der Base in langen Nadeln aus. Um dies zu verhindern, wurde die aus je 10 g *p*-Toluolazo-*p*-kresetol resultirende, entzinnete Lösung bis auf etwa 1 L verdünnt; die so verdünnte Lösung konnte man ohne Krystallisation erkalten lassen und nun bei gewöhnlicher Temperatur aus ihr durch Soda die freie Base als flockigen Niederschlag abscheiden. Der getrocknete Niederschlag wurde darauf aus Ligroin, dem etwas Benzol zugesetzt war, umkrystallisirt. Die Base schoss nun in farblosen, silberglänzenden Schuppen an; sie schmilzt bei 108—109°, ist in kaltem Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich. Die Analyse zeigte, dass sie dem Toluolhydrazokresetol, $C_{16}H_{20}N_2O$, isomer ist.

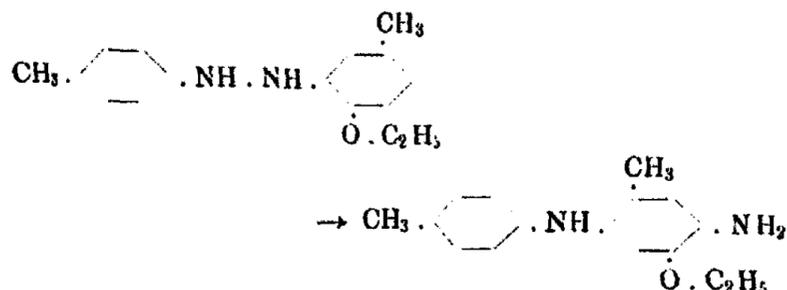
Analyse: Ber. Procente: C 74.94, H 7.83, N 10.96.
Gef. » » 75.21, » 7.72, » 11.23.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat dieser Base sind in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiren daraus in farblosen Nadeln; aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Sulfat in glänzenden Blättchen.

Die Base zeigt bei der Diazotirung ein sehr charakteristisches Verhalten, welches sogleich eine wichtige Andeutung zur Beurtheilung ihrer Constitution bot. Versetzt man nämlich ihre verdünnte salzsaure Lösung mit etwas Natriumnitrit, so beobachtet man zunächst eine tief orangerothe Färbung, die sich aber auf Zusatz von mehr Nitrit aufhellt; so entsteht eine helle, durchsichtige, goldgelb gefärbte Lösung, in welcher keine Spur eines Niederschlags zu bemerken ist. Wenn einerseits durch das Klarbleiben der Lösung Azimidbildung — d. h. Vorliegen eines Orthosemidins — ausgeschlossen wurde, so wiesen andererseits die eigenthümlichen Farbenercheinungen darauf hin, dass die Base auch nicht in die Gruppe der Diphenylbasen, sondern vielmehr in diejenige der Parasemidine gehöre. Denn ein ganz ähnliches Verhalten war bei den äthoxylhaltigen Parasemidinen aus Benzolazophenetol¹⁾ und seinen Homologen²⁾ beobachtet worden, nur mit dem Unterschiede, dass die zuerst sich einstellende intensive Färbung eine blaue oder violette Nuance besass; diese Parasemidine enthalten indess sämmtlich die Aethoxylgruppe zur Imidgruppe in Parastellung, während die hier in Rede stehende Base, wenn in ihr ein Parasemidin vorliegt, ihrer Entstehungsweise zufolge:

¹⁾ Diese Berichte 26, 690, 693.

²⁾ Vergl. die eingangs dieser Abhandlung citirten Dissertationen.



als 2,4'-Dimethyl-5-äthoxy-4-amidodiphenylamin aufzufassen ist, mithin die Äthoxygruppe zur Amidgruppe in Metastellung enthält, wodurch sich die Verschiedenheit im Farbenton bei der Nitritreaction genügend erklärt.

Es musste nunmehr unsere Aufgabe sein, die Parasemidinnatur der Base durch ein ausführliches Studium ihrer Reactionen sicher zu stellen. Wir verfolgten zu diesem Zweck zunächst im Wesentlichen den Untersuchungsplan¹⁾, welcher sich für den Constitutionsnachweis des ersten, durch Umlagerung einer Hydrazoverbindung erhaltenen Parasemidins bewährt hatte. Indem wir ermittelten, dass

- 1) bei der Einwirkung von Eisessig,
- 2) » » » » Schwefelkohlenstoff,
- 3) » » » » Salicylaldehyd

immer nur eines der beiden Stickstoffatome in Reaction tritt, könnten wir nachweisen, dass das Molekül der Base nur ein Stickstoffatom in Form der primären Amidgruppe enthält.

Das Monacetylderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, wurde durch mehrstündiges Kochen von 1 Theil Base mit 5 Theilen Eisessig gewonnen. Es krystallisirt aus Ligroïn in langgestreckten, schiefen Täfelchen, schmilzt bei 125° , ist in kaltem Alkohol und Benzol leicht, in Aether weniger leicht, in Ligroïn schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 72.43, H 7.40, N 9.42.
Gef. » » 72.43, » 7.27, » 9.66.

Den Sulfoharnstoff, $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO} \cdot \text{NH})_2\text{CS}$, stellten wir durch sechsstündiges Kochen von 1 Theil Base mit 5 Theilen Alkohol und 5 Theilen Schwefelkohlenstoff dar. Er krystallisirt aus Benzol in schönen vierseitigen Tafeln, schmilzt bei 176.5° , ist in Alkohol, Benzol und Aether schwer, in Ligroïn nicht löslich und löst sich nicht in wässrigen Alkalien.

Analyse: Ber. Procente: S 5.78.
Gef. » » 5.74.

Das Oxybenzylidenderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, — dargestellt durch Kochen von 0.5 g Base (1 Mol.) mit 0.48 g Salicylaldehyd (2 Mol.) in alkoholischer Lösung — krystallisirt aus Alkohol

¹⁾ Diese Berichte 26, 692 ff.

in scharfbegrenzten, schiefwinkligen Täfelchen, schmilzt bei 157°, löst sich gut in heissem Alkohol und Benzol, wenig in warmem Aether, nicht in Ligroin.

Analyse: Ber. Procente: N 7.78.

Gef. » » 7.96.

Um den Nachweis zu erbringen, dass ausser der Amidgruppe, welche die drei eben besprochenen Reactionen ermöglicht, noch eine Imidgruppe im Molekül der Base vorhanden ist, haben wir

4. die Einwirkung von Acetylchlorid

untersucht und uns überzeugt, dass dieses Reagens der Acetylgruppe, welche schon durch Eisessig eingeführt werden kann, noch eine zweite Acetylgruppe zugesellt.

Das Diacetylderivat, $C_{16}H_{17}O \left\{ \begin{array}{l} NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ : N \cdot CO \cdot CH_3 \end{array} \right\}$ — erhalten durch einstündiges, gelindes Erwärmen von 1 Theil Base mit 5 Theilen Acetylchlorid — wurde aus seiner Lösung in heissem Eisessig durch Wasser in kleinen, sehr scharf begrenzten Stäbchen abgeschieden, die sich häufig kreuz- oder büschelförmig zusammensetzen; es schmilzt bei 165°, ist in Alkohol und Benzol löslich, in Ligroin schwer, in Aether nicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 70.55, H 7.07, N 8.25.

Gef. » » 70.23, 70.22, » 6.98, 7.09, » 8.39.

Die bisher beschriebenen Versuche reichten bereits aus, um alle übrigen, auf Grund unserer jetzigen Erfahrungen in Betracht zu ziehenden Möglichkeiten ausser der Para-Semidin-Constitution für unsere Base auszuschliessen. Als Diphenylbase kann sie nicht aufgefasst werden, da sie nur eine primäre Amidgruppe enthält; als Ortho-Semidin hätte sie mit salpetriger Säure ein Azimid, mit Eisessig eine Anhydrobase liefern müssen. Für die Richtigkeit der noch übrig bleibenden Annahme, dass die Imid- und Amidgruppe in Para-Stellung zu einander stehen, konnten wir nun endlich noch positive Beweise

5. aus dem Verhalten gegen Oxydationsmittel

entnehmen.

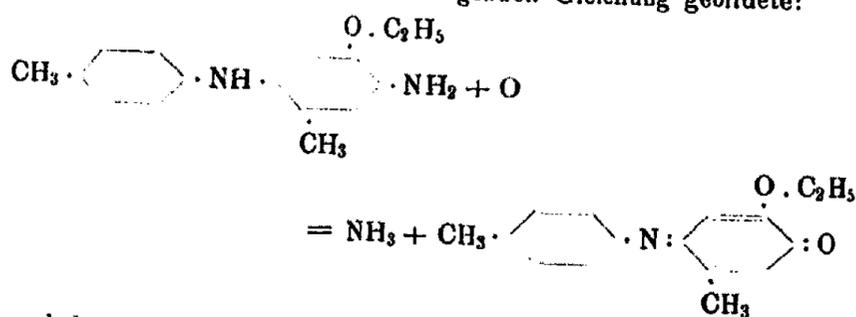
Zunächst sei erwähnt, dass unsere Base — in ätherischer Lösung mit Bleisuperoxyd kurze Zeit geschüttelt — ganz das von Heuke¹⁾ für das *p*-Amidodiphenylamin geschilderte Verhalten zeigt. Beim Verdunsten der tiefroth gewordenen Lösung bleibt ein harziger Rückstand, welcher durch Reiben und Befeuchten mit Methylalkohol krystallinisch wird und sich in Eisessig mit intensiv blauer Farbe löst; die Eisessiglösung wird durch Zinkstaub entfärbt und färbt sich nach dem Abfiltriren vom Zinkstaub allmählich wieder an der Luft.

¹⁾ Ann. d. Chem. 255, 193 (1889).

Einen besonders charakteristischen Verlauf nahm die Oxydation mit Chromsäuregemisch unter folgenden Versuchsbedingungen:

Die Base wurde zu Portionen von je 2 g in einem Gemisch von 120 g Wasser und 12 g conc. Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst, die Lösung rasch abgekühlt, so dass das schwer lösliche Sulfat sich fein vertheilt abschied; unter Eiskühlung wurde nun zu dem dünnen Krystallbrei eine Lösung von 4 g Kaliumbichromat in der zehnfachen Menge Wasser tropfenweise zugegeben; das tiefrothe Reactionsgemisch blieb noch unter zeitweiligem Umschütteln zwei Stunden lang stehen und wurde dann ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess das Oxydationsproduct in schönen, dunkelrothen Krystallen; nach dem Umkrystallisiren derselben aus Petroleumäther betrug die Ausbeute noch annähernd 2 g.

Die grosse Ausbeute, in welcher dieses schöne Oxydationsproduct erhalten wird, zeigte bereits, dass bei seiner Bildung keinesfalls eine Spaltung der Base, die man allenfalls an der Stelle der Imidgruppen hätte erwarten können, eingetreten war. Die Analyse ergab nun, dass bei der Oxydation die Hälfte des Stickstoffs ausgetreten ist; sie lieferte Zahlen, welche auf eine nach der folgenden Gleichung gebildete:



und demnach als Aethoxytoluchinontoluid zu bezeichnende Substanz stimmen.

Ber. Procente: C 75.21, H 6.68, N 5.50.
 Gef. » » 74.71, 74.66, » 6.53, 6.73, » 5.55.

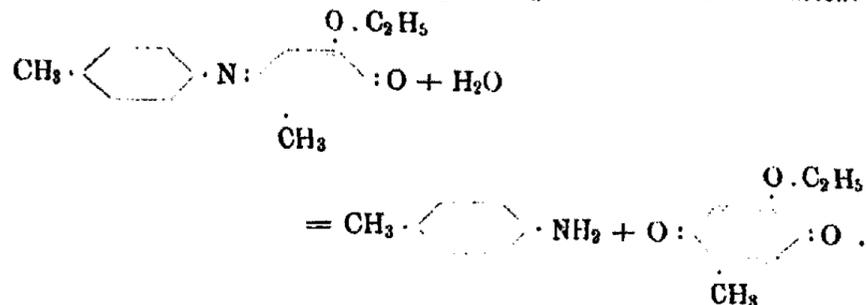
Das Aethoxytoluchinontoluid krystallisirt aus Petroläther in granatrothen, derben, durchsichtigen Prismen, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, schmilzt bei 76° und liefert bei höherem Erhitzen, ohne dass nennenswerthe Verkohlung eintritt, ein gelbes Sublimat.

Die Substanz gehört nach der ihr oben zugeschriebenen Constitutionsformel in die von E. v. Bandrowsky¹⁾ studirte Gruppe der phenylirten Chinonimide. In der That sind die Eigenschaften der von Bandrowsky beschriebenen Körper durchaus ähnlich wie diejenigen unseres Oxydationsproductes. So schildert v. Bandrowsky z. B. auch

¹⁾ Monatshefte 9, 133 (1888).

das Benzochinonanilid als feuerrothe Krystalle von niederem Schmelzpunkte (97°), in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, aus Ligroin gut krystallisirbar.

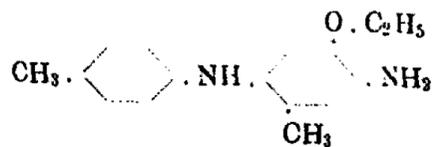
Auch in der Zersetzlichkeit beim Kochen mit verdünnten Säuren entspricht unser Oxydationsproduct den Verbindungen v. Bandrowsky's. Bei dieser Zersetzung war Spaltung in folgender Weise zu erwarten:



Wenn es nun auch leider nicht gelang, das Aethoxytoluchinon zu isoliren — wahrscheinlich wurde dies durch weitergehende Zersetzung verhindert —, so erhielten wir bei der Spaltung doch in sehr reichlicher Menge *p*-Toluidin.

Bezüglich des Aethoxytoluchinons sei noch erwähnt, dass bei den ersten Versuchen zur Oxydation unserer Base mit Chromsäuregemisch, als noch nicht Kühlung angewendet wurde, zuweilen in geringer Menge eine gelbe krystallinische Verbindung erhalten wurde, welche etwa 20° höher als das rothe Oxydationsproduct schmolz und vielleicht das Aethoxytoluchinon darstellt. Die geringe Ausbeute verhinderte aber die Verfolgung dieser Beobachtungen.

Allein auch ohne den vollständigen Nachweis dieser Spaltung erscheint jenes rothe Oxydationsproduct, das aus unserer Base in so bemerkenswerth glatter Weise entsteht, durch seine Eigenschaften genügend als Chinon-Abkömmling charakterisirt. Die Bildung eines solchen aber bietet einen neuen Beweis dafür, dass die Base der Gruppe der Paradiamine angehört. Die Parasemidin-Formel:



2,4'-Dimethyl-5-Aethoxy-4-Amidodiphenylamin

kannt mithin nunmehr als sicher begründet für die durch Umlagerung des *p*-Toluol-hydrazo-*p*-kresetols entstehende Base vom Schmp. 108—109° gelten.

B. Die Basen der Mutterlauge.

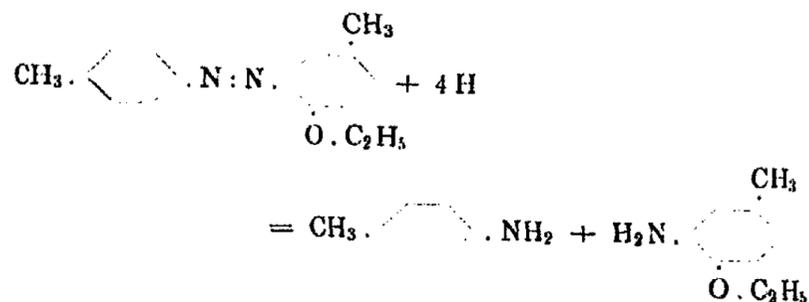
Das im vorigen Abschnitt eingehend discutirte Parasemidin wurde bei der Verarbeitung des krystallisirten Zündoppelsalzes in

einer Ausbeute von ca. 30 pCt. des reducirten Azokörpers erhalten. Die Mutterlauge musste demnach noch eine beträchtliche Menge der Reductionsproducte enthalten. In der That gewannen wir, als wir dieselbe mit einem starken Ueberschuss von Alkali versetzten, sorgfältig ausätherten und die über Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung abdestillirten, einen öligen Rückstand im Gewicht von 63 pCt. des reducirten Azokörpers, demnach ein Quantum, der dem zu erwartenden Reste sehr annähernd entsprach.

Dieses aus der Mutterlauge erhaltene Basengemisch enthält noch eine geringe Menge Parasemidin, welches beim Lösen des Gemisches in wenig verdünnter Salzsäure sich als schwer lösliches Chlorhydrat abscheidet. Unter Mitberücksichtigung dieser Menge lässt sich

die Gesamtausbeute an Parasemidin auf annähernd 40 pCt. angeben.

Es war ferner zu erwarten, dass in der Mutterlauge die nach der Gleichung:



gebildeten Spaltungsbasen enthalten seien. Um die Menge derselben kennen zu lernen, haben wir — nachdem das Parasemidin durch Salzsäure als Chlorhydrat jedenfalls zum grössten Theil ausgeschieden war, — die Basen aus der salzsauren Lösung wieder in Freiheit gesetzt und sie in einem Vacuum von ca. 60 mm bis zu einer Temperatur von ca. 200° abdestillirt. Wir erhielten ein Destillat im Gewicht von ca. 20 pCt. des reducirten Azokörpers. Dasselbe wurde dann unter gewöhnlichem Druck mit einer kleinen Colonne rectificirt und lieferte hierbei einerseits *p*-Toluidin, andererseits ein Kresetid (1-Methyl-3-Amino-4-Aethoxy-benzen), welches entsprechend den Angaben Staedel's¹⁾ bei 42° schmolz und ein bei 106° schmelzendes Acetylderivat lieferte; der Siedepunkt dieses Kresetids liegt unter gewöhnlichem Druck bei 240° (corr.).

¹⁾ Ann. d. Chem. 217, 220 (1883).

Nachdem sich sonach ein
Spaltungsbetrag von annähernd 20 pCt.
ergeben hatte, blieb noch ein ziemlich bedeutender

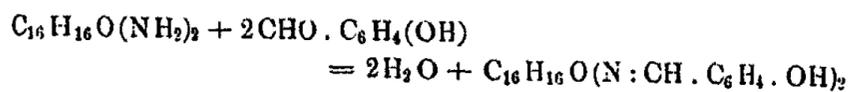
Rest von 30—40 pCt.

aufzuklären, welcher in dem Product vorlag, das nach dem Abdestilliren der Spaltungsbasen noch zurückgeblieben war.

Zunächst sei erwähnt, dass dieses Product — in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Nitrit behandelt — eine nur wenig getrübt Lösung liefert, wodurch das Vorhandensein erheblicher Mengen eines Ortho-Semidins ausgeschlossen wird.

Wir haben viele vergebliche Versuche angestellt, die in diesem Rest vorliegende Base als solche oder in Form von Salzen bezw. Derivaten zu krystallisiren. Einigen Erfolg hatten wir endlich bei Anwendung des folgenden Verfahrens.

Das Product wurde zweimal im Vacuum destillirt; unter 35 mm Druck siedete es bei 237—243°. Dann wurden 2.2 Th. des zweimal destillirten, nunmehr in der Kälte ganz festen, spröden, zerreiblichen Products in methylalkoholischer Lösung mit 2.4 Th. Salicylaldehyd 2 St. gekocht. Liess man nun die Lösung direct erkalten, so schied sich das durch Condensation mit Salicylaldehyd gebildete Product in Form eines gelben Harzes ab. Als wir aber die Reactionsflüssigkeit mit soviel Methylalkohol verdünnten, dass zunächst beim Abkühlen eine Abscheidung noch nicht erfolgte, und diese ziemlich verdünnte Lösung mehrere Tage in der Kälte stehen liessen, gelang es uns, das Condensationsproduct — freilich nur in geringer Ausbeute — hübsch krystallisirt zu erhalten. Es schießt in kleinen, derben, goldgelben, glänzenden Kryställchen an, schmilzt bei 106°, ist in Alkohol und Benzol leicht, in Aether und Ligroin wenig löslich. Die Analyse ergab für diese Verbindung eine Zusammensetzung, wie sie bei der Einwirkung von zwei Mol. Salicylaldehyd auf ein Mol. einer durch Umlagerung des Toluol-hydrazokresetols entstandenen Base unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser sich einstellen würde:



Analyse: Ber. Procente: C 77.56, H 6.05, N 6.05.
Gef. » » 77.93, » 6.20, » 6.12.

Dieses Oxybenzyliden-Derivat ist mithin gleich zusammengesetzt, wie die im I. Theil dieser Abhandlung beschriebene, aus der Umlagerungsbasis des Metatoluol-azo-*p*-Kresetols erhaltene Verbindung; es ist sonach das Derivat eines primären Diamins. Seine Bildung zeigt, dass das Para-toluol-hydrazo-*p*-Kresetol neben der

Parasemidin-Umlagerung zum Theil auch Umlagerung zu einer Diphenylbase:



erfährt ¹⁾.

Es sei indess nochmals betont, dass die Ausbente an krystallisirtem Oxybenzyliden-Derivat recht gering war. Wir müssen es dahingestellt lassen, ob dies durch seine geringe Krystallisationsfähigkeit bedingt ist, oder ob etwa jenes mit Salicylaldehyd condensirte Präparat ausser der Diphenylbase noch erhebliche Mengen anderer Reductionsproducte enthält, die sich der Isolirung entzogen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

493. Ed. Schär: Bemerkungen über unterschweiflige (hydroschweiflige) Säure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich veröffentlichte Schützenberger im Jahre 1869²⁾ eine eingehendere Abhandlung über Eigenschaften und Zusammensetzung der zu den Schwefelsäuren gehörigen höchst merkwürdigen Verbindung, für welche er den Namen »hydroschweiflige Säure« in Vorschlag brachte und deren Beziehung zu den übrigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels durch Aufstellung der Formel SO_2H_2 angedeutet wurde. Später beschäftigte sich auch A. Bernthsen³⁾ einlässlicher mit dieser Säure, für welche Roscoe die durch den Ausdruck »Thioschwefelsäure« vacant gewordene Bezeichnung »unterschweiflige Säure«⁴⁾ em-

¹⁾ Derartige Fälle, dass ein und derselbe Hydrazokörper zugleich theilweise die Diphenyl-, theilweise die Semidin-Umlagerung erleidet, scheinen nicht selten zu sein: ich habe sie bei der Fortführung der in der 4. Mittheilung (diese Berichte 26, 703—705) kurz skizzirten, später näher mitzutheilenden Versuche mehrfach beobachtet. Kürzlich geben auch Noeltig und N. Meyer (Göthener Chem.-Ztg. 1894, 10:14) an, dass das Hydrazobenzol selbst unter gewissen Bedingungen zum geringen Theil neben der Diphenyl-Umlagerung die Semidin-Umlagerung erleidet. J.

²⁾ Compt. rend. 69, 196.

³⁾ Diese Berichte 14, 438.

⁴⁾ In der pharm. Literatur, namentlich in der officiellen lateinischen Nomenclatur der Pharmacopoen wird zwar die Benennung des Natriumthiosulfates als »Natr. hyposulfurosum« noch längere Zeit fortbestehen. Es kann deshalb für die Zukunft nicht genug davor gewarnt werden, schon gebrauchte Namen auf neue Körper zu übertragen, da erfahrungsgemäss allzu leicht Verwirrungen und Missverständnisse entstehen.

pfahl. Auf Grund seiner Untersuchungen war Berntsen zu der abweichenden Formel $S_2O_4H_2$ gelangt, welche er in späteren Publicationen¹⁾ weiter begründete und welche ich nach seinen Ausführungen ebenfalls für die richtigere halte, während Schützenberger²⁾ an seiner Auffassung festhalten zu sollen glaubte.

Der Umstand, dass in der chemischen Literatur, so auch in der neuen Auflage des Liebig-Wöhler'schen, bezw. Fehling'schen Handwörterbuches der Chemie, die oben genannte Säure meist ausschliesslich als eine stark reducirende Substanz genannt wird, deren eminentes Bleichvermögen gegenüber Indigo auf Reduction des Indigoblaus beruhe, möge es rechtfertigen, wenn ich mir gestatte, in Kürze auf die lange Jahre vor der ersten Arbeit Schützenberger's erschienenen Publicationen des ersten Beobachters der unterschwefligen Säure, C. F. Schönbein's, hinzuweisen. Es geschieht dies mit der Bemerkung, dass mir selbstverständlich den oben erwähnten beiden verdienten Forschern gegenüber jegliche Prioritätsreclamation zu Gunsten meines früheren verehrten Lehrers fern liegt, zumal die bezüglichen, theilweise in weniger zugänglichen Zeitschriften publicirten und mit allgemein gehaltenen Titeln versehenen Abhandlungen sich leicht der Beachtung entziehen konnten. Es zeigt jedoch die genannte Säure des Schwefels gegen Indigo ein so eigenthümliches, im gegenwärtigen Stadium der theoretischen Chemie vielleicht doppelt interessantes Verhalten, dass es sich lohnen dürfte, an jene einlässlichen Aufzeichnungen Schönbein's über die Einwirkung der unterschwefligen Säure auf Indigo zu erinnern.

Letzteres ist zwar Seitens des Verfassers dieser Zeilen schon im Jahre 1876 in einem vor der chemischen Gesellschaft in Zürich gehaltenen Vortrage geschehen, dessen Inhalt zwar nicht als Originalartikel, aber als Correspondenz in diesen Berichten³⁾ erschien und deshalb leichter übersehen worden sein mag. Abgesehen von dieser Mittheilung und der kurzen Erwähnung einer Beobachtung Schönbein's in der ersten Arbeit von Schützenberger sind die Angaben und Versuche des ersteren meines Wissens weder wiederholt und bestätigt, noch auch widerlegt, in die chemische Literatur aber gar nicht oder nur höchst fragmentarisch aufgenommen worden.

Schützenberger, der zuerst die Zusammensetzung der von ihm hydroschweflige Säure benannten Verbindung festzustellen suchte und dessen Name deshalb mit Recht in erster Linie mit dieser Säure in Verbindung gebracht worden ist, erwähnt in seiner ersten Arbeit (1869 s. o.), in welcher er von der aus schwefliger Säure durch den elektrischen Strom oder durch Contact mit Zink gebildeten neuen

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 142 und 211, 285.

²⁾ Compt. rend. 92, 875 und 93, 151.

³⁾ Diese Berichte 9, 340.

Säure spricht, der ersten Beobachtungen Schönbein's mit den Worten: »Mr. Schoenbein, à qui l'on doit cette curieuse observation, admet que, sans l'influence du zinc et de l'acide sulfureux, l'oxygène combiné se convertit en ozone qui provoque la décoloration de l'indigo etc.«, und bemerkt unmittelbar darauf, dass die Thatsache, dass die unter dem Einflusse der neuen (unterschwefligen) Säure gebleichte Indigolösung schon durch Luftwirkung, sowie durch Zusatz oxydirender Körper wieder gebläut werde, die Entbläuerung als einen Act der Reduction, nicht aber der Oxydation charakterisire.

Die citirte, auf Schönbein bezügliche kurze Bemerkung konnte leicht zu der Vermuthung führen, als ob dieser Autor lediglich in einer seiner zahlreichen Abhandlungen einige gelegentliche kurze Notizen über den fraglichen Gegenstand niedergelegt hätte, während er seine schon im Jahre 1852 vorgenommenen, ziemlich einlässlichen Studien, welche zwar nicht der Feststellung der Zusammensetzung der neuen Säure, sondern den Eigenschaften derselben, insbesondere ihrem Bleichvermögen gewidmet waren, in nicht weniger als drei kleineren und grösseren Aufsätzen¹⁾ publicirt hatte.

Der Wortlaut der oben angeführten Notiz in Schützenberger's erster Abhandlung lässt aber auch erkennen, dass die dem ersten Beobachter der unterschwefligen Säure zugeschriebene Auffassung des Vorganges der Einwirkung auf Indigolösung auf ein Missverständnis zurückzuführen ist, welches entweder in der oft etwas ungewöhnlichen und allzu originellen Ausdrucksweise Schönbein's oder in irgend einem ungenauen Referate über die Schönbein'schen Abhandlungen seinen Grund haben mag. In keinem der mir zugänglichen Originalaufsätze des genannten Chemikers vermag ich eine Erklärung der Einwirkung der unterschwefligen Säure auf Indigo aufzufinden, welche der in jenem Passus als Schönbein's Meinung angeführten Deutung entspricht. Vielmehr spricht sich Schönbein in der oben erwähnten ersten Mittheilung über die neue Säure (Basler Verhandlungen 1852) folgendermaassen aus:

»Alle die Mittel, welche diese Säure zerstören, stellen auch die Farbe der durch dieselbe entbläuten Indigotinctur wieder her. Die durch die freie Säure entfärbte Indigolösung bläut sich selbst bei

¹⁾ I. Ueber den entfärbenden Einfluss einer eigenth. Säure des Schwefels und deren Salze auf das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau. Verhandlungen der Basler Naturf.-Gesellsch. v. 17. Nov. u. 19. Dec. 1852.

II. Ueber Farbenveränderungen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien 11, 464 (Oct. 1853) und Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 61 193 (1854).

III. Ueber die Entbläuerung der Indigolösung durch saure Sulfite. Verh. d. Basler Naturf.-Gesellsch. II, 15 (Jan. 1858).

völliger Ausschliessung der Luft von selbst wieder, schneller in der Wärme, als in der Kälte, und zwar unter Ausscheidung von Schwefel.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass die mittels besagter Säure und deren Salze bewirkte Entfärbung des in Schwefelsäure gelösten Indigblaus nicht auf einer Desoxydation dieses Farbstoffs beruhen kann, wie schon der einzige Umstand beweist, dass ein desoxydirendes Mittel, der Schwefelwasserstoff, die entfärbte Indigolösung wieder zu bläuen vermag.«

Die hier citirte Stelle aus der ersten, die unterschweflige Säure behandelnden Publication Schönbein's beweist wohl in hinreichender Weise nicht allein, dass dieser Beobachter bei der Entbläuung des Indigos durch die fragliche Säure keine Oxydation des Farbstoffs (zu Isatin) durch irgendwie gebildetes Ozon angenommen hat, sondern auch, dass es sich nach seiner Auffassung ebensowenig um eine Reduction desselben zu Indigweiss, sondern um eine merkwürdige farblose, wenn auch im Uebrigen lockere Verbindung der unterschwefligen Säure mit Indigblau handelte.

Die Durchsicht seiner Arbeiten zeigt, dass der Basler Chemiker in seinen 1852, 1853 und 1858 veröffentlichten Mittheilungen über das Verhalten der neuen aus schwefliger Säure sich bildenden Verbindung zu Indigblau und zu anderen Substanzen eine so grosse Zahl von Einzelbeobachtungen über verschiedene Eigenschaften, über relative Stabilität und Veränderlichkeit der unterschwefligen Säure bekannt gegeben hat, dass zu einem einigermaassen klaren Bilde über die Natur des neuen Körpers im Wesentlichen nur mehr die Feststellung seiner Zusammensetzung nothwendig schien, eine allerdings unentbehrliche und höchst wichtige Ergänzung, welche dann fast zwei Decennien später durch die verdienstvollen Untersuchungen von Schützenberger und Bernthsen verwirklicht wurde.

Da meines Erachtens gerade einige der interessantesten Merkmale der unterschwefligen Säure in der neueren Literatur nicht Erwähnung gefunden haben, so mögen hier einige, bei zahlreichen Wiederholungen der Schönbein'schen Versuche bestätigte Daten Erwähnung finden und durch Mittheilung einzelner eigener Beobachtungen ergänzt werden.

In der grösseren (s. o. Fussnote unter II angeführten) Abhandlung »Ueber Farbenveränderungen«, in welcher der neuen Säure und ihrem chemischen Verhalten nicht weniger als 10 Seiten gewidmet sind, erwähnt der Autor zunächst der entfärbenden Wirkung, welche die schweflige Säure für sich allein, wenn auch in relativ schwächerer Weise, auf Indigolösung ausübt und welche mit der durch die neue (unterschweflige) Säure bewirkten Entbläuung in soweit übereinstimmt, als auch in diesem Falle die entfärbte Lösung sowohl durch oxydirende als durch desoxydirende Materien wieder gebläut wird.

Ebenso erfolgt Wiederbläuung durch Erwärmung (in verschlossenem Gefäss), wobei durch Abkühlung wieder Entfärbung bewirkt wird. Zugleich wird constatirt, dass die sauren Sulfite auf Indigolösung noch viel stärker entfärbend wirken, als die freie Säure.

Im weiteren Verlauf der genannten Arbeit ist von der neuen aus schwefliger Säure durch Einwirkung des Stromes oder des Zinks (oder Eisens) entstehenden Säure die Rede, wobei zunächst constatirt wird, dass die durch die freie Säure braun gelb gefärbte wässrige Lösung, unter gleichzeitiger Aufhebung ihrer ganz eminenten Bleichkraft gegenüber Indigblau, durch Ozon, Chlor, Brom, Untersalpetersäure und Schwefelwasserstoff entfärbt werde. Ausserdem wird darauf hingewiesen, dass die Salze der neuen Säure, welche durch Sättigung derselben mit Kali, Natron oder Zinkoxyd, wie auch durch Einwirkung des Volta'schen Stromes auf gelöste Sulfite (an der negativen Elektrode) erhältlich sind, dieselben Wirkungen auf Indigolösung zeigen und durch die nämlichen Agentien, wie die freie Säure, zerstört werden. Zu den Eigenschaften der neuen Säure gehört nach Schönbein auch ihre Bildung aus schwefliger Säure durch phosphorige Säure, sowie die bald raschere, bald langsamere Ausscheidung von Metallsulfiden, welche dieselbe in Salzen verschiedener Metalle, wie z. B. des Kupfers, Wismuths, Kobalts, Nickels, Bleis, wie auch in Antimonsalzen hervorruft, während bei Silber- und Quecksilbersalzen ein Gemenge von Metall und Sulfid ausgeschieden zu werden scheint.

Als bemerkenswerth wird weiterhin angeführt, dass die Salze, wie z. B. das Zink- oder Eisensalz der neuen Säure auch bei Erhitzung unter Luftabschluss eine gewisse Stabilität aufweisen.

Unter den zahlreichen Stoffen, welche das Vermögen besitzen, die unterschweflige Säure und deren Salze zu zersetzen, führt Schönbein an: 1) von oxydirenden Agentien: Ozon und atmosphärische Luft, Quecksilberoxyd und Oxyde der Edelmetalle, Blei- und Mangansuperoxyd, Kobaltsuperoxyd, salpetrige Säure, Chromsäure, Uebermangansäure, Chlor, Brom, Jod, Hypochlorite, Ferrisalze, Kupfersalze; 2) von desoxydirenden Agentien: Arsenige Säure, Kalium-Antimonyltartrat, Schwefelwasserstoff. Zu letzteren kommen noch hinzu: die Ferrosalze, Zinnchlorüre, verschiedene Aldehyde wie z. B. Benzaldehyd.

Nachdem Schönbein eine Reihe von Unterscheidungsmerkmalen mit Bezug auf die Thioschwefelsäure angegeben hat, fügt er Angaben über die ganz ausserordentliche Entfärbungskraft der neuen Säure und ihrer Salze hinsichtlich der Indigolösung hinzu, aus denen u. A. hervorgeht, dass 50 g einer wässrigen schwefligen Säure, nach Behandlung mit ca. 5 g Zink 1 kg Indigolösung (welche das 3000 fache Volum Wasser noch stark bläute) zu entfärben vermochte, während

dieselbe Menge der schwefligen Säure, mit etwas Zinkoxyd gesättigt, nur etwa 2 g der erwähnten Indigolösung, somit nur $\frac{1}{500}$ der ersteren Quantität entbläute.

Kaum bedarf es angesichts dieser Versuche einer näheren Erörterung darüber, dass die Entfärbung der genannten erheblichen Mengen von Indigolösung sich ebensowohl durch die gewöhnliche Annahme einer Ueberführung des Indigblaus in Indigweiss, d. h. durch die reducirende Wirkung der unterschweifligen Säure erklären lässt, als durch die zuerst von Schönbein geäusserte Ansicht, wonach die besagte Entbläuung auf einer eigenthümlichen lockeren Verbindung der Moleküle der hyposchwefligen Säure oder ihrer Salze mit den Molekülen des blauen Indigfarbstoffs beruht. In beiden Fällen würden bestimmte Mengen der hyposchwefligen Säure oder ihrer Salze mit bestimmten Mengen gelösten Indigblaus in Wirkung treten müssen, und wenn, um bei dem oben von Schönbein erwähnten Belege für das Entfärbungsvermögen der in Frage stehenden Säure zu bleiben, nach früheren Mittheilungen von Bernthsen¹⁾ (über quantitative Bestimmungen des Indigofarbstoffs mit hydroschwefligsaurem Natron) 1 mg dieses Salzes 2 mg Indigotin (oder 2 ccm einer Indigolösung, welche 1 g Indigotin pro Liter enthält) zu bleichen bezw. zu Indigweiss zu reduciren vermag, so müssen 50 g der mit Zink behandelten Lösung von schwefliger Säure, welche Schönbein in einer Concentration von ca. 5 pCt. anzuwenden pflegte, ungefähr 4 kg der eben genannten Indigotin-Lösung entfärben, falls wenigstens die Gesamtmenge der ursprünglich vorhandenen schwefligen Säure als in hyposchweflige Säure verwandelt betrachtet würde.

Von besonderem Interesse sind in der citirten längeren Abhandlung Schönbein's die Beobachtungen, welche er über die Wiederbläuung der durch hyposchweflige Säure oder ihre löslichen Salze entbläuten Indigolösung mittheilt und welche nach seiner Ueberzeugung den Beweis für die von ihm vertretene Auffassung über die Bildung lockerer farbloser Verbindungen der neuen Säure mit Indigfarbstoff erbringen.

Es wird constatirt, dass die Wiederbläuung der entfärbten Lösung durch alle oben angeführten Agentien, welche die hyposchweflige Säure oder ihre Salze verändern bezw. zerstören, bewirkt wird, wobei noch die weitere Beobachtung erwähnenswerth scheint, dass die entfärbte Lösung durch Erwärmung, auch bei völliger Ausschliessung von Luft, wieder blaue Farbe annimmt, wobei eine Abscheidung von Schwefel zu beobachten ist.

Schönbein bekämpft in seiner Abhandlung ausdrücklich die Erklärung der Entfärbung durch Reduction des Indigblaus und be-

¹⁾ Diese Berichte 13, 2277.

merkt (S. 215 der citirten Arbeit): »Diese Umstände zusammen-
genommen machen es nach meinem Dafürhalten gewiss,
dass die beschriebenen Entfärbungen und Wiederfär-
bungen der Indigolösung nicht auf einer Desoxydation und
Reoxydation des in ihr enthaltenen Farbstoffes beruhen,
sondern in etwas Anderem ihren Grund haben.«

Und weiterhin (S. 220): »Ich bin geneigt, anzunehmen,
dass unsere eigenthümliche Säure und deren Salze auf den
erregten Sauerstoff des Indigos wie der Schwefelwasser-
stoff u. s. w. auf den gleichbeschaffenen Sauerstoff des
Eisenoxydes einwirken, so nämlich, dass sie den Grad
der chemischen Erregbarkeit dieses Sauerstoffs und eben
dadurch dessen Lichtauslöschungsvermögen vermindern.«

In welcher Weise nun auch die Chemie unserer Tage die originellen,
in etwas fremdartiger Form geäußerten Anschauungen Schönbein's
interpretiren mag, so geht aus der Abhandlung dieses Autors jeden-
falls soviel hervor, dass nach seiner Auffassung die Entbläuung der
Indigolösung durch unterschweflige Säure weder auf einer Zerstörung
(Oxydation) noch auf einer Desoxydation des Farbstoffs beruht.
Ungefähr gleichzeitig mit den ersten Mittheilungen über die neue Säure
des Schwefels (November 1852) hatte übrigens Schönbein bereits
auf einen Unterschied zwischen dem Verhalten der Indigolösung und
der Lakmustinctur hingewiesen und gezeigt, dass letztere durch die
mit Zink oder Eisen behandelte schweflige Säure gleichfalls entfärbt
wird, dass aber hierbei der Farbstoff wirklich desoxydirt zu werden
scheint, da er wohl durch Oxydationsmittel, nicht aber durch redu-
cirende Agentien regenerirt werden kann.

Da für die Frage der Erklärung des Entfärbungsvermögens der
hyposchwefligen Säure gegenüber Indigolösung namentlich die von
Schönbein hervorgehobene Wiederbläuung der mittels jener Säure
entbläuten Farbstofflösung durch Reductionsmittel theoretisches Interesse
aufweist, so habe ich vor einiger Zeit anlässlich einer Studie über
das Reductionsvermögen des Morphins und Acetanilids auch die Wir-
kung dieser Körper, sowie einiger anderer reducirender Substanzen
auf die erwähnte entfärbte Indigolösung geprüft, um meine frühere
Wiederholung und Bestätigung der Schönbein'schen Beobachtungen
über die Wiederbläuung der mehrfach genannten Indigolösung durch
reducirende Mittel wie Ferrosulfat, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür
u. s. w. durch weitere Versuche zu ergänzen und zu bekräftigen.

Hierbei ergab sich in der That, dass eine Indigolösung (ca. $\frac{1}{4}$ g
Indigblau in Form von Indigcarmin pro Liter enthaltend), welche mit
der zur Entfärbung bezw. Gelbfärbung eben hinreichenden Menge der
bräunlich-gelben Lösung von hyposchwefliger Säure, unter Zugabe
eines sehr kleinen Ueberschusses der letzteren, versetzt ist, in auf-

fälliger Weise gebläut wird (theils partiell, theils bis zu annähernder Regeneration der ursprünglichen Färbung) durch freies mikrokrySTALLINISCHES Morphin, festes Acetanilid, wässrige Pyrogallol-Lösung, gesättigte wässrige Anilinlösung, Paraldehyd und Benzaldehyd, falls letztere beiden Flüssigkeiten unter vollständigem Luftabschluss mit der entbläuten Farbstofflösung agitirt werden. Die Wiederbläuung der entfärbten Flüssigkeit erfolgt hierbei in der Regel ebenso rasch und mit ähnlicher Intensität, wie diejenige, welche durch oxydirende Substanzen, wie z. B. durch Chromsäure, Uebermangansäure, Hypochlorite, Ferrisalze und Cuprisalze bewirkt werden kann. Da sich mir die Frage aufdrängte, ob möglicherweise die Einwirkung der hyposchwefligen Säure auf Indigo eine andere sei, wenn nicht die Indigolösung in die anfänglich überschüssige Säurelösung, sondern die letztere in die überschüssige Farbstofflösung eingetragen wird, so habe ich eine Anzahl von Versuchen in letztgenannter Weise vorgenommen; aber auch nach diesem Modus resultirten entfärbte Lösungen, welche zu oxydirenden und reducirenden Substanzen das oben beschriebene Verhalten in gleicher Art zeigten.

Ich gestehe, ausser Stande zu sein, die Beobachtungen über das gleichartige Verhalten von Oxydations- und Reductionsmitteln zu der gebleichten Farbstofflösung in Einklang mit der Annahme bringen zu können, dass die hyposchweflige Säure Indigblau zu Indigweiss reducirt; erscheint doch die Voraussetzung a priori unmöglich, dass eine Indigweisslösung, z. B. eine mittels Ferrosalz oder Traubenzucker in alkalischer Lösung hergestellte Indigküpe durch Einwirkung einer Substanz, wie Schwefelwasserstoff, Anilin, Pyrogallol u. s. w. gebläut werden könne.

Immerhin muss ich darauf hinweisen, dass bei meinen Versuchen nur Lösungen der freien hyposchwefligen Säure angewendet wurden; obwohl s. Z. Schönbein das übereinstimmende Verhalten der Salze der neuen Säure und der freien Säure selbst ausdrücklich hervorhebt, so darf ich doch, da mir eingehende eigene Erfahrungen über die Wirkungen ihrer Salze auf Indigolösung fehlen, die Möglichkeit nicht abweisen, dass die Säure unter gewissen Bedingungen, namentlich bei Gegenwart von etwas überschüssigem Alkali, nach Art eines wirklichen Reductionsmittels auf Indigblau einwirken könne. Ich bin deshalb auch weit davon entfernt, den Werth und die Brauchbarkeit der hyposchwefligsauren Salze zu gewissen quantitativen Bestimmungen von gelöstem Sauerstoff, von Indigotin u. s. w., wie solche besonders von Bernthsen¹⁾, Schützenberger und Risler²⁾, Müller³⁾ u. A.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Bull. de la soc. chim. Paris [2] 19, 152 und 20, 145.

³⁾ Bull. de la soc. ind. de Mulhouse 1874.

beschrieben worden sind, in Abrede stellen zu wollen. Da meine Stellung mir die Verpflichtung nahelegt, mich eher mit Gegenständen aus den Gebieten der pharmaceutischen, physiologischen und toxikologischen Chemie zu beschäftigen, so muss ich die weitere Verfolgung der angeregten Fragen Denjenigen überlassen, die sich specieller für jene Säure interessiren. Mir konnte lediglich daran gelegen sein, eine allgemein verbreitete und als selbstverständlich geltende Erklärung gewisser Vorgänge in Zweifel zu ziehen, und zwar auf Grund neuerer und älterer Beobachtungen, von denen die letzteren wohl übersehen worden sind, da sie weder in den neueren Abhandlungen über die bowusste Schwefelverbindung, noch in den mir zugänglichen Handbüchern Erwähnung gefunden haben.

Straasburg, Pharm. Institut der Universität.

494. G. de Chalmot: Die Bildung der Pentosane in den Pflanzen.

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ogleich die Pentosane¹⁾ nicht das Interesse in uns erwecken können, das die Hexosane und die Eiweisskörper beanspruchen, so haben sie doch auch, schon ihrer weiten Verbreitung wegen, Anspruch auf unsere Aufmerksamkeit.

In den letzten Jahren sind Pentosane in fast sämtlichen Pflanzentheilen, wo man danach gesucht hat, aufgefunden worden und bisweilen in so grossen Mengen, dass sie 30 und mehr Procente von der Trockensubstanz ausmachen.

Schon seit einiger Zeit habe ich versucht aufzufinden, auf welche Weise die Pentosane in den Pflanzen entstehen. Ich bin ursprünglich von der allgemeinen Annahme ausgegangen, dass die Pentosen entweder neben Hexosen bei dem Assimilationsprocesse entstehen, oder dass die Pentosen aus Hexosen gebildet werden. Im Laufe meiner Versuche hat sich herausgestellt, dass die Pentosen nicht oder nur in sehr geringen Mengen bei dem Assimilationsprocesse entstehen. Die Mengen der löslichen Pentosen in den Blättern sind zu gering, um die sofortige Abfuhr von den in den Chlorophyllkörnern gebildeten Pentosen wahrscheinlich zu machen, und eine Anhäufung von Pentosen in den Blättern während des Tages findet nicht statt²⁾. Die Pentosen werden somit aus Hexosen gebildet. Ein directer Beweis hierfür ist

¹⁾ Pentosane sind Körper, die bei der Hydrolyse Pentosen liefern. Tollens.

²⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 15, 618.

übrigens die sehr beträchtliche Zunahme der Pentosane in Gramineensamen, die im Dunkeln keimen¹⁾.

Es fragt sich nun, auf welche Weise die Pentosen aus den Hexosen entstehen. Ich habe in den folgenden Zeilen einen Versuch gemacht, um auf Grund der bis jetzt bekannten chemischen und physiologischen Thatsachen diese Frage zu lösen.

Bei der Hydrolyse der verschiedenen Pentosane entstehen zwei Pentosen: *l*-Xylose und *l*-Arabinose.

Xylane (Xylose liefernde Substanzen) sind fast immer gemischt mit Glucosanen, z. B. kommt das Holzgummi immer neben Glucose-Cellulose vor und Xylosegruppen bilden selbst einen Theil vieler Cellulosen²⁾. Arabinosegruppen kommen meist neben Galactosegruppen vor, so dass beide Zucker früher selbst öfters verwechselt wurden. So kommen sie neben einander vor: in Arabinsäure³⁾, in Kirschgummi⁴⁾, in Trachantgummi⁵⁾, in Pflirsichgummi⁶⁾, in Kaffeebohnen⁷⁾ und in dem Paragalactan verschiedener Leguminosensamen⁸⁾. In Cellulose ist nie Galactose nachgewiesen worden⁹⁾, auch keine Arabinose.

Es giebt allerdings auch einige Ausnahmefälle, wo Xylose nicht neben Glucose-, und Arabinose nicht neben Galactosegruppen vorkommen. So fand Stone in den Früchten von *Gymnocladus Canadensis* einen Gummi, der wahrscheinlich Arabinose- und Glucosegruppen enthält¹⁰⁾. Er theilt aber nicht mit, dass er nach Galactosegruppen gesucht hat. In Amyloid fand Winterstein¹¹⁾ Galactose und Xylose neben nur wenigen Glucosegruppen. In Roggen- und Weizenkleie sind nach E. Schulze und Steiger¹²⁾ und nach Tollens und C. Schulze¹³⁾ wenige Arabinose- neben vielen Xylose- und Glucosegruppen vorhanden.

Wenn wir die Fischer'schen Formeln von *d*-Glucose mit *l*-Xylose und von *d*-Galactose mit *l*-Arabinose vergleichen¹⁴⁾, dann finden wir in beiden Fällen sehr grosse Uebereinstimmung.

¹⁾ Eine längere Abhandlung über das Verhalten der Pentosane beim Keimen wird bald im American Chemical Journal erscheinen.

²⁾ E. Schulze, diese Berichte 24, 2277; Winterstein, Zeitschr. physiol. Chem. 17, 381; Tollens und Schulze, Ann. d. Chem. 271, 55.

³⁾ Tollens, Kohlehydrate 214 u. f. ⁴⁾ l. c. ⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Stone, Americ. Chem. Journ. 12, 435.

⁷⁾ E. Elwell, Americ. Chem. Journ. 14, 473.

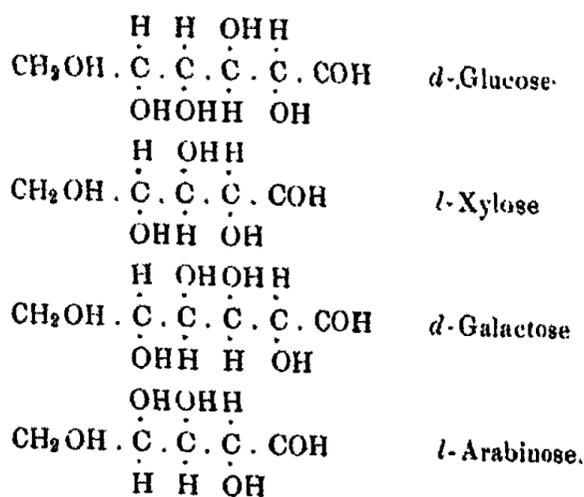
⁸⁾ Schulze, Landw. Vers.-St. 41, 223, Zeitschr. physiol. Chem. 14, 227.

⁹⁾ Diese Berichte 24, 2281.

¹⁰⁾ Americ. Chem. Journ. 15, 660. ¹¹⁾ Diese Berichte 25, 1237.

¹²⁾ Diese Berichte 23, 3110. ¹³⁾ Ann. d. Chem. 271, 55.

¹⁴⁾ Diese Berichte 24, 2685 und 27, 385.



Wir sehen, dass *l*-Xylose aus *d*-Glucose und *l*-Arabinose aus *d*-Galactose entsteht, wenn die endständige Alkoholgruppe auf irgend eine Weise eliminiert wird. Dieses könnte nun am einfachsten stattfinden, wenn diese Gruppe Sauerstoff aufnähme, zu Carboxyl oxydiert und als Kohlensäure abgespalten würde. Wir würden dann als Zwischenproducte bekommen 1) Verbindungen mit zwei Aldehydgruppen und structarisomer mit Glucoson, und 2) Glucuronsäure (aus Glucose) oder eine stereoisomere Säure (aus Galactose). Eine derartige Oxydation kann man sich nur denken, wenn die Aldehydgruppe der Hexosen durch Bindung festgelegt und vor Oxydation geschützt ist, wie es auch E. Fischer bei der Bildung von Glucuronsäure im thierischen Organismus annimmt¹⁾. Nun finden wir, dass die Pentosenmoleküle in den Pflanzen fast immer zu grösseren Complexen vereint sind, in denen die Aldehydgruppen theilweise oder sämmtlich gebunden sind. Nur sehr kleine Mengen löslicher und diffusionsfähiger Pentosane, welche einfache Pentosen sein können, wurden von mir aufgefunden. Der grösste Gehalt an löslichen Pentosanen war 0.4 pCt., und in den meisten Pflanzen war er nicht grösser als 0.05 pCt.²⁾. Die löslichen Pentosane können übrigens aus unlöslichen entstehen³⁾. Der sehr kleine Gehalt an löslichen Pentosanen deutet auch darauf hin, dass die Pentosen jedenfalls grösstentheils an den Stellen, wo wir sie finden, gebildet werden. Dass Glucuronsäure bequem Kohlensäure abspalten kann, geht daraus hervor, dass sie beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren fast eben soviel Furfurol liefert wie die Pentosen⁴⁾.

Ich glaube nun, dass es nicht zu gewagt ist, die folgende Hypothese aufzustellen: Die Pentosenmoleküle entstehen in Complexen von

¹⁾ Diese Berichte 24, 524.

²⁾ Americ. Chem. Journ. 15, 21.

³⁾ Americ. Chem. Journ. 15, 276.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 2569.

condensirten Hexosenmolekülen, wo alle oder ein Theil der Aldehydgruppen durch Condensation vor Oxydation geschützt sind, und wie wir sie in den Hemi-Cellulosen und Cellulosen vor uns haben. Sie entstehen durch Oxydation und Abspaltung von den endständigen Alkoholgruppen der Glucose- und Galactosemoleküle.

Ich will es dahingestellt sein lassen, ob in einigen Pentosanen die Oxydationsstufen der endständigen Alkoholgruppen (Aldehyd- und Carboxylgruppen) noch vorhanden sind. Jedenfalls ist dieses nicht unmöglich. Diese Pentosane würden dann sauerstoffreicher sein. So würde ein condensirter Glucuronsäurecomplex ($C_6H_8O_6$) nur 40.91 pCt. Kohlenstoff enthalten, während ein condensirter Hexosencomplex ($C_6H_{10}O_5$) 44.44 pCt. und ein condensirter Pentosencomplex ($C_5H_8O_4$) 45.45 pCt. enthält.

In Wirklichkeit fanden Cross, Bevan und Beadle¹⁾ in Gramineencellulose 42.4 resp. 41.8 pCt. Kohlenstoff. Auch ihre Zahlen für Wasserstoff (5.4—5.8 pCt.) sind niedriger als sie den Formeln $C_6H_{10}O_5$ und $C_5H_8O_4$ entsprechen würden. Diese Cellulose liefert übrigens Furfurol und enthält Gruppen, welche die Phloroglucinreaction der Pentosen zeigen²⁾. Durch die Phloroglucinreaction und die Furfurolbildung sind aber Glucuronsäure- und Pentosengruppen nicht zu unterscheiden.

Jedenfalls ist die Bildung der Pentosane in der Pflanze doch wohl etwas mehr verwickelt. So ist sie ebensowohl an die lebende Zelle gebunden, wie die Bildung von Stärke oder Eiweisskörper. Die todtten Theile nehmen nicht an Pentosanen zu, wie ich es bei der Untersuchung über die Holzbildung gefunden habe³⁾. Auch besteht ein Verband zwischen der Stickstoffversorgung der Pflanze und der Pentosanbildung⁴⁾. Pflanzen, die reicher an Stickstoffverbindungen sind, enthalten weniger Pentosane.

Diese Thatsachen stehen aber nicht im Widerspruch mit der Hypothese. Sie mögen vielleicht künftig damit in Zusammenhang gebracht werden.

Agricultural-Dept. Richmond, Va., im August 1894.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1063.

²⁾ E. Schulze, diese Berichte 24, 2283.

³⁾ Americ. Chem. Journ. 16, 218. ⁴⁾ Siehe Anmerkung ¹⁾ S. 2723.

495. C. Lossen: Kurze Mittheilung über ein neues Verfahren, goldführende Erze mit Brom zu behandeln unter Regeneration des angewandten Broms.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es sind in letzter Zeit verschiedene Verfahren bekannt geworden, welche die Behandlung goldführender Erze mit Brom zum Gegenstand haben; es handelte sich dabei hauptsächlich um den Ersatz von Chlor durch Brom. Wenn es auch gelang, den Verbrauch von Brom auf ein Minimum zu reduciren (bis zu 1.5 Pfd. per Tonne), so hat sich trotzdem die Anwendung im Grossen noch keine Bahn brechen können und man kam stets zum Chlorinationsverfahren zurück. Nach längerem Experimentiren ist es mir nun gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, wodurch es ermöglicht wird, das zum Auslaugen des Goldes angewandte Brom wiederzugewinnen, so dass die Kosten erheblich reducirt werden.

Die einfachste und billigste Methode, Brom aus irgend einer Verbindung frei zu machen, ist die mit Hilfe des elektrischen Stromes bewerkstelligte. Eine Lösung von Bromkalium wird durch den elektrischen Strom in dem Sinne zersetzt, dass bei Einschaltung eines Asbesttuch-Diaphragmas am positiven Pol sich eine Lösung von Brom in Bromkalium abscheidet, während am negativen Pol Kaliumhydrat generirt wird. Durch Diffusion beider Lösungen durch das Diaphragma hindurch werden sich stets gewisse Mengen von Hypobromiten und Bromaten bilden. Zersetzt man dagegen eine solche Bromkaliumlösung ohne Zwischenschaltung eines Diaphragmas, so resultirt eine alkalisch reagirende Lösung, welche selbstredend kein freies Brom enthalten kann, welche jedoch die Eigenschaft hat, Blattgold aufzulösen.

Ich behalte mir einen ausführlicheren Bericht vor und will in dieser kurzen Notiz nur die Hauptpunkte des Verfahrens, welches demnächst auf einer Mine in Oregon eingeführt wird, herausgreifen.

Das rohe oder geröstete Erz wird in einem Cylinder mit einer alkalischen Bromlösung gemischt und so lange damit behandelt, d. h. der Cylinder so lange in rotirender Bewegung gehalten, bis sämtliches Gold gelöst ist; ist die Masse nicht mehr alkalisch, so giebt man eine weitere Portion der Bromlösung hinzu, bevor die Masse in die Filtrirgefässe gelangt. Gold wird hierdurch nicht niedergeschlagen, sondern bleibt als Aurat in Lösung, wohingegen Eisen und sonstige Metallsalze als Hydroxyde zurückbleiben und das Brom in Form von Bromkalium in Lösung geht. Die filtrirte Lösung läuft dann zwecks Gewinnung des Goldes durch Behälter, welche mit einer Mischung von Eisen- und Kohle- oder Koksstücken angefüllt sind, wodurch das Gold vollständig niedergeschlagen wird. Die goldfreie Lösung, haupt-

sächlich Bromkalium enthaltend, läuft in lange Tröge, wo sie durch den elektrischen Strom zersetzt wird, um dann als alkalische Bromlösung zum Auslaugen neuer Mengen Erz verwendet zu werden.

Gil Edge Mine.

Fergus County Montana, U. St. A.

496. Rudolph Cohn: Zur Kenntniss des bei der Pancreasverdauung entstehenden Leucins.

[Aus dem Universitätslaboratorium für Pharmakologie und med. Chemie zu Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 1. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, die sich mit den durch die Einwirkung des Pancreas auf Fibrin entstehenden Verdauungsproducten beschäftigen sollte, machte ich die Beobachtung, dass die Eigenschaften des dabei erhaltenen Leucins in manchen, wie ich glaube, wesentlichen Punkten von denjenigen, wie sie gewöhnlich für das Pancreasverdauungslencin angegeben werden, abwichen. Ich unterwarf daher das dabei gewonnene Leucin einer genaueren Untersuchung, über deren Resultate ich im Folgenden berichten will.

3 Kilo gut ausgewaschenes und fest ausgepresstes Blutfibrin wurden, in 10 L Wasser vertheilt, mit 3 Rindspancreas unter genügendem Thymolzusatz, um Fäulniss hintanzuhalten, bei schwach alkalischer Reaction 3×24 Stunden bei 40° der Verdauung unterworfen. Fäulniss war nicht im geringsten eingetreten. Die Verarbeitung auf Leucin geschah nach der alten Kühne'schen, nur unwesentlich modificirten Methode. Nach Entfernung des Eiweiss durch Aufkochen und Essigsäurezusatz wurde das Filtrat eingeeengt, das ausgeschiedene Tyrosin, 36 g, abfiltrirt, das Filtrat noch weiter eingedampft, die nach längerem Stehen abgeschiedene Masse, im Trockengewicht von 80 g, welche viel harzige Substanzen, Spuren Tyrosin, dagegen zum grössten Theil Leucin enthielt, das jedoch nur mit grossen Verlusten daraus rein zu isoliren war, abfiltrirt und das nun erhaltene Filtrat mit etwa dem vierfachen Volumen Alkohol versetzt. Nach mehreren Tagen hat sich ein zähflüssiger, massiger, hauptsächlich aus Peptonen und Leucin bestehender Bodensatz gebildet, von dem die überstehende Flüssigkeit klar abgegossen werden konnte; dieselbe wurde auf etwa $\frac{1}{2}$ L abdestillirt. Schon beim Destilliren schieden sich massenhaft nur schwach gelblich gefärbte Krystalle ab, die Abscheidung ist nach mehrtägigem Stehen als vollendet anzusehen. Die Krystalle werden nun abfiltrirt, mit verdünntem, dann starkem Alkohol ausgewaschen; sie wiegen 40 g. Das Filtrat wird noch weiter eingeeengt

und wieder mit dem vierfachen Volumen Alkohol versetzt, nach mehreren Tagen ist die zweite Abscheidung beendet, eine dicke, an den Wänden des Gefässes haftende krystallinische Kruste. Die davon klar abgegossene Flüssigkeit wurde wiederum eingeengt und mit Alkohol versetzt u. s. w., diese Procedur im Ganzen 4 Mal vorgenommen, so dass ich 4 verschiedene Krystallisationen erhielt, die sich als identisch erwiesen, im Ganzen einige 70 g. Indessen ist die Ausbeute eine viel grössere, z. B. konnte ich aus den zuerst erhaltenen 80 g noch 20—30 g desselben Körpers ziemlich rein gewinnen.

Am reinsten waren die ersten beiden Krystallisationen, während die späteren stark mit Pepton verunreinigt waren.

Die Krystalle der ersten Abscheidung schmolzen in dem ursprünglichen Zustande bei 268°, während Pancreasleucin bei 170° schmelzen soll. Dass es sich trotzdem hier um Leucin handelte, ergab sich sowohl aus dem allgemeinen Verhalten, als aus den ausgeführten Analysen. Die Krystalle lösten sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und gaben ein wolkiges Sublimat unter Entwicklung von Geruch nach Amylamin.

Zur weiteren Reinigung erwies es sich am geeignetsten, sie zunächst aus heissem Wasser unter Thierkohlezusatz umzukrystallisiren; aus der auf geringeres Volumen eingedampften Lösung scheiden sich krystallinische Krusten ab, aus dem Filtrat auf Alkoholzusatz ebenfalls Krystalle, und zwar kuglige Aggregate von kleinen, unregelmässigen Nadeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren scheidet sich die Substanz aus 50procentigem Alkohol schneeweiss, asbestglänzend aus; sie besteht unter dem Mikroskop aus grossen, dünnen, nicht regelmässig sechseckigen, übereinandergeschobenen Tafeln, die im zugeschmolzenen Röhrchen scharf bei 275—276° unter Gasentwicklung schmelzen. Erhitzt man sie im offenen Röhrchen ganz langsam, so verflüchtigen sie sich schon bei ca. 230°, ohne zu schmelzen.

N-Bestimmung nach Kjeldahl. 0.1836 g (bei 105° getrocknet) gab Ammoniak entsprechend 13.7 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge. Stickstoff = 10.4 pCt. Leucin verlangt Stickstoff = 10.7 pCt.

Von Salzen stellte ich das Kupfersalz dar. 1.5 g der reinen Substanz wurden in 400 ccm Wasser gelöst, in die heisse Lösung frisch gefälltes Kupferoxydhydrat eingetragen, das sich mit dunkelblauer Farbe löst; als ein Ueberschuss ungelöst blieb, sich auch ein Theil des Salzes auszuschcheiden begann, wurde heiss filtrirt und das Filtrat auf etwa 30 ccm eingedampft. Es scheiden sich krystallinische Krusten von blassblauer Farbe ab, unter dem Mikroskop kuglige Aggregate von feinen Nadeln und schmalen Blättchen. Das Salz ist krystallwasserfrei.

Analyse des bei 105° getrockneten Salzes: Gefunden Kupfer = 19.4 pCt. Leucinkupfer, $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$, verlangt Kupfer = 19.5 pCt.

Es handelt sich nach Allem also zweifellos um ein Leucin.

Ich will hier gleich erwähnen, dass ich, das Kupfersalz betreffend, folgende Beobachtung machte: als ich zu einer Lösung von Leucin in Natronlauge Kupfersulfat bis zu dunkelblauer Färbung zufügte, bemerkte ich nach einigen Tagen die Abscheidung grosser Krystallwarzen, die aus mikroskopischen Krystallbüscheln bestanden, welche mikroskopisch äusserst lange, fächer- und garbenförmig angeordnete Nadeln bildeten. Ich versuchte darauf, dieses Kupfersalz in grösseren Mengen darzustellen; es wollte aber in den ersten Versuchen, als ich beliebige Mengen Natronlauge in starkem Ueberschuss und soviel Kupfersulfat zufügte, bis sich etwas Kupferoxydhydrat ausschied, aus der schnell filtrirten Lösung nichts auskrystallisiren, die Bedingungen waren anscheinend verschieden. Schliesslich gelangte ich zum Ziele, als ich zu einer ziemlich stark verdünnten, etwa 3procentigen Leucinlösung die berechnete moleculare Menge Natronlauge und dann Kupfersulfatlösung zusetzte. Man muss auch einen Kupferüberschuss vermeiden, weil die Lösung sonst wieder hellblau wird und sich dann nichts ausscheidet. Hat man die Bedingungen richtig eingehalten, was bei bekannten Leucinmengen natürlich sehr leicht ist, so scheidet sich in ganz kurzer Zeit ein Krystallpulver aus, das aus blauen, kugligen Aggregaten feiner Nadeln besteht. Sie sind äusserst schwer in kaltem Wasser löslich und lassen sich sehr gut auswaschen; auch in heissem Wasser lösen sie sich schwer. Das Filtrat von der ersten Abscheidung des Kupfersalzes ergab nach mehrtägigem ruhigem Stehen eine zweite Krystallisation, kleine Warzen, die aus den zuerst beobachteten langen Nadeln bestanden, zu deren Ausbildung eine langsame Abscheidung aus verdünnterer Lösung nöthig zu sein scheint. Jedenfalls ist wohl diese Darstellung des Kupfersalzes eine viel bequemere, als die mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat. Ob sie sich zur quantitativen Abscheidung des Leucins aus seinen Lösungen eignet, woran man bei der enormen Schwerlöslichkeit des Salzes denken könnte, ist mir nach einigen Versuchen, die ich angestellt, fraglich, da in Lösungen mit unbekanntem Leucingehalt sich die richtigen Bedingungen für die Abscheidung des Salzes schwer werden treffen lassen, indessen dürfte es sich doch vielleicht verlohnen, weitere Versuche in der Richtung anzustellen.

Die Analyse dieses Kupfersalzes ergab für normales Leucinkupfer gut stimmende Werthe; es ist ebenfalls wasserfrei.

Uebrigens gelingt es auch mittels desselben Verfahrens Glycocollkupfer darzustellen, es scheint sogar hier ein Ueberschuss von Alkali weniger zu schaden. Das Glycocollkupfer scheidet sich dabei als dickes Magma sternförmig verzweigter Nadeln aus. Bei der leichteren Löslichkeit desselben muss man concentrirtere Lösungen anwenden.

Der Schmelzpunkt des von mir gewonnenen Pancreasleucins weicht, wie wir gesehen, erheblich von dem in den gebräuchlichen

Lehr- und Handbüchern angegebenen ab. Beilstein z. B. sagt in der neuesten Auflage seines Handbuches: Actives Leucin, sehr verbreitet im thierischen Organismus, normal in Milz, Pancreas etc. sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen; bei starkem Erhitzen schmilzt Leucin bei 170° unter Zersetzung. Hoppe-Seyler in seinem Handbuch der physiol.- und pathol.-chem. Analyse, VI. Auflage 1893: das Leucin ist ein constantes Pancreasverdauungsproduct etc. Vorsichtig auf 170° erhitzt, schmilzt es und sublimirt grösstentheils unzersetzt, beim schnellen Erhitzen über 170° zersetzt es sich. Von älteren Autoren, von denen übrigens die meisten nichts über den Schmelzpunkt angeben, will ich folgende beiden anführen: Radziejewsky (Zeitschr. f. Chemie, 1866, 466) sagt: Leucin aus Organen, und besonders aus Pancreas dargestelltes, sublimirt bei 170° , und nach Hüfner (Journ. f. prakt. Chem. N. F. 1, 6) liegt der Sublimationspunkt des durch Pankreasverdauung aus Fibrin gewonnenen Leucins bei 170° . Es könnte hiernach scheinen, als ob in späteren Angaben Sublimationspunkt und Schmelzpunkt verwechselt seien, indessen kann dies auch nicht der Fall sein, da mein Leucin bei 170° auch nicht sublimirt. Als ich dasselbe über 5 Stunden lang einer Temperatur von 175° aussetzte, zeigte sich in dem kalten Theil des Röhrchens nicht das geringste Sublimat, die Substanz war nur etwas gelb gefärbt und roch etwas nach Amylamin, war aber sonst unverändert.

Der von mir gefundene Schmelzpunkt stimmt ziemlich genau mit dem des inactiven Leucins überein, das bei $210-220^{\circ}$, ohne zu schmelzen, verdampft und im zugeschmolzenen Rohr bei 270° schmelzen soll. Um nun zu entscheiden, ob es vielleicht mit diesem identisch sei, stellte ich 3 Reihen von Versuchen an: I. bestimmte ich die Löslichkeit meines Leucins in Wasser; II. liess ich darauf *Penicillium glaucum* einwirken, und III. untersuchte ich sein Rotationsvermögen.

Ad. I.:

1. Ganz reines Leucin wird in kochendem Wasser gelöst, von dem nach dem Abkühlen und 24 stündigen Stehen bei Zimmertemperatur (ca. $15-16^{\circ}$) Abgeschiedenen abfiltrirt und im Filtrat die gelöste Menge bestimmt. In 4.5322 der Lösung war enthalten 0.1593, also Löslichkeit 3.5 pCt.

2. Ganz reines Leucin wird fein zerrieben, mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wassers übergossen, schwach angewärmt und 2×24 Stunden unter häufigem Umschütteln bei $15-16^{\circ}$ stehen gelassen, darauf im Filtrat die gelöste Menge bestimmt. 3.4326 Lösung enthielten 0.1111 Leucin, Löslichkeit 3.2 pCt.

Inactives Leucin soll sich 1:105 lösen, seine Löslichkeit ist also kaum 1 pCt.

Ad. II.:

Inactives Leucin soll durch die Einwirkung von *Penicillium glaucum* zerlegt werden und ein linksdrehendes in der Lösung übrig bleiben. Ich löste 3 g Leucin in 500 g Wasser, setzte als Nährsalz 2.5 g Kal. phosph., 2.5 g Magnes. phosph., 0.25 g dreibas. Calciumphosphat und 5.0 g Ammoniumtartrat zu, das Ganze wurde auf 6 Kolben verteilt, sterilisirt und mit Reincultur von *Penic. glauc.* geimpft.¹⁾ Der Versuch dauerte 8 Wochen. In allen Kolben hatte sich eine dicke Pilzdecke von reinem *Penic. gl.* entwickelt. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand 2mal mit ammoniakhaltigem Alkohol heiss extrahirt, die Extracte eingedampft; es wurde daraus keine Spur Leucin wiedergewonnen, dasselbe war also nicht, wie inactives Leucin, gespalten, sondern vollständig zersetzt.

Ad. III.:

Das Leucin erwies sich als optisch activ und zwar zeigte es in wässriger Lösung schwache Linksdrehung; eine 3 procentige Lösung drehte im 2 dm-Rohr im Halbschattenapparat ca. $\frac{1}{2}^{\circ}$ nach links. Dagegen zeigte es in salzsaurer Lösung stärkere Rechtsdrehung: 0.6178 g, in 15 ccm 20 procentiger Salzsäure gelöst, drehten im 2 dm-Rohr $1^{\circ}50'$ nach rechts.

Aus allen diesen Versuchen folgt, dass das Leucin trotz der Uebereinstimmung des Schmelzpunktes mit dem inactiven Leucin nicht identisch ist.

Abgesehen von seinem Schmelzpunkt differirt es auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen von dem von anderen Untersuchern beschriebenen Pancreasleucin. Dieses soll sich bei 18° in 46 Th. Wasser lösen, während das in meinen Händen befindliche sich in ca. 30 Th. löste.

Worauf diese Unterschiede beruhen, vermag ich natürlich ohne directen Vergleich mit dem von anderen Autoren dargestellten Leucin nicht zu sagen. Trotz genauester darauf gerichteter Untersuchung konnte ich daeben auch niemals ein zweites Leucin auffinden. Einen Zufall bei der Gewinnung halte ich ebenfalls für ausgeschlossen, da ich sowohl bei einer nochmaligen Darstellung dasselbe Leucin erhielt, als auch ein in dem Institute befindliches älteres Leucin mit dem meinigen identisch war. Für am wahrscheinlichsten muss ich die Möglichkeit ansehen, dass eine besondere Modification vorliegt, besonders, wenn ich eine von M. Nencki (Zur Kenntniss der Leucine. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 15, 390–398) gemachte Beobachtung heranziehe. Derselbe erhielt nämlich sowohl bei 14 tägiger Digestion

¹⁾ Hr. Prof. v. Esmarch hatte die Güte, mir die Anstellung des Versuches in seinem Laboratorium zu gestatten, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

von 200 g käuflichen Eiweisses mit 100 g frischem Ochsenpancreas, als auch besonders, wenn er 1500 g Pancreas mit 5 l Wasser 2 mal 24 Stunden bei 40° digerirte, ein Leucin, das von dem gewöhnlichen in mancher Hinsicht abwich. Die Krystalle waren schneeweiss und aschefrei, mikroskopisch concentrisch angeordnete, biegsame Nadeln oder mehr flache rhombische Tafeln, schmeckten schwach, aber deutlich süss, sublimirten bei etwa 210° und lösten sich in 43.6 Th. kalten Wassers. Nach alle diesem können sie mit den meinigen ebenfalls nicht identisch sein, deren Geschmack übrigens nicht süss, sondern eher bitter ist. Ich glaube daher annehmen zu müssen, dass bei der Pancreasverdauung nicht ein einziges Leucin, sondern eine Reihe von solchen entstehen kann.

497. M. Nencki: Ueber das Verhalten der aromatischen Oxyketone im Thierkörper.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit habe ich gezeigt, dass Acetophenon im Thierkörper zu Benzoësäure oxydirt und als Hippursäure ausgeschieden wird¹⁾. Seither wurden nach der von mir gefundenen allgemeinen Methode durch Erhitzen von Säuren und Phenolen mit Chlorzink eine ganze Reihe aromatischer Oxyketone dargestellt, und es hat mich interessirt, das Verhalten dieser Oxyketone im Thierkörper kennen zu lernen. Die Versuche, die ich darüber gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Rekowski und Hrn. Dr. Koroltschuk mit Gallacetophenon, Resacetophenon und dem Paroxypropiophenon angestellt habe, haben ergeben, dass alle diese drei Oxyketone im Thierkörper nicht zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydirt, sondern als Aetherschwefelsäure und in Verbindung mit Glycuronsäure ausgeschieden werden.

Resacetophenon, $C_6H_3(OH)(OH)(COCH_3)$, wird von mittelgrossen Hunden in Dosen von 2—4 g täglich, auch bei längerer Fütterung, gut vertragen. Der schwach sauer reagirende Harn enthält kein Eiweiss und zeigt nach längerer Fütterung deutliche Linksdrehung. Frischer Harn reducirt alkalische Kupferlösung nicht, wohl aber nach Aufkochen mit Salzsäure. Die Aetherschwefelsäuren sind im Harn stark vermehrt, so dass bei längerer Fütterung ihre Menge grösser ist, als der in Form von Alkalisulfat ausgeschiedenen. Wurde der Resacetophenonharn, der mit Eisenchlorid rothe Färbung zeigt, auf

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 18, 288 (1878).

dem Wasserbade verdunstet, dann mit Alkohol extrahirt und nach Abdestilliren des Alkohols der Rückstand, sei es direct, sei es nach vorherigem Ansäuern ausgeäthert, so ging in den Aether nichts über — ein Zeichen, dass das Resacetophenon nur im gebundenen Zustande im Harn vorhanden war. Nach mehrfachen Versuchen, die Paarlinge des Resacetophenons aus dem Harn zu isoliren, hat uns folgendes Verfahren zum Ziele geführt:

Der Harn mit Resacetophenon gefütterter Hunde wird mit kohlen-saurem Kali ganz schwach alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit viel absolutem Alkohol ausgekocht. Aus dem heissen, alkoholischen Filtrate krystallisiren beim Erkalten die Kalisalze der beiden Paarlinge. Die Krystalle werden abfiltrirt und der Alkohol auf die Hälfte bis zwei Drittel abdestillirt, worauf beim ruhigen Stehen in der Kälte sich von neuem Krystalle abscheiden. Sie werden abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Die auf diese Weise durch Verfütterung von 50—100 g Resacetophenon gesammelten Kalisalze werden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und filtrirt, worauf sich beim Erkalten das Kalisalz der Resacetophenonschwefelsäure in nur schwach gefärbten Nadeln abscheidet. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren, event. unter Zusatz von Thierkohle, werden die Krystalle vollkommen weiss erhalten. Das lufttrockene Salz enthält kein Krystallwasser. Durch Eisenchlorid wird es, ähnlich wie das Resacetophenon roth gefärbt. Mit Chlorbaryum giebt die Lösung des Salzes keine Trübung. Schon durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure wird es in Resacetophenon und Schwefelsäure gespalten. Die Analysen des Salzes ergaben mit der Formel: $C_6H_3(COCH_3)(OH)(OSO_3K)$ gut übereinstimmende Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: K 14.42, SO_3 29.62.

Gef. » » 14.32, » 29.66.

Das Filtrat von dem ausgefällten Baryumsalz wurde zur Trockne verdunstet und mit absolutem Alkohol ausgezogen; sodann der nach dem Verdunsten hinterbliebene krystallinische Rückstand aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die erhaltenen schneeweissen Krystalle, im Exsiccator getrocknet, schmolzen bei 142° und zeigten alle Reactionen des reinen Resacetophenons.

Die vom resacetophenonschwefelsauren Kalium abfiltrirte Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade concentrirt, ohne dass beim Erkalten eine weitere Krystallisation erfolgte. Da auch nach Zusatz von Salzsäure keine Krystalle ausfielen, so wurde die jetzt saure Lösung mit kohlen-saurem Kupfer im Ueberschusse geschüttelt, gelinde erwärmt und filtrirt. Aus dem warmen Filtrate krystallisirte beim Erkalten in blassblauen Nadeln ein Kupfersalz aus, das alle Eigenschaften eines Glycuronates hatte. Das Salz reducirte in alkalischer Lösung das

Kupfer erst nach Kochen mit Salzsäure und enthielt weder Stickstoff noch Schwefel. Das auskrystallisirte Kupfersalz wurde filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und noch 2mal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Unter dem Mikroskope sehen die Krystalle vollkommen homogen aus. Die Elementaranalyse ergab jedoch keine scharf stimmenden Zahlen. Das lufttrockene Salz enthält Krystallwasser und verlor in zwei Bestimmungen bei 105° getrocknet 16.2 und 16.9 pCt. an Gewicht. Die Analyse des bei 105° getrockneten Kupfersalzes ergab:

Procente: C 43.85, H 4.13, Cu 15.15.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen annähernd der Formel des resacetophenonglycuronsauren Kupfers $C_{14}H_{14}O_9Cu$, welche 43.18 pCt. C, 3.59 pCt. H und 16.1 pCt. Cu verlangt. Der Wasserverlust beim Trocknen entspricht annähernd 4 Molekülen Krystallwasser. Nach der Formel $C_{14}H_{14}O_9Cu + 4H_2O$ sollte der Gewichtsverlust beim Trocknen 15.6 pCt. betragen.

Von allen Metallverbindungen der Resacetophenonglycuronsäure, die wir darzustellen versuchten, schien uns das Kupfersalz wegen seiner Krystallisationsfähigkeit für die Isolirung der Säure das geeignetste. Da aber auch dieses Salz nicht ganz rein erhalten wurde, so haben wir aus dem Rest der aus dem Harn erhaltenen Kalisalze, die freie Resacetophenonglycuronsäure darzustellen versucht. Zu dem Zwecke wurden die Kalisalze in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und mit Salzsäure im Ueberschusse versetzt. Beim Stehen auf Eis haben sich in kurzer Zeit feine, weisse Nadeln abgeschieden, die, wie es sich später zeigte, die gesuchte freie Resacetophenonglycuronsäure waren, während die leichter lösliche Resacetophenonätherschwefelsäure in Lösung blieb. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Um sicher ein reines Präparat zu haben, wurde die Substanz noch aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Ueber Schwefelsäure getrocknet ergab sie jetzt bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Procente: C 48.63, H 5.23.

Die Formel $C_{14}H_{16}O_9 + H_2O$ verlangt 48.55 pCt. C und 5.20 pCt. H. Leider reichte das reine Material nur für eine Verbrennung aus. Wir konnten nur mit dem Rest constatiren, dass die freie Säure in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich ist. Die Lösung wird durch Eisenchlorid tief roth gefärbt und reducirt alkalisches Kupfer erst nach Erwärmen mit Salzsäure. Im Capillarröhrchen trocken erhitzt, bräunt sie sich unter Gasentwicklung bei circa 170°.

Gleich wie von Hunden wird auch von Kaninchen das Resacetophenon als Aetherschwefelsäure und mit Glycuronsäure gepaart, ausgeschieden. Ein grosses Kaninchen hatte vor der Eingabe von Res-

acetophenon in der 24stündigen Harnmenge 0.4722 g Schwefelsäure der Salze und 0.0347 g Aetherschwefelsäure, also im Verhältniss von 13.62 : 1. Nach Eingabe von 4 g Resacetophenon war die Schwefelsäure der Salze = 0.6069 g; die gebundene 0.1387 g, das Verhältniss also wie 4.38 : 1.

Der Kaninchenharn wurde auf gleiche Weise wie der Hundeharn verarbeitet und aus dem Gemenge der erhaltenen Kalisalze das für die Resacetophenonglycuronsäure charakteristische Kupfersalz dargestellt.

Als Aetherschwefelsäure und mit Glycuronsäure gepaart, wird auch das durch Erhitzen von Propionsäure und Phenol mit Chlorzink dargestellte und von mir Propionylphenol oder Paraoxypropionphenon¹⁾ = $C_6H_4(OH)(COCH_2CH_3)$ genannte Keton von Hunden und Kaninchen ausgeschieden. Von den Thieren wird das Keton gut vertragen. Ein Hund von 14 g Körpergewicht erhielt täglich mit seinem Futter je 4 g des Ketons, im ganzen innerhalb 4 Wochen 90 g ohne Störung seines Wohlbefindens. In dem eiweissfreien Harn sind die Aetherschwefelsäuren stark vermehrt, so dass sie mehr als die Hälfte der Gesamtschwefelsäure ausmachen. Der Harn zeigte eine schwache Linksdrehung, durchschnittlich um 1—1.5°, und reducirte nach vorherigem Erwärmen mit Salzsäure alkalische Kupferlösung. Die Glycuronsäureverbindung des Propionylphenols wird gleich wie die des Resacetophenons durch basisches Bleiacetat gefällt, doch gelang es uns nicht, daraus die freie Säure rein zu gewinnen. Wurde der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat von Schwefelblei auf dem Wasserbade verdunstet, so hinterblieb ein Syrup, aus dem nichts krystallisiren wollte, aus welchem aber durch Aufkochen mit Salzsäure und Extraction mit Aether das Propionylphenol leicht isolirt werden konnte. Die aus dem Aetherextracte erhaltenen Krystalle schmolzen im Kapillarröhrchen bei 147° (Schmelzpunkt des reinen Propionylphenols), und die wässrige Lösung der Krystalle, mit einem Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, gab die für das Keton charakteristische amethystblaue Färbung. In grossen Mengen kann das Keton aus dem Harne erhalten werden, wenn derselbe auf ein kleines Volum verdunstet und hierauf mit $\frac{1}{3}$ seines Volumens reiner Salzsäure 5—10 Minuten gekocht und hernach mit Aether extrahirt wird. Das aus dem Aetherextract erhaltene Propionylphenol schmolz bei 147° und gab bei der Verbrennung 71.72 pCt. C und 6.63 pCt. H. Die Formel $C_6H_4(OH)(COCH_2CH_3)$ verlangt 72.00 pCt. C und 6.68 pCt. H.

¹⁾ Wiener Monatsschr. f. Chem. 1889 und A. Goldzweig und A. Kaiser, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 43, 86 (1891).

Auch bei Pflanzenfressern werden die Aetherschwefelsäuren nach Fütterung mit Propionylphenol stark vermehrt. Ein Kaninchen, das vor der Fütterung in der 24 stündigen Harnmenge 0.2133 g Schwefelsäure der Salze und 0.016 g Aetherschwefelsäure, also im Verhältniss wie 13:1 enthielt, hatte am folgenden Tage nach Eingabe von 2 g des Ketons in der 24 stündigen Harnmenge 0.3387 g Schwefelsäure der Salze und 0.1252 g Aetherschwefelsäuren, also im Verhältniss von 2.7:1. Durch Kochen des Harns mit Salzsäure und Extraction mit Aether haben wir auch hieraus das reine Propionylphenol erhalten.

Mit dem Gallacetophenon = $C_6H_2(OH)^1(OH)^2(OH)^3(CO^4CH_3)$ hat schon früher Hr. Dr. Rekowski¹⁾ Versuche angestellt und constatirt, dass auch dieses Keton von Hunden und Kaninchen theilweise als Aetherschwefelsäure, theilweise mit Glycuronsäure gepaart, ausgeschieden wird. Von Hunden wurde das Gallacetophenon in Dosen von 2—4 g pro Tag gut vertragen. Pyrogallolcarbonsäure konnte in dem Harn nicht nachgewiesen werden; obgleich die Isolirung der Säure durch Extraction des angesäuerten Harnrückstandes mit Aether oder Essigäther leicht gelingen müsste.

Aus unseren Versuchen geht also hervor, dass, sobald ein aromatisches Keton freie Hydroxyle enthält, wodurch die Möglichkeit einer Paarung mit Schwefelsäure oder Glycuronsäure gegeben ist, eine Oxydation der in ihm enthaltenen Seitenkette im Thierkörper nicht mehr stattfindet. Das Acetophenon wird zu Benzoesäure oxydirt. Resacetophenon und die andern Oxyketone werden nicht oxydirt, sondern als Paarlinge der beiden genannten Verbindungen ausgeschieden. Gleich wie die Oxyketone werden voraussichtlich auch ihre Ester vom Thierkörper ausgeschieden. Ist noch ein Hydroxyl frei, wie z. B. in dem Paeonol (Methylresacetophenon), dann findet nur einfache Paarung mit Schwefelsäure und Glycuronsäure statt. Sind alle Hydroxyle durch Alkyle ersetzt, so dürfte eine Hydroxylierung im Benzolkern der Paarung mit der Schwefelsäure resp. Glycuronsäure vorausgehen. Directe Hydroxylierung aromatischer Verbindungen im Thierkörper, wie z. B. des Benzols und anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe, ist schon lange bekannt. Am *o*-Oxy-carbanil habe ich diese Hydroxylierung im Thierkörper gezeigt²⁾, und so auf physiologischem Wege bewiesen, dass diesem Körper

nicht die Lactim- $\left(C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown O \end{array} C(OH) \right)$, sondern die Lactamformel $\left(C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown O \end{array} > CO \right)$ zukommt.

¹⁾ Therapeutische Monatshefte 1891, Septemberheft.

²⁾ Wiener Monatshefte Jahrg. 1890.

498. M. Nenoki: Ueber die Stellung der Seitenketten in den Ketonen aus Pyrogallol.

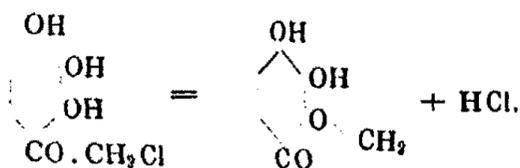
(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Den zwei stellungsisomeren Carbonsäuren des Pyrogallols — der Gallussäure und der Pyrogallolcarbonsäure — entsprechen zwei isomere Gallacetophenone. In der vorangehenden Mittheilung habe ich für das von uns dargestellte Gallacetophenon das Acetyl als dem Hydroxyl benachbart angenommen. Schon gelegentlich der ersten Arbeit über Oxyketone aus Fettsäuren und Phenolen haben wir, jedoch ohne Erfolg, durch Oxydation der Ketongruppe zu Carboxyl die entsprechenden Carbonsäuren darzustellen versucht, um so die relative Stellung der eingetretenen Acetyls zu ermitteln. Bezüglich des Resacetophenons haben inzwischen v. Pechmann und Duisberg¹⁾ gezeigt, dass das Acetyl zu den beiden Hydroxylen in der ortho-para-Stellung sich befindet. Was das Gallacetophenon betrifft, so habe ich zwei Thatsachen ermittelt, welche dafür sprechen, dass sowohl in dem Gallacetophenon, dem Chlorgallacetophenon als auch dem Gallobenzophenon (Trioxybenzophenon aus Pyrogallol und Benzoësäure) die Seitenketten dem Hydroxyl benachbart sind, d. h. die gleiche Stellung einnehmen wie das Carboxyl in der Pyrogallolcarbonsäure.

Die zuerst von Sennhofer und Brunner dargestellte Pyrogallolcarbonsäure giebt in kalter conc. Schwefelsäure gelöst mit Spuren von Salpetersäure charakteristische violette Färbung. Die gleiche Reaction geben das Gallacetophenon, das Chlorgallacetophenon und das Gallobenzophenon. Zweckmässig ist es, stark verdünnte Lösungen anzuwenden. Ein Theil des Ketons wird in 10 000 Theilen conc. Schwefelsäure gelöst und mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure, die minimale Mengen Salpetersäure enthält, versetzt. Conc. Schwefelsäure, die $\frac{1}{100000}$ Kaliumnitrat enthielt, färbte sich bei Zusatz der Ketonlösung noch schön violett, so dass diese Reaction zur Entdeckung von Spuren von Salpetersäure in Schwefelsäure verwendet werden kann. Gallussäure und Gerbsäure in gleicher Weise behandelt, werden nicht violett, sondern braunroth gefärbt.

Eine zweite Thatsache, die dafür spricht, dass in den genannten Ketonen das Säureradical die dem Hydroxyl benachbarte Stellung einnimmt, ist das Verhalten des Chlorgallacetophenons beim Kochen mit Calciumcarbonat. Unter Abspaltung von Salzsäure geht das Chlorketon in das Anhydroglykogallol über, entsprechend der Gleichung:

¹⁾ Diese Berichte 16, 2123.



Chloracetopyrokatechon = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^1(\text{OH})^2(\text{COCH}_2\text{Cl})^4$, in welchem das Chloracetyl die para-meta-Stellung zu den Hydroxylen einnimmt, giebt keine dem Anhydroglykogalloi analoge Verbindung, offenbar weil die Chloracetylgruppe zu keinem der beiden Hydroxyle in der ortho-Stellung sich befindet. Es bestätigt sich also auch hier die bekannte Thatsache, dass in den substituirten Benzolderivaten der neue Substituent vorzugsweise die vacante Parastellung einnimmt.

Petersburg, im October 1894.

499. S. Gabriel: Zur Darstellung des Phenylnitromethans.

(Eingegangen am 8. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Seite 2193 des letzt ausgegebenen Heftes dieser Berichte findet sich der Satz:

»Die Versuche schlugen fehl, weil es weder uns noch den mit der Herstellung beauftragten Fabriken gelang, Phenylnitromethan nach den in der Literatur sich vorfindenden Angaben¹⁾ zu erhalten.«

Die citirten Angaben rühren von mir her. Um zu sehen, ob sie Anderen genügen, habe ich Herrn stud. M. Kahan veranlasst, die Darstellung des Phenylnitromethans zu versuchen.

Dies ist Hrn. Kahan lediglich unter Benutzung der am angegebenen Orte abgedruckten Vorschrift und ohne dass ich ihm die geringsten weiteren Anweisungen gegeben hätte, sofort gelungen.

Eine Unzulänglichkeit der Vorschrift trägt also nicht die Schuld an dem eingangs erwähnten Misserfolge.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1251.

500. F. W. Schmidt: Ueber ein weisses, in Ammoncarbonat lösliches Zinnsulfid.

(Eingegangen am 11. October.)

Zu meinen Arbeiten über die quantitative Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff¹⁾ bedurfte ich, um von vornherein eine Fehlerquelle beim Hinzufügen des zur Vollendung der Reaction dienenden Zinnchlorürs auszuschliessen, chemisch reines und vollständig arsenfreies Zinn. Da nun selbst das als »purissimum, arsenfrei« bezeichnete Handelszinn gewöhnlich Spuren von Arsen als Verunreinigung enthält, musste vollkommen reines Zinn erst dargestellt werden, und zwar benutzte ich zur Trennung vom Arsen die Nichtfällbarkeit der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff in der Kälte, welche letztere Thatsache von Bunsen²⁾ in eleganter Weise für seine schöne Trennung des Arsens vom Antimon verwerthet worden war.

Es wurde daher die Lösung von reinem Handelszinn in concentrirter Salzsäure — beim Auflösen des Metalls in der Säure verflüchtigt sich an und für sich schon der grösste Theil des vorhandenen Arsens in Form seiner Wasserstoffverbindung — mit einem Ueberschuss an rauchender Salpetersäure bei gelinder Wärme oxydirt und das Erwärmen so lange fortgesetzt, bis braune Dämpfe nicht mehr entwichen. Zur erkalteten Lösung gab man überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser, saugte sofort Luft durch die Flüssigkeit, um den noch in Lösung befindlichen Schwefelwasserstoff zu verdrängen, und filtrirte das abgeschiedene Schwefelzinn, welches bis zum Verschwinden der sauren Reaction des Waschwassers gewaschen wurde.

Damit aber schliesslich das Zinn unter allen Umständen vollkommen arsenfrei resultire, kochte man den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag von Schwefelzinn mehrere Male mit einer Lösung von Ammoncarbonat (1:10) aus. Als jedoch diese Auskochungen mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt wurden, fiel zu meinem grossen Erstaunen an Stelle der eventuell zu erwartenden geringfügigen Trübung ein starker, äusserst voluminöser Niederschlag von weisser Farbe, der sich leicht in Ammoniak und Schwefelammon löste und aus diesen Lösungen beim Ansäuern wieder weiss, voluminös sich abschied. Nach völligem Auswaschen (durch Decantation) löste sich die weisse Fällung ganz allmählich sogar in

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 1892, 353 ff., vergl. ferner H. Halle, Inaugural-Dissertation, Basel 1893, S. 31—37.

²⁾ Ann. d. Chem. 192, 305.

Wasser, weshalb es wegen dieser auffallenden Eigenschaften ¹⁾ von Interesse war, das Atomgewicht des in der weissen voluminösen Schwefelverbindung enthaltenen Metalles festzustellen. Zu dem Zweck wurde letztere auf einem quantitativen Filter gesammelt, bis zur beginnenden Lösung mit Wasser gewaschen, bei 105° getrocknet ²⁾ und dann durch Rösten in Oxyd übergeführt. Das so erhaltene und auf dem Gebläse constant geglühte Oxyd reducirte man über einer kleingedrehten Flamme des Bunsen-Brenners im Wasserstoffstrom zu

Metall: Es lieferten 1.2947 g Oxyd 1.0174 g Metall, was für $R = 117.4^{\text{IV}}$ ergibt; demnach ist das in der weissen Schwefelverbindung vorhandene Metall Zinn. Ausserdem zeigt der Versuch, dass ungefähr 10 pCt. des ursprünglich gefällten Schwefelzinns beim Kochen mit Ammoncarbonat sich gelöst hatten, indem anfänglich circa 10 g Zinn verarbeitet wurden. Ferner gingen bei der gleichen Behandlung der durch Reduction gewonnenen 1.0174 g Metall wiederum circa 10 pCt. des Zinndisulfides in Lösung, da das aus den Ammoncarbonat-Auskochungen gefällte weisse Sulfid nach dem Rösten und Reduciren 0.1033 g Metall hinterliess ⁴⁾. Die beiden quantitativen Bestimmungen haben also dargethan, dass auf nassem Wege erhältliches Schwefelzinn beim Kochen mit Ammoncarbonat-Lösung (1:10) in ziemlich beträchtlicher Menge sich auflöst, so zwar, dass ungefähr 10 pCt. des vorhandenen Sulfides gelöst werden, ein Verhältniss, welches sehr zu Ungunsten der bei qualitativen Arbeiten benutzen »Trennungsmethode des Zinns vom Arsen mittelst Ammoncarbonat« spricht ⁵⁾.

Es handelte sich nun vor Allem darum, einen Weg ausfindig zu machen, um das weisse Sulfid in beliebiger Menge darstellen zu können. Der Körper selbst ist sehr voluminös; deshalb war zunächst darnach zu trachten, ein möglichst voluminöses resp. fein vertheiltes

¹⁾ Dieselben erinnern sehr an diejenigen des weissen Sulfides von Germanium, dem von Cl. Winkler entdeckten Atom-Analogen des Zinns. — Aus der wässrigen Lösung ist die weisse Schwefelzinnverbindung durch Kochsalz abscheidbar!; vergl. diese Berichte 27, 1626.

²⁾ Dabei nahm der weisse Niederschlag eine dunkelbraune Farbe an.

³⁾ Berzelius fand für Zinn die Zahl 117.7; Gilbert's Ann. d. Physik. 40 (1812), 235.

⁴⁾ Von der Auffindung des weissen, in Ammoncarbonat löslichen Zinnsulfides habe ich der Münchener Chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 22. Juli 1892 Mittheilung gemacht.

⁵⁾ Dadurch erklärt sich denn auch der Umstand, warum bei analytischen Uebungen im Laboratorium selbst von sorgfältig arbeitenden Praktikanten häufig die Anwesenheit von Zinn übersehen wird, für den Fall, dass die »Ammoncarbonat-Methode« in Anwendung kam.

Zinnsulfid¹⁾ herzustellen, um so mehr als feste Substanzen desto leichter reagiren, in je fortgeschrittenerem Zustand feiner Vertheilung sich dieselben befinden. Dieser Zweck schien sich am leichtesten mit Ammoniakflüssigkeit erreichen zu lassen, in welcher der eigelbe Niederschlag vom Schwefelzinn, wenn auch schwer, doch immerhin nach längerem Stehen auflöslich ist: Merkwürdigerweise fällt aus der fast farblosen ammoniakalischen Lösung beim Ansäuern nicht ein gelber, sondern ein beinah' weisser Niederschlag von der gewünschten feinen Vertheilung und voluminöser Beschaffenheit²⁾. Letzterer geht bei nunmehrigem Behandeln mit Ammoncarbonat so gut wie vollständig in Lösung, und nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure fällt jetzt das gesuchte ammoncarbonatlösliche Zinnsulfid schön weiss, resp. äusserst voluminös aus. In ihren Eigenschaften stimmt die so dargestellte Substanz mit jenen des zuerst aufgefundenen Körpers durchaus überein.

Zur Darstellung wurde eine Lösung von Zinnchlorür, die ca. 30 g metallisches Zinn enthielt, mit Salpetersäure unter Erwärmen vollkommen oxydirt, nach theilweisem Eindampfen mit der nöthigen Menge Wasser vermischt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Den gut ausgewaschenen Niederschlag löste man zur Trennung von eventuell vorhandenem Arsen in concentrirter Salzsäure und fällte die filtrirte mit Wasser verdünnte salzsaure Lösung nochmals mit Schwefelwasserstoff. Der bis zum Eintreten neutraler Reaction gewaschene gelbe Niederschlag wurde etwa mit einem Liter Ammoniakflüssigkeit übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen war fast Alles gelöst; der sehr geringe, unlösliche, schwarze Rückstand konnte als Sulfide von Blei resp. Wismuth identificirt werden. Die filtrirte, klare ammoniakalische Lösung verdünnte man hierauf mit Wasser, übersättigte mit verdünnter Schwefel-

¹⁾ Dem eigelben Niederschlag von Schwefelzinn kommt nach den Literaturangaben entweder die Zusammensetzung SnS_2 , oder $x\text{SnS}_2 \cdot y\text{SnO}_2$ zu: letztere Ansicht wird von Barfoed, Journ. für prakt. Chem. 101, 369, vertreten; auch L. Storch kam zu ähnlichen Resultaten, Monatsh. für Chem. 10, 255. Die Frage nach der Bildungsweise des weissen ammoncarbonatlöslichen Zinnsulfides aus dem eigelben Niederschlag ist daher von vornherein eine offene: die zur Aufklärung derselben nöthigen Versuche sind in Gemeinschaft mit Hrn. Edwin Brandenberger fortgeführt worden und gelangen ihre Resultate demnächst zur Veröffentlichung.

²⁾ In der mir zugänglichen Literatur konnte ich die Thatsache der beinah' weissen Farbe des Niederschlags nicht verzeichnet finden; Rose (Handb. der anal. Chem. 1867, S. 412) erwähnt z. B. nur die Schwerlöslichkeit des gelben Schwefelzinns in Ammoniak, ohne aber etwas über die Farbe des aus der ammoniakalischen Lösung wieder ausfallenden Niederschlags hinzuzufügen.

säure, wobei der oben erwähnte, beinah' weisse Niederschlag ausfiel. Dieser löste sich, frisch gefällt, in Ammoncarbonat fast vollkommen auf; nach dem Auswaschen (auf einem Filter) war er zu ungefähr zwei Dritttheilen, nach dem Trocknen nur gut zur Hälfte löslich. Beim Trocknen des Niederschlags machte sich ein intensiver Geruch nach frisch gefälltem Schwefel bemerkbar; das getrocknete Präparat hatte eine grünlich-gelbe Farbe, löste sich in Ammoncarbonat, sowie Natriumbicarbonat theilweise (Rückstand braun), vollkommen und leicht in Ammoniak; die Analyse ergab 42.49 pCt. Zinn und 17.43 pCt. Schwefel, was der Formel $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O} \cdot 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, die 42.52 pCt. Zinn und 17.29 pCt. Schwefel¹⁾ verlangt, entsprechen würde.

Durch Trocknen des aus seiner Lösung in Ammoncarbonat mittelst verdünnter Schwefelsäure gefällten »weissen Zinnsulfides« an der Luft entsteht eine bernsteingelbe Masse, die sich leicht zu einem schwach gelblichen Pulver zerreiben lässt. Je länger das Trocknen des »weissen Zinnsulfides«, welches in frisch gefälltem Zustand ohne Schwierigkeit in kohlensaurem Ammoniak sich auflöst, fortgesetzt wird, desto schwieriger löst sich die Substanz in jenem Reagens und erscheint nach längerem Aufbewahren darin vollkommen unlöslich. Aber auch nach jahrelangem Stehen löst sich der pulverisirte bernsteingelbe Körper noch leicht in Ammoniak und diese Lösung liefert beim Ansäuern wieder den äusserst voluminösen Niederschlag des ammoncarbonatlöslichen Zinnsulfids.

Sehr wahrscheinlich hängt die schwerere Lösbarkeit der Substanz in Ammoncarbonat zusammen mit einer beim Aufbewahren mehr und mehr sich vollziehenden Abspaltung von Wasser, mit welcher ein Compacterwerden der ursprünglich äusserst voluminösen Substanz Hand in Hand geht. Daraufhin deuten auch die Analysen-Resultate, indem die für Zinn resp. Schwefel gefundenen Werthe mit der Dauer des Aufbewahrens zunehmen. Eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff ist hierbei ausgeschlossen, da die trocknenden Substanzen von Anfang an ebenfalls den intensiven Geruch nach frisch gefälltem Schwefel aufweisen.

Der Analyse wurden Präparate unterworfen, die einen Monat (I.), drei Monate (II.) und sechs Monate (III.) aufbewahrt worden waren; man fand:

	I.	II.	III.
Sn	43.8	44.1	53.3 pCt.
S	18.9	21.3	25.1 »

Diese Zahlen kommen den Formeln $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Sn = 43.2 pCt., S = 17.5 pCt.), $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O} \cdot 10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Sn = 43.9 pCt., S = 17.8 pCt.)

¹⁾ O = 16, S = 32, Sn = 118.

und $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Sn} = 53.8$ pCt., $\text{S} = 21.9$ pCt.) ziemlich nahe, obgleich die Präparate erheblich mehr Schwefel enthielten, als die Theorie verlangt. Die Vermuthung, dass der zu hohe Schwefelgehalt von einer Beimengung dieses Körpers herrühre, hat sich weiterhin bestätigt, denn von Hrn. Edwin Brandenberger neuerdings dargestellte, mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff gereinigte Präparate lieferten scharf auf die Formel $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ stimmende Werthe.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass mit dem Zinn aus den ersten Präparaten (I bis III) eine Atomgewichtsbestimmung vorgenommen wurde, welche für $\text{Sn} = 118.5$ ergab: 0.5243 g Zinn lieferten nämlich 0.6659 g Zinndioxyd. Diese Zahl¹⁾ liegt ungefähr in der Mitte zwischen den bis jetzt bekannt gewordenen Werthen: Nach Ostwald (Stöchiometrie, S. 125) ist der wahrscheinlichste Werth für $\text{Sn} = 118.10$, Bongartz und Classen²⁾ fanden hingegen $\text{Sn} = 119.1$.

Berlin, Universitäts-Laboratorium, August 1894.

501. S. Ruhemann und R. S. Morrell: Ueber den Aminoäthylendicarbonsäureester.

(Eingegangen am 11. October.)

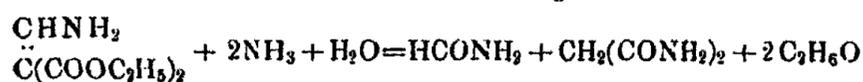
Wie aus früheren Arbeiten³⁾ hervorgeht, wird der Dicarboxyglutaconsäureester unter dem Einflusse von Ammoniak sowohl als von Hydrazin und seinem phenylirten Derivate an der Stelle der einfach gebundenen Kohlenstoffatome gespalten. Liess schon das Verhalten dieser substituirtten Ammoniake darauf schliessen, dass sämtliche primären Basen auf den Ester in analoger Richtung wirken würden, so haben wir doch geglaubt, den Versuch auch mit dem einfachsten aromatischen Amin, dem Anilin, anstellen zu sollen, um dadurch eine weitere Stütze für die Allgemeinheit der Reaction zu gewinnen. Unsere Arbeit war bereits abgeschlossen, als uns die Dissertation von G.

¹⁾ Selbstverständlich ist diese Zahl nur als vorläufige Bestimmung zu betrachten: dieselbe verdient aber mehr Zutrauen, als der oben angeführte Werth, indem bei der Reduction von Zinndioxyd im Wasserstoffstrom sich leicht etwas Zinn verflüchtigen kann. Da sich aber aus dem weissen, ammoncarbonatlöslichen Zinnsulfid Zinn von grosser Reinheit gewinnen lässt, sollen Atomgewichtsbestimmungen mit derartig gereinigtem Material in grösserem Maassstabe ausgeführt werden.

²⁾ Diese Berichte 21, 2909.

³⁾ Ruhemann und Morrell, Journ. Chem. Soc. 1891, 743 und desgl. 1892, 791. Ruhemann, Journ. Chem. Soc. 1893, 874; diese Berichte 27, 1658.

Amidogruppe ersetzt werden kann; denn beim Erhitzen jenes Esters mit Ammoniak tritt eine nach der Gleichung:



erfolgende Zersetzung ein.

Eine Spaltung in derselben Richtung erleidet der Ester beim Erhitzen mit Anilin.

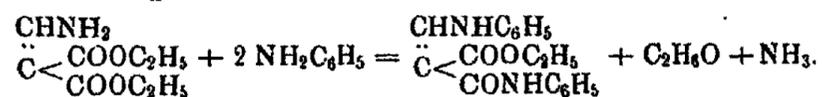
Kocht man ein Gemisch des ersteren mit einem Ueberschuss von Base, so tritt alsbald Ammoniak-Entwicklung ein, welche mehrere Stunden andauert. Das beim Erkalten erstarrende Reactionsproduct wird mit Aether verrieben, in welchem sich dasselbe zum grösseren Theile löst, während eine aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung zurückbleibt, die durch den Schmelzpunkt, den wir bei 224—225°¹⁾ beobachteten, und durch die Analyse als Malondianilid erkannt wurde.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2(\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$.
 Procente: C 70.87, H 5.51, N 11.02.
 Gef. » » 70.55, 71.12, » 5.79, 5.79, » 11.00.

Das ätherische Filtrat hinterlässt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein Oel, welches von warmer verdünnter Salzsäure theilweise aufgenommen wird. Der verbleibende Rückstand erstarrt krystallinisch und schießt aus Alkohol in langen, schwach gelblichen Nadeln an, welche bei 118° (nach Band bei 117°) schmelzen und bei der Analyse folgende, der Formel: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH} : \text{C} \begin{array}{l} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ entsprechende Zahlen gaben:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$.
 Procente: C 69.68, H 5.81, N 9.03.
 Gef. » » 69.71, » 6.91, » 9.16.

Die Bildung dieses Monanilids findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

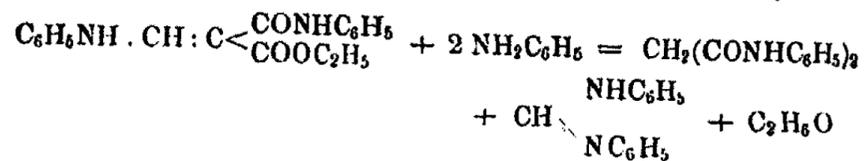


Die Bildung des dieser Formel entsprechenden Stereoisomeren haben wir nicht beobachtet, die alkoholische Mutterlauge des Monanilids enthält ein Gemenge dieses Körpers und des in Aether gleichfalls etwas löslichen Malondianilids.

Das Auftreten des Dianilids der Malonsäure beim Erhitzen des Aminoäthylendicarbonsäureesters mit Anilin deutet darauf hin, dass

¹⁾ Nach M. Freund (diese Berichte 17, 134) liegt der Schmelzpunkt bei 222°, während Band (Dissert. S. 53) ihn bei 223° angiebt.

der Körper $C_6H_5NHCH.C \begin{matrix} \text{COOC}_2H_5 \\ \text{CONHC}_6H_5 \end{matrix}$ durch die Base theilweise zersetzt wird und dass diese Spaltung im Sinne der Gleichung:



verläuft. Es war daher die gleichzeitige Bildung von Diphenylformamidin zu erwarten. Dasselbe fand sich in der That mit dem überschüssigen Anilin in dem salzsauren Filtrate, welches dem bei 118° schmelzenden Körper entfiel. Das auf Zusatz von Alkali zu dieser Lösung sich abscheidende Oel wurde mit Aether aufgenommen und nach Abdampfen des letzteren in vacuo auf dem Wasserbade destillirt. Hierbei ging das Anilin über, während eine feste Substanz zurückblieb, welche aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirte und durch den Schmelzpunkt (138°¹⁾), durch ihr chemisches Verhalten und eine Stickstoffbestimmung als Diphenylformamidin erkannt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$.

Procente: N 14.28.

Gef. » » 14.35.

Im Einklange mit diesem Resultate steht das Ergebniss folgenden Versuches. Als das Product der Einwirkung von Anilin auf den Aminoäthylendicarbonsäureester behufs Entfernung des unangegriffenen Anilins mit Wasserdampf destillirt und die über dem festen Rückstand lagernde wässrige Lösung eiugedampft wurde, hinterblieb ein nach längerem Stehen theilweise erstarrendes Oel. Aus Wasser umkrystallisirt schmolz der Körper bei 46° und wurde dadurch und durch die Bildung von Anilin bei der Hydrolyse als Formanilid charakterisirt. Dasselbe ist unzweifelhaft ein unter dem Einflusse siedenden Wassers entstehendes Zersetzungsproduct des Diphenylformamidins, erfolgt doch, der Beobachtung von Tobias²⁾ zufolge, theilweise Spaltung des Amidins in Anilin und Formanilid beim Kochen seiner wässrig-alkoholischen Lösung.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass Band³⁾ das Verhalten des Anilins dem Dicarboxyglutaconsäureester gegenüber bei erhöhter Temperatur studirt und gefunden hat, dass sich dabei Malondianilid und das Monanilid des Anilinoäthylendicarbonsäureesters bilden. Er hat gleichfalls constatirt, dass beim Erhitzen des letzteren Körpers mit Anilin theilweise Spaltung unter Formation von Malondianilid

¹⁾ Pinner (diese Berichte 16, 358) fand den Schmelzpunkt bei 140°, während er anderen Angaben gemäss bei 136—139° liegt.

²⁾ Diese Berichte 15, 2450. ³⁾ Inaug.-Dissert. Leipzig 1894.

stattfindet, es gelang ihm jedoch nicht, den sich hierbei abspielenden Vorgang aufzuklären.

Die Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin auf den Aminoäthylendicarbonsäureester

erfolgt mit derselben Leichtigkeit, wie die jener Basen auf den Dicarboxyglutaconsäureester ¹⁾ und führt zu Derivaten des Isopyrazolons, deren Bildung durch die Gleichung:



auszudrücken ist.

Die Mischung des Aminoäthylendicarbonsäureesters mit Hydrazinhydrat entwickelt beim Erwärmen auf dem Wasserbade Ammoniak, und das concentrirte Reactionsproduct erstarrt zu einem Krystallkuchen, welcher aus Alkohol in bei circa 158° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Diese Verbindung ist das Hydrazinsalz des Isopyrazoloncarbonsäureesters. Auf Zusatz von Salzsäure zu seiner wässrigen Lösung fällt der Isopyrazoloncarbonsäureester, welcher als solcher durch seinen Schmelzpunkt (180—181°) und eine Stickstoffbestimmung charakterisirt wurde.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 17.95.

Gef. » » 18.07.

Durch Digestion einer Mischung von Phenylhydrazin und Aminoäthylendicarbonsäureester bildet sich unter Ammoniak-Entwicklung das in Aether unlösliche Ammoniumsalz des Phenylisopyrazoloncarbonsäureesters, das durch Salzsäure zerlegt wird. Die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung wurde durch ihren Schmelzpunkt und eine Stickstoffbestimmung mit dem Phenylisopyrazoloncarbonsäureester identificirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 12.07.

Gef. » » 12.20.

Das Studium des Aminoäthylendicarbonsäureesters wird fortgesetzt. Schliesslich sagen wir Hrn. F. S. Young für die sachkundige Unterstützung, deren wir uns bei vorstehender Arbeit zu erfreuen hatten, unseren besten Dank.

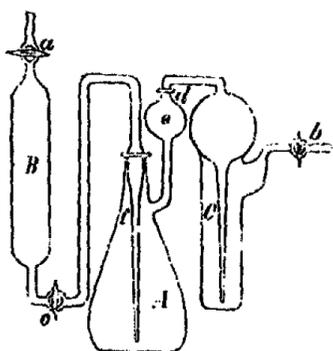
Cambridge. Gonville & Caius College.

¹⁾ Ruhemann, diese Berichte 27, 1658.

502. A. C. Christomanos: Ueber einen neuen Kohlensäurebestimmungs-Apparat.

(Eingegangen am 11. October.)

Unter den vielen Kohlensäurebestimmungs-Apparaten, die sich im Gebrauche der Laboratorien bewährt haben, nimmt der von



Bunsen¹⁾ seiner Handlichkeit und Genauigkeit zufolge offenbar den ersten Rang ein, wie überhaupt Alles, was von diesem Forscher stammt, den Typus der Genialität an sich trägt und sein Princip, mit den einfachsten Mitteln die grösste Präcision zu erzielen, bethätigt. Da es nun aber nicht eben Jedem gegeben ist, diese einfachsten Mittel ebenso meisterhaft zu benutzen, brachte man auch an Bunsen's Kohlensäurebestimmungs-Apparat der Bequemlichkeit und Sicherheit wegen Modificationen an;

so wandten Desaga in Heidelberg und Geissler in Bonn zuerst statt der Korke und Kautschukstopfen Glasschliffe an, um das Säuregefäss und das Chlorcalciumrohr mit dem kugel- oder eiförmigen Entwicklungskolben zu verbinden.

Eine langjährige Erfahrung mit diesem Apparat veranlasste auch mich, demselben einige Modificationen anzupassen, und so resultirte denn ein neuer, auf Bunsen's Princip beruhender Kohlensäurebestimmungs-Apparat, dessen Form die obenstehende Zeichnung darstellt.

Vor Allen musste dem Entwicklungskolben (A) eine stabilere Form gegeben werden, da die Bevorzugung der Ei- oder Kugelform keinen plausiblen Grund hat, dieselbe dagegen oft zu allerlei Missgeschick Veranlassung giebt. Die Form der Erlenmeyer'schen Kochkolben aus dünnwandigem Glase mit etwas breiter Grundfläche (etwa 4.5 cm im Durchmesser) schien mir schon wegen des leichteren Ausbringens von anhaftenden Niederschlägen und des Auspinselns empfehlenswerth. Ferner ersetzte ich die als Stöpsel des Säuregefässes und des Chlorcalciumrohres dienenden Stückchen von dünnen Kautschukröhrchen mit eingepassten Glasstäbchen durch zwei gut-schliessende sogenannte Geissler'sche Glashähne (a, b) und brachte am Säuregefäss (B) noch einen dritten solchen Hahn (c) an, der zum

¹⁾ R. W. Bunsen, Instruction für die Untersuchung der Badischen Mineralwasser. Auch in Dr. C. R. Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie. Jahrg. X, 1871, S. 391.

Abschliessen der Säure, sowie zum Reguliren des Säurezuflusses sehr gute Dienste leistet.

Das Säuregefäss fasst etwa 25 ccm, der Entwicklungskolben 55—60 ccm.

Eine wichtige Neuerung ist ferner die Ersetzung des Chlorcalciumrohres durch eine bis etwas über die Mitte mit concentrirter Schwefelsäure zu füllende Absorptionsröhre (C) von 16 mm im Durchmesser, über welcher eine verhältnissmässig geräumige Kugel angebracht ist, deren Rauminhalt fast dem der ganzen Absorptionsröhre gleichkommt, um ein etwaiges Zurücksteigen der Schwefelsäure zu verhüten. Ich gab der concentrirten Schwefelsäure den Vorzug vor dem Chlorcalcium:

1. weil man durch das Spiel der Hähne und die Beobachtung der durch die Schwefelsäure streichenden Gasblasen es in der Hand hat, den Gang des Versuches zu reguliren;

2. weil das stete Entleeren und Wiederfüllen des Chlorcalciums zeitraubend ist und nicht so leicht von Statten geht, wie das Einsaugen oder Eintröpfeln der Säure, das dann nichts weiter erfordert, als ein Bintauchen des Endes (d) in Wasser und Abtrocknen, bevor es auf die Kugel (e) mit der Baumwolle aufgesetzt wird;

3. und hauptsächlich, weil ich beobachtet habe, dass namentlich wiederholt gebrauchtes und schon etwas feucht gewordenes Chlorcalcium nicht nur weniger Wasserdämpfe absorbirt als ebenfalls schon und gleich oft gebrauchte concentrirte Schwefelsäure, obwohl die Differenz eine sehr kleine ist, sondern sogar etwas Kohlensäure zu absorbiren im Stande ist.

Beim Durchleiten von 5 L gut getrockneter Kohlensäure durch eine mit 40 g chemisch reinem frischen Chlorcalcium gefüllte Röhre war nach dem Durchleiten von trockener Luft behufs Austreibung des Kohlensäurerestes keine Gewichtszunahme zu bemerken. Ebenso verhielt sich auch ein mit reiner concentrirter Schwefelsäure gefülltes Absorptionsrohr. Nunmehr wurden 15 L gewöhnlicher, nicht eigens getrockneter Zimmerluft durch beide Röhren geleitet und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme war bei beiden Röhren fast dieselbe. Als nun aber wieder je drei Liter ganz trockener Kohlensäure hindurchgezogen wurden, zeigte das Chlorcalciumrohr eine um 0.008 g grössere Gewichtszunahme an, während das Gewicht der Schwefelsäure constant blieb.

4. Weil bei Anwendung von Schwefelsäure mehr Kohlensäurebestimmungen hintereinander mit demselben Apparat auszuführen sind, ohne das Absorptionsrohr neu füllen zu müssen, als wenn man Chlorcalcium gebraucht.

Die Form des Schwefelsäure-Absorptionsrohres gestattet selbst eine stürmische Entwicklung von Kohlensäure, ohne dass sich Tropfen von Schwefelsäure bis zum Hahn *b* verirren dürften oder herausgespritzt würden.

Die Ausführung der Kohlensäurebestimmung selbst mittels meines kleinen Apparates ist selbst jedem Anfänger unbedenklich anzuvertrauen.

Nach dem Einwiegen der Substanz in den Entwicklungskolben *A* setzt man die gut abgetrocknete Absorptionröhre und das bis zum Hahne *a* durch Saugen mittels Kautschukschlauches mit Salzsäure von 17 pCt. = 1.085 spec. Gew., wie man sie durch Verdünnung der concentrirten rauchenden Säure auf das doppelte Volum erhält, gefüllte Säuregefäss auf, wobei man die Schiffe mit Vaseline einfettet. Nun wird der ganze Apparat bei geschlossenen Hähnen gewogen und das Gewicht notirt. Man verbindet sodann die beiden Enden *a* und *b* des Apparats durch Kautschukröhren mit Chlorcalciumröhren, öffnet den Hahn *b*, sodann den Hahn *a* und schliesslich successive auch den Hahn *c*, um vorerst nur einige Tropfen Säure hebernd einzulassen, damit die Gasentwicklung nicht zu heftig werde, bis man endlich die ganze Säure ablassen kann. Nach Aufhören der Gasentwicklung schliesst man die Hähne *a* und *c*, hält den Apparat bei *f* mit den Fingern fest und erhitzt mittels kleinster Flamme fast bis zum Aufkochen, d. i. bis es den Fingern fast zu warm wird. Nun schliesst man auch den Hahn *b*, um bei der nun stattfindenden Abkühlung durch den verminderten Luftdruck im Innern einen leeren Raum zu bekommen, in welchem sicher die noch etwa zurückgebliebenen Kohlen-säurereste aus der Flüssigkeit austreten, ohne dass man zu wiederholten Erhitzungen des Entwicklungskolbens Zuflucht zu nehmen brauchte. Von Zeit zu Zeit öffnet man nun bei der fortschreitenden Abkühlung die Hähne *c* und *a*, um die Druckverminderung nicht etwa dem Apparat schädlich werden zu lassen, und saugt mittels der Wasserluftpumpe nach 1—1½ständiger Abkühlung durch den Hahn *b* trockne Luft durch den Apparat, wobei man den etwa 20 Minuten andauernden Luftstrom durch eben diesen Hahn bequem reguliren kann. — Ein zweites Wägen des ganzen Apparates bei geschlossenen Hähnen zeigt den durch die entwichene Kohlensäure verursachten Gewichtsverlust an.

Ich glaube den Apparat auch deshalb noch empfehlen zu können, weil er, so wie er ist, auch ganz vortreffliche Dienste zur Bestimmung des Mangandioxyds im Braunstein, Pyrolusit etc. leistet. In den Entwicklungskolben kommt dann, wie bei Will-Fresenius allbekannter Methode, Kaliumoxalat, Wasser und das Mineralpulver, in das Säuregefäss aber wird concentrirte Schwefelsäure gethan und tropfenweise in das Gemisch abgelassen.

Die rühmlich bekannte Glas-Instrumenten-Fabrik der HHrn. Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau (Thüringen) hat mir nach meinen Angaben den Apparat billig und in tadelloser Vollkommenheit angefertigt.

Athen. Universitätslaboratorium, 4. October 1894.

508. R. Anschütz und W. Posth: Ueber zwei cyclische Ester des Brenzcatechins.

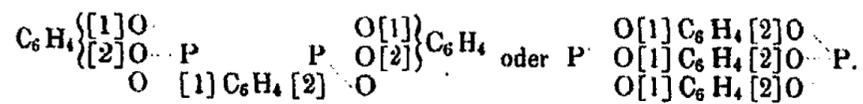
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. October.)

Im Anschluss an meine in Gemeinschaft mit mehreren Fachgenossen ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Salicylsäure, ihre Isomeren und Homologen, sowie auf Phenol¹⁾ prüfte ich auch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin, von dem mir damals nur eine kleine Menge zur Verfügung stand. Auf diesen Versuch bin ich kürzlich wieder zurückgekommen, als mich Hr. Dr. Spiegel in Grube Messel mit einem ausgezeichnet schönen Präparat von Brenzcatechin erfreute. Das Brenzcatechin wird von der Gewerkschaft Messel auf Grube Messel bei Darmstadt als Nebenproduct gewonnen und im Zustand völliger Reinheit in den Handel gebracht.

Mit Hrn. Dr. Posth habe ich die Einwirkung anorganischer Chloride auf Brenzcatechin untersucht und werde im Nachfolgenden Einiges über den Phosphorigsäureester und den Schwefligsäureester des Brenzcatechins mittheilen.

Phosphorigsäureester des Brenzcatechins,



Wir erwarteten, dass sich bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin zunächst der Körper: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{Bmatrix} \text{P} \text{Cl}$ bilden würde, entsprechend der Verbindung, die aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid in so glatter Reaction entsteht: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{COO} \\ \text{O} \end{Bmatrix} \text{P} \text{Cl}$.

¹⁾ Ann. d. Chem. 228, 308; 239, 301, 333; 253, 105; 273, 73.

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, diese Verbindung zu fassen¹⁾, wohl aber erhielten wir einen chlorfreien, phosphorhaltigen Brenzcatechinabkömmling, der nach der Analyse und dem sehr hochliegenden Siedepunkt drei an Phosphor gebundene Brenzcatechinreste enthält. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine mit Phosphortrichlorid versetzte Lösung von Brenzcatechin in Benzol am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt und hierauf das Lösungsmittel unter stark vermindertem Druck abgedunstet. Der Rückstand lieferte unter so stark vermindertem Druck, wie er sich mittels der Kahlbaum'schen selbstthätigen, stetig wirkenden Quecksilberluftpumpe²⁾ ohne Schwierigkeit erreichen und während der Destillation beständig erhalten lässt, zwei Hauptfractionen. Die höchst-siedende ging unter 1 mm Druck bei 202—203° constant über (Badtemperatur 215°) und lieferte bei der Analyse auf die Formel $C_9H_6O_3P$ stimmende Werthe:

Berechnet für $C_9H_6O_3P$.

Procente: C 55.96, H 3.11, P 16.06.
Gef. » » 55.17, 55.23, » 3.16, 3.25, » 15.89, 15.52.

Nach diesen Analysen, deren Kohlenstoff-Bestimmungen nicht so gut sind, als dies wünschenswerth wäre, hat man die Verbindung als Phosphortrichlorid aufzufassen, dessen Chlor durch Brenzcatechinreste ersetzt ist. Die empirische Formel $C_9H_6O_3P$ ist daher zu verdoppeln, wofür auch der sehr hohe Siedepunkt spricht. Demnach kommen für den neuen Ester die oben bereits angeführten Structurformeln in Betracht. Die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, an der Luft sehr leicht veränderlich ist, wobei sie in einen festen, bei 100—101° schmelzenden Körper übergeht, den wir noch nicht genauer untersucht haben.

Schwefligsäureester des Brenzcatechins, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]O \\ [2]O \end{Bmatrix} > SO$.

.Diese Verbindung entsteht, wenn man eine Benzollösung äquimolecularer Mengen Brenzcatechin und Thionylchlorid am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt. Man filtrirt von einem festen Nebenproduct ab, verdunstet das Benzol unter stark vermindertem Druck und destillirt das flüssige Reactionsproduct. Der so dargestellte Schwefligsäureester des Brenzcatechins bildet eine farblose Flüssigkeit, leicht beweglich, spec. Gewicht 1.409 bei 15°. Ihr Siedepunkt liegt unter 760 mm Druck bei 210—211°, unter 16 mm Druck bei 98.5—99° (Badtemperatur 110°). Die Dämpfe des Esters

¹⁾ Wie ich aus dem Hefte 14 dieser Berichte S. 2569 ersehe, ist es Hrn. Knauer unter Leitung von Hrn. Prof. Michaelis gelungen, diese Verbindung zu gewinnen. Anschütz.

²⁾ Diese Berichte 27, 1386.

riechen unangenehm und reizen die Augen zu Thränen. Die Analysen ergaben gut auf die Formel $C_6H_4SO_3$ stimmende Werthe:

Berechnet für $C_6H_4SO_3$.

Procente: C 46.15, H 2.57, S 20.51.

Gef. » » 45.92, » 2.58, » 20.70.

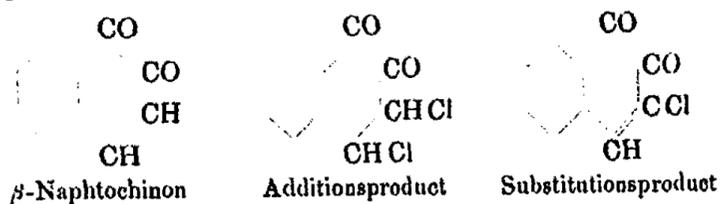
Ronn, im August 1894.

504. Th. Zincke und M. Schmidt: Ueber Halogenadditionsproducte von α - und β -Naphtochinon.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. October.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Monohalogen-derivate des β -Naphtochinons¹⁾ beobachteten wir, dass Chlor und Brom nicht direct substituierend auf β -Naphtochinon wirken, sondern dass sich zunächst Additionsproducte bilden, aus welchen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff die Substitutionsproducte entstehen²⁾:

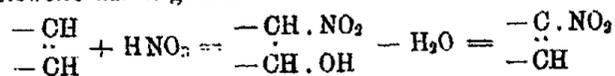


Wir haben diese Additionsproducte jetzt näher untersucht und unsere Versuche auch auf α -Naphtochinon ausgedehnt, welches ein

¹⁾ Diese Berichte 27, 733.

²⁾ Ich bin geneigt, alle Substitutionserscheinungen in ähnlicher Weise zu erklären, eine directe Substitution also nicht mehr anzunehmen, sondern immer zunächst Addition eines Moleküls, sei es Halogen, Salpetersäure oder Schwefelsäure und dann Austritt von Halogenwasserstoff resp. Wasser.

Bei den sogen. ungesättigten Verbindungen, in welchen wir zur Zeit doppelte Kohlenstoffbindungen oder freie Affinitäten annehmen, ist ein solcher Vorgang ohne Weiteres verständlich; die Bildung von Nitroderivaten ergibt sich beispielsweise aus folgendem Schema:

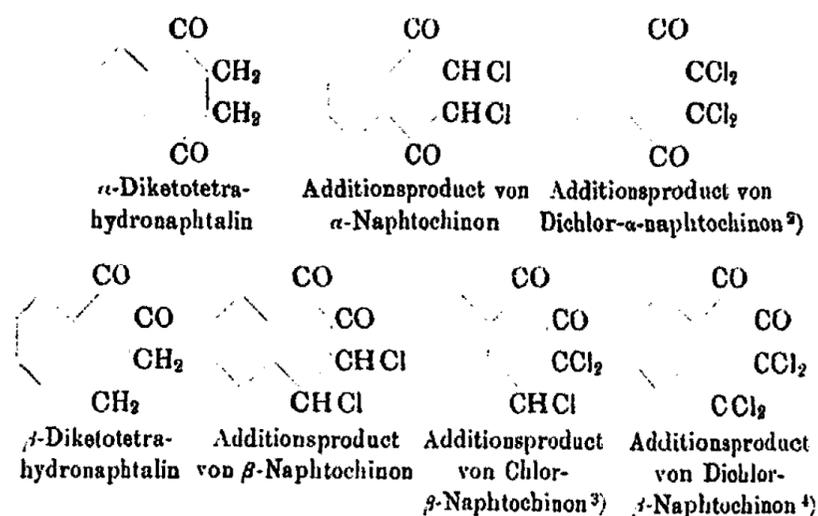


Bei den sogen. gesättigten Verbindungen wird man allerdings mit dem Dogma von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes brechen müssen, da sonst eine Anlagerung in demselben Sinne wie bei den ungesättigten nicht denkbar ist.

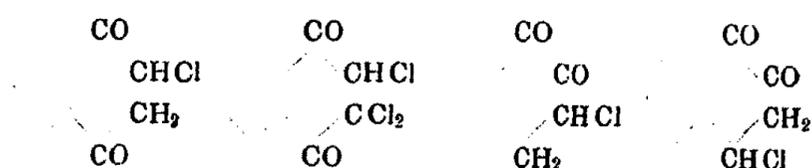
Th. Zincke.

ganz gleiches Verhalten zeigt. Beide Chinone nehmen mit Leichtigkeit und ohne dass Substitutionsproducte entstehen, zwei Atome Chlor resp. Brom auf; weiter geht die Reaction auch bei Anwendung von viel überschüssigem Halogen nicht. Das Verhalten ist also dasselbe wie bei Benzochinon, welches ebenfalls leicht Brom addirt; wie Nef gefunden hat¹⁾ zwei resp. vier Atome.

Die aus den Naphtochinonen entstehenden Verbindungen sind Derivate des α - und β -Diketotetrahydronaphtalins; sie schliessen sich an andere mehrfach behandelte Verbindungen an, wie dieses die folgende Zusammenstellung der Chlorderivate ergibt:



Ob sich die noch fehlenden Glieder dieser beiden Reihen:



werden leicht darstellen lassen, erscheint uns fraglich; eine Addition von Halogenwasserstoff an die Naphtochinone hat noch nicht gelingen wollen und das Monochlor- α -naphtochinon geht beim Behandeln mit Chlor in Dichlor- α -naphtochinon über. Das Additionsproduct ist also im Gegensatz zu dem der β -Reihe jedenfalls sehr wenig beständig. Ein gleiches Verhalten zeigt Monobrom- α -naphtochinon Brom gegenüber; es entsteht Dibrom- α -naphtochinon.

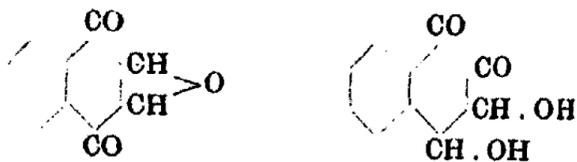
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 42, 182.

²⁾ Ann. d. Chem. 255, 356.

³⁾ Diese Berichte 20, 2890.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 491.

Die erwähnten Halogenadditionsproducte verdienen nach zwei Richtungen Interesse, einmal durch ihre Beziehungen zu den folgenden Verbindungen:



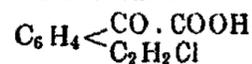
welche der Eine von uns durch Einwirkung von Chlorkalk auf α - und β -Naphthochinon erhalten hat¹⁾, und weiter bezüglich einer etwaigen Ringspaltung durch Alkali oder unterchlorige Säure.

Was den ersten Punkt anlangt, so ist eine Umwandlung der Naphthochinonchloride und -bromide in die oben formulirten Verbindungen nicht gelungen; ein Austausch der Halogenatome gegen OH oder gegen Säurereste war nicht zu erreichen; bei allen Versuchen trat Abspaltung von Halogenwasserstoff und Bildung von Monohalogenderivaten der beiden Naphthochinone ein. Unter geeigneten Bedingungen vollzieht sich diese Bildung glatt und Monochlor-, sowie Monobrom- α -naphthochinon, welches letzteres zur Zeit noch unbekannt war, können so mit grösster Leichtigkeit erhalten werden, ebenso leicht wie die β -Derivate, von welchen schon früher die Rede war²⁾.

Eine Spaltung des Ringes hat sich nur bei dem β -Naphthochinonchlorid durchführen lassen und auch hier nur in sehr ungenügender Weise, da gleichzeitig Halogenwasserstoff austritt und Bildung von Chloroxynaphthochinon stattfindet; bei dem α -Naphthochinonchlorid tritt diese letztere Reaction vollständig in den Vordergrund, Spaltungsproducte waren nicht nachweisbar.

Die Spaltung des β -Naphthochinonchlorids führt zu einer Säure $C_{10}H_7ClO_3$; es findet Aufnahme von Wasser und Austritt von Salzsäure statt. Die Säure ist keine Lactonsäure, sie enthält auch kein Hydroxyl; bei der Oxydation wird unter Abspaltung von Kohlensäure eine Säure $C_9H_7ClO_2$ gebildet, welche bei der Reduction mit Jodwasserstoff in *o*-Aethylbenzoësäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, übergeht.

Aus diesen Umwandlungen darf man schliessen, dass die durch Spaltung erhaltene Säure der Formel

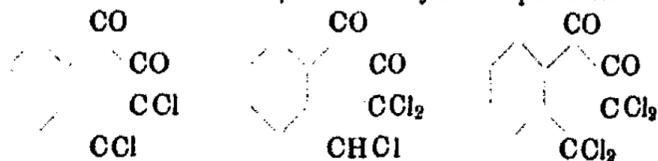


entspricht; durch Oxydation geht sie über in $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{C}_2H_2Cl \end{smallmatrix}$, also in *o*-Chlorvinylbenzoësäure.

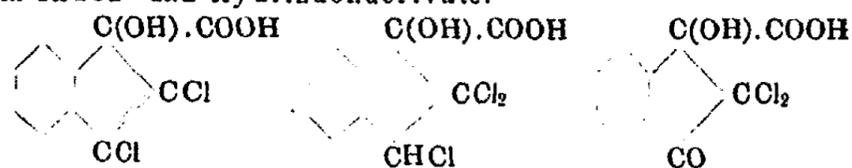
¹⁾ Diese Berichte 25, 1168 u. 3599.

²⁾ Diese Berichte 27, 733.

Die Spaltung des Ringes vollzieht sich also zwischen einer CO- und einer CHCl-Gruppe, nicht zwischen den beiden CO-Gruppen; es entsteht zunächst die Säure $C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot COOH \\ CHCl \cdot CH_2Cl \end{matrix}$, eine *o*-Dichlor-äthyl-Benzoylcarbonsäure, welche sofort Salzsäure verliert, während die Spaltungsproducte von Dichlor- β -naphtochinon, von Trichlor- und Tetrachlor- β -diketohydronaphtalin



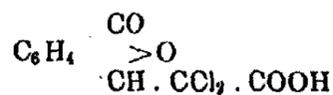
in Inden- und Hydrindenderivate:



übergehen; nur aus dem Tetrachlordiketon entsteht gleichzeitig ein Derivat der Benzoylcarbonsäure.

Was die Constitution der Seitenkette C_2H_2Cl in unserer Säure anlangt, so darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass sie der Formel $\cdot CH:CHCl$ entspricht.

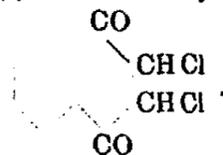
Chlorkalk wirkt nur langsam auf das Additionsproduct $C_{10}H_6O_2Cl_2$ ein, es entsteht das Lacton der Dichlor- β -oxy-*o*-hydrozimmitcarbonsäure,



welches sich auch direct aus Chlor- β -naphtochinon bildet. Der Mechanismus der Reaction kann demnach nicht zweifelhaft sein, der Chlorkalk entzieht dem Dichlorid zunächst Salzsäure und reagirt dann weiter mit dem entstandenen Chlor- β -naphtochinon¹⁾.

Experimenteller Theil.

α -Naphtochinondichlorid ($\alpha\alpha$ -Diketo- $\beta\beta$ -dichlortetrahydronaphtalin),



α -Naphtochinon wird in 15 Th. Eisessig gelöst, die Lösung mit Chlor gesättigt und einige Zeit stehen gelassen. Die Abscheidung

¹⁾ Diese Berichte 27, 734.

des schwer löslichen Additionsproductes beginnt schon während des Einleitens, sie ist nach einigen Stunden vollendet, doch schadet längeres Stehen nicht, da die Verbindung von Chlor nicht angegriffen wird. Das abgeschiedene weisse, krystallinische Product wird abfiltrirt, zunächst mit etwas Eisessig und dann mit Aether gewaschen, wodurch es genügend rein erhalten wird.

Das Dichlorid, $C_{10}H_6O_2Cl_2$, ist in Alkohol und in Aether sehr schwer löslich, etwas leichter löst es sich in Benzol, Chloroform, Aceton und heissem Eisessig; aus letzterem kann es umkrystallisirt werden und bildet dann weisse, prismatische Krystalle, welche unter Zersetzung bei 176° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6O_2Cl_2$.

Procente: C 52.42, H 2.64, Cl 30.91.

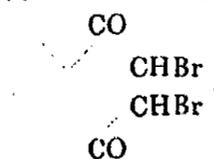
Gef. » » 52.31, » 2.84, » 30.82.

Das Dichlorid spaltet leicht Chlorwasserstoff ab und geht in das bekannte Chlor- α -naphthochinon vom Schmelzpunkt 117° über; ein Austausch der Chloratome gegen Säurereste oder gegen Hydroxyl ist deshalb nicht möglich. Sehr glatt vollzieht sich der Uebergang in Chlor- α -naphthochinon beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig; die Ausbeute ist gut, die Verbindung nach dem Ausfällen mit Wasser genügend rein.

Das Chlor- α -naphthochinon bildet mit Chlor kein Additionsproduct, wird es in Eisessiglösung mit Chlor behandelt, so entsteht Dichlornaphthochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, welches auf diese Weise leicht erhalten werden kann. Wahrscheinlich findet auch hier zunächst Addition von Chlor statt, aber das entstehende Product wird sofort Salzsäure abspalten.

Das Dichlorid, $C_{10}H_6O_2Cl_2$, tauscht kein Wasserstoffatom gegen Halogen aus, auch bei andauernder Einwirkung von Chlor und Brom bleibt es unverändert; ebenso wenig wird es von Chlorkalklösung angegriffen. Alkali führt es, wie nicht anders zu erwarten, allmählich in Chloroxynaphthochinon, $C_{10}H_4(OH)ClO_2$, über.

α -Naphthochinondibromid
($\alpha\alpha$ -Diketo- $\beta\beta$ -dibromtetrahydronaphtalin),



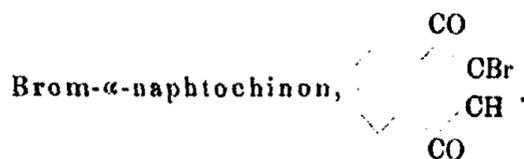
Bildet sich ebenso leicht wie die entsprechende Chlorverbindung, ist aber viel leichter löslich und scheidet sich erst beim Abdunsten des Lösungsmittels ab. Zur Darstellung löst man α -Naphthochinon in 10 Th. Eisessig, versetzt in der Kälte mit überschüssigem Brom

und lässt bei gewöhnlicher Temperatur in einer Schale verdunsten. Das Dibromid scheidet sich als weisse Krystallmasse aus, welche durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin gereinigt wird.

Das Dibromid, $C_{10}H_6O_2Br_2$, bildet weisse, breite Tafeln oder Blätter, welche unter Zersetzung bei 92° schmelzen; es ist luft- und lichtbeständig, färbt sich aber beim Aufbewahren im Exsiccator bald violett.

Analyse: Ber. Procente: Br 50.29.
Gef. » » 50.28.

In seinem chemischen Verhalten gleicht das Dibromid durchaus dem Dichlorid, es verliert sehr leicht Bromwasserstoff und geht in Brom- α -naphthochinon über, welches auf diesem Wege leicht dargestellt werden kann.



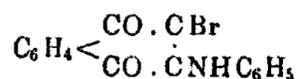
Man löst das oben beschriebene Dibromid in Eisessig, fügt überschüssiges Natriumacetat zu, kocht kurze Zeit und fällt mit Wasser aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder heisser verdünnter Essigsäure wird das Product gereinigt.

Das Brom- α -naphthochinon bildet kleine, compacte Krystalle oder Nadeln von gelber Farbe, welche bei 130° schmelzen; in Eisessig, Chloroform, Aceton ist es leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol, schwerer löst es sich in Benzin und in Aether.

Analyse: Ber. Procente: Br 33.73.
Gef. » » 33.36.

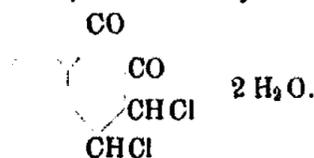
In chemischer Beziehung stimmt die Bromverbindung durchaus mit der Chlorverbindung überein; in essigsaurer Lösung mit Brom behandelt, bildet sich das von Miller direct aus α -Naphthochinon dargestellte Dibromnaphthochinon, $C_{10}H_4Br_2O_2$ (ber. Br 50.61, gef. 51.01 pCt., Schmp. 216° , Miller 218°).

Wässriges Alkali verwandelt das Bromnaphthochinon langsam in Bromoxynaphthochinon, rascher vollzieht sich die Umwandlung bei Gegenwart von Alkohol; in essigsaurer oder alkoholischer Lösung mit Anilin behandelt, entsteht Anilidobromnaphthochinon



(Schmp. 194°) identisch mit dem von Miller aus seinem Präparat erhaltenen.

β -Naphtochinondichlorid
($\alpha\beta$ -Diketo- $\alpha\beta$ -dichlortetrahydronaphtalin)



β -Naphtochinon wird in 10 Th. Eisessig suspendirt und solange Chlor eingeleitet bis alles Chinon mit gelblicher Farbe in Lösung gegangen ist, dann wird, wenn nöthig, filtrirt und die Lösung sofort auf etwa 30 Th. zerkleinertes Eis gegossen, wodurch Ausscheidung des Additionsproductes erfolgt. Ist alles Eis geschmolzen, so wird abgesaugt und mit Eiswasser nachgewaschen. Aus dem Filtrat lässt sich durch Zusatz von Wasser noch etwas Monochlor- β -Naphtochinon, entstanden durch Abspaltung von Salzsäure, gewinnen.

Die Ausbeute vom Additionsproduct beträgt über 90 pCt. der berechneten.

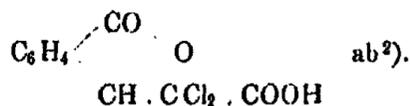
Das β -Naphtochinondichlorid bildet, auf angegebene Weise dargestellt, weisse Blätter oder breite flache Nadeln, welche Wasser enthalten; in Aether ist es leicht, in Chloroform schwer löslich, aus heissem Benzol lässt es sich umkrystallisiren, man erhält schwach gelbliche, warzenförmige Krystallaggregate, welche unter Zersetzung bei 86° schmelzen und im lufttrocknen Zustand der Analyse nach 2 Mol. Wasser enthalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 45.29, H 3.80, Cl 26.75.

Gef. » » 45.30, » 4.46, » 26.53.

An der Luft hält sich die Verbindung ziemlich unverändert, sie nimmt nur eine schwach röthliche Farbe an; beim Aufbewahren über Schwefelsäure oder Chlorcalcium wird sie unter Abgabe von Salzsäure bald braunroth. Ein Austausch der Chloratome gegen Hydroxyl oder gegen Säurereste gelingt hier so wenig wie bei der α -Verbindung, immer findet Abspaltung von Salzsäure statt, es genügt hier schon ein Erwärmen mit Alkohol oder mit Eisessig¹⁾. Auch Sodalösung entzieht Salzsäure, während Alkali eine Spaltung des Ringes herbeiführt (vergl. Einleitung und unten). Von Chlorkalk wird das Additionsproduct nur langsam angegriffen, die Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure das schon früher von uns aus Monochlor- β -naphtochinon erhaltene Lacton der Dichlor- β -oxy- σ -hydrozimtmcarbon-säure:



¹⁾ Diese Berichte 27, 733.

²⁾ Diese Berichte 27, 738.

Der Verlauf der Reaction ist in der Einleitung besprochen.

Einwirkung von schwefliger Säure. Beim Erwärmen mit wässriger schwefliger Säure geht das Additionsproduct in Monochlor- β -hydronaphtochinon¹⁾ über, welches beim Erkalten in farblosen, bei 116° schmelzenden Nadeln sich abscheidet. Mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liess es sich leicht in die Diacetylverbindung überführen. Weisse glänzende Blättchen von 149° Schmelzpunkt, in Alkohol und in Eisessig leicht löslich.

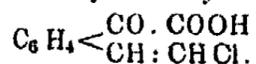
Analyse: Ber. für $C_{10}H_5Cl(O_2C_2H_3O)_2Cl$.

Procente: Cl 12.72.

Gef. » » 12.98.

Einwirkung von Alkali auf β -Naphtochinondichlorid.

Monochlor-*o*-vinylbenzoylcarbonsäure.



Die Spaltung des Dichlorids durch Alkali vollzieht sich wenig glatt, da gleichzeitig auch Chlor- β -naphtochinon entsteht, welches durch Alkali weiter verändert wird. Die besten Resultate erhielten wir auf folgende Weise: das frisch bereitete Dichlorid wird mit Wasser möglichst fein verrieben und nun nach und nach in einen grossen Ueberschuss zehnpromentiger Natronlauge eingetragen, welche reichlich Eisstücke enthält; allmählich findet Lösung statt und die Flüssigkeit nimmt von entstandenem Chloroxynaphtochinon eine braunrothe Färbung an. Man säuert mit Salzsäure schwach an, wodurch harzige Substanzen abgeschieden werden, filtrirt und versetzt nun mit viel conc. Salzsäure. Beim Stehen scheidet sich die entstandene Säure bisweilen in Nadelchen, meist aber ölig aus, ein Theil bleibt in Lösung und wird mit Aether ausgezogen. Die Reinigung der Säure gelingt am besten in der Weise, dass man in Barytwasser löst, durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure Verunreinigungen ausfällt und dann erst stärker ansäuert. In der Regel müssen diese Operationen einigemal wiederholt werden. Die letzte Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin.

Die Säure bildet feine, deutlich gelb gefärbte Nadeln, welche bei 102–103° schmelzen; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin ist sie leicht löslich; unter Wasser schmilzt sie beim Erwärmen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7ClO_3$.

Procente: C 57.00, H 3.35, Cl 16.83.

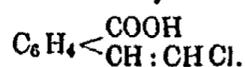
Gef. » » 56.87, » 3.58, » 16.40.

beim Titriren mit $\frac{1}{10}$ N. Barytlösung verbrauchte 0.2266 g Säure, 10.70 ccm während sich für 1 Aeq. 10.76 ccm berechnen.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2498.

Bei der Oxydation giebt sie Kohlensäure ab und geht in Monochlor-*o*-vinylbenzoesäure über.

Monochlor-*o*-vinylbenzoesäure



Man löst die Benzoylcarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClO}_3$ in Eisessig und erwärmt mit überschüssiger Chromsäure bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, auf Zusatz von Wasser fällt die entstandene Säure aus und wird durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Essigsäure gereinigt.

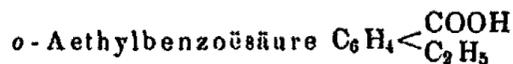
Weisse Blätter und Schuppen, bei $151-152^\circ$ schmelzend, in Aether, Alkohol, Eisessig leicht löslich

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}_2$.

Procente: C 59.18, H 3.86, Cl 19.42.

Gef. » » 59.12, » 4.15, » 18.92.

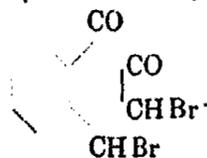
Durch Reduction geht die Säure in



über, wir haben mit Jodwasserstoff und Phosphor erhitzt und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die erhaltene Säure bildete weisse glänzende Blättchen, welche bei 68° schmolzen, sie stimmte in allen Eigenschaften mit der Säure überein, welche der eine von uns aus höher gechlorten *o*-Vinylbenzoesäuren erhalten hat¹⁾.

β -Naphtochinondibromid.

($\alpha\beta$ -Dibrom- $\alpha\beta$ -diketotetrahydronaphtalin)



Diese Verbindung bildet sich ebenso leicht wie die Chlorverbindung, ist aber viel unbeständiger. Wird β -Naphtochinon in Eisessig vertheilt und Brom im Ueberschuss zugefügt, so tritt sofort Lösung ein und nach einiger Zeit scheidet sich das Dibromid in rechtwinkligen, klaren gelben Tafeln ab, welche, wenn sie länger in der Flüssigkeit bleiben, eine vollständige Zersetzung unter Bildung brauner oder schwarzer Substanzen erleiden. Sicherer gelingt die Darstellung, wenn an Stelle von Eisessig Chloroform angewendet wird, nach dem Zusatz von Brom lässt man die klare Lösung verdunsten, wobei eine dicke, bräunlich-gelbe Masse zurückbleibt, welche beim Anrühren mit Eisessig krystallinisch wird, man saugt ab und

¹⁾ Diese Berichte 20. 2057.

wäscht erst mit Eisessig, dann mit Aether aus. Durch Lösen in kaltem Benzol und Zusatz von Benzin kann sie noch weiter gereinigt werden, man erhält kleine gelbe Krystalle, welche bei 65° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2OBr_2$.

Procente: Br 50.29.

Gef. » » 49.45.

Das Dibromid kann nicht aufbewahrt werden, beim Liegen an der Luft oder im Exsiccator tritt sehr bald vollständige Zersetzung unter Bildung schwarzer Producte ein; in Chloroform, Aceton, Benzol ist es leicht, in kaltem Eisessig und in Benzin schwer löslich, die Lösungen zersetzen sich leicht. In Alkohol gelöst, spaltet es glatt Bromwasserstoff ab und geht in Brom- β -naphthochinon über, ebenso beim Erwärmen mit Eisessig.

505. M. Siegfried: Ueber Fleischsäure.

(Eingegangen am 13. October.)

In Fortführung meiner Untersuchungen¹⁾ über die Fleischsäure, deren ausführliche Mittheilung demnächst im Archiv für Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abth. erfolgen wird, bin ich zu folgenden Resultaten gelangt.

Die Fleischsäure, $C_{10}H_{15}N_3O_5$, ist, mit Phosphorsäure gepaart, als Phosphorfleischsäure im Muskel enthalten. Von dieser Phosphorfleischsäure lassen sich in Wasser leicht lösliche Kalk- und Barytsalze darstellen. Dieselben zersetzen sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen unter Abscheidung von Calcium- bzw. Baryumphosphat.

Sie bildet eine in Wasser unlösliche Ferriverbindung, welche zur Darstellung der Fleischsäure aus Fleischextract dient. Durch Zersetzung derselben mit Barythydrat erhält man das Barytsalz der Fleischsäure, aus diesem durch Schwefelsäure die Säure selbst.

In der Eisenverbindung der Phosphorfleischsäure, dem Carniferrin, ist das Eisen (ca. 30 pCt.) in ähnlicher, halbfester Bindung vorhanden, wie in den Eisenverbindungen der natürlichen Nahrungsmittel. Denn das Carniferrin ist in Alkalien löslich; in den verdünnten alkalischen Lösungen erzeugt Schwefelammonium nicht sofort einen Niederschlag oder eine Farbenveränderung, erst allmählich scheidet sich Ferrosulfid ab. Ebenso findet in den mit Essigsäure angesäuerten Lösungen auf Zusatz von Ferrocyankalium erst bei längerem Stehen oder Erhitzen die Bildung von Berlinerblau statt.

¹⁾ Berichte der k. sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften. Math.-phys. Kl. 1893. S. 485—489.

Diese Eigenschaft des Carniferrins, das Eisen in halbfester Bindung zu enthalten, liess vermuthen, dass das Carniferrin ebenso wie die Eisenverbindungen der natürlichen Nahrungsmittel resorbirbar sei. Die hierüber von Herrn Dr. Hall ausgeführten Thierversuche haben diese Vermuthung auf das Glänzendste bestätigt. Das Carniferrin ist völlig unschädlich.

Die Fleischsäure ist eine einbasische Säure, sie bildet mit Basen und Carbonaten Salze, von denen das Zinksalz, $(C_{10}N_3O_5H_{14})_2Zn$, das Kupfersalz, $(C_{10}N_3O_5H_{14})_2Cu$, das Barytsalz, $(C_{10}H_{14}N_3O_5)_2Ba + 2H_2O$, das Silbersalz, $C_{10}N_3O_5H_{13}Ag_2 + 2H_2O$, analysenrein dargestellt wurden. Säure und Salze krystallisiren beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen bezw. wässrigen Lösungen in Individuen mit undeutlich ausgebildeten Krystallflächen. Besonders ist das schwerlösliche Silbersalz, in welchem das zweite Silberatom jedenfalls an Stelle eines Imidwasserstoffatoms der Säure steht, charakteristisch.

Die Fleischsäure addirt 1 Mol. Salzsäure. Dieses Additionsproduct giebt mit Silbernitrat kein Chlorsilber; dasselbe entsteht erst beim Erhitzen, namentlich bei Gegenwart freier Salpetersäure. Diese Eigenschaft der Fleischsäure spricht für das Vorhandensein einer doppelten Kohlenstoffbindung.

Die Fleischsäure stimmt in Zusammensetzung und Reactionen mit dem Antipepton überein.

Indem ich auf die Ausführungen in meiner ausführlichen Mittheilung verweise, will ich nur erwähnen, dass es mir auch gelang, Fleischsäure unter den Producten der tryptischen Verdauung nachzuweisen.

Die Endproducte der pankreatischen Verdauung sind also durchweg übersehbare einfache Körper.

Die Erkennung des Antipeptons als eine einbasische Säure von der Formel $C_{10}N_3O_5H_{15}$ lässt die Hoffnung entstehen, dass wir von diesem aufsteigend auch zu einer Formel für diejenigen Producte der peptischen und tryptischen Verdauung, welche in Zusammensetzung und Reactionen dem Eiweiss noch ähnlicher sind, als das Antipepton, gelangen werden. Der Schritt von diesem zum Eiweiss ist dann nicht mehr gross. Wir werden ermuthigt, zur Erforschung der Constitution des Eiweiss die Producte des allmählichen Abbaus durch die Enzyme zu studiren.

Leipzig, Chemisches Laboratorium des physiologischen Institutes.
October 1894.

506. Lothar Meyer: Ueber Acetylen, eine Warnung.

(Eingegangen am 13. October.)

Bekanntlich kann man Knallgas und andere explosive Mischungen von brennbaren Gasen mit gerade zureichendem oder wenig überschüssigem Sauerstoff, Chlor u. s. w. ohne Gefahr in offenen geraden Glas-cylindern verpuffen, wenn nur das Gefäss keinen verengten Hals hat, gegen welchen der Stoss der Explosion drücken würde. Ich habe dies Experiment sehr häufig mit Wasserstoff, Kohlenoxyd, Grubengas, Aethylen, Aethan und anderen Gasen in etwa 4 cm weiten geraden Glas-cylindern ausgeführt, ohne dass mir je ein Unfall zugestossen wäre. Als ich aber im letzten Sommer Acetylen mit seinem etwa $2\frac{1}{2}$ bis 3fachen Volumen Sauerstoff in einem eben solchen Cylinder an offener Flamme entzündete, wurde das Gefäss in meiner Hand in unzählige Stücke zerschmettert, namentlich auch der über 2 cm dicke Fuss des Cylinders in wenigstens 6 bis 8 Stücke zerrissen. Obwohl ich, im Vertrauen auf die Sicherheit von Versuchen dieser Art, kein schützendes Tuch um den Cylinder gewickelt hatte, sondern denselben unmittelbar in der blossen Hand hielt, wurde diese doch nicht im geringsten verletzt. Der Stoss gegen die Hand war gar nicht besonders stark; auch wurde der Cylinder nicht in schmale seiner Längsaxe parallele Splitter, sondern in ganz unregelmässige Stücke zerrissen. Der Druck auf seine Wandungen kann also nicht sehr gross gewesen sein; um so grösser aber war offenbar der Rückstoss der explodirenden Gasmasse gegen den Boden und Fuss des Cylinders, da er diesen, trotz seiner Dicke, in viele Stücke zerriss. Der Knall war ein sehr heftiger, so dass einer der Zuhörer, der ziemlich weit vom Experimentirtisch entfernt sass, nachher erzählte, er habe mich nach diesem Knalle nur weiter sprechen sehen, aber nicht hören können, weil ihn der Knall für kurze Zeit taub gemacht habe.

Dass Acetylen sehr heftig verpufft und leicht die Endiometer zerschmettert, ist längst bekannt¹⁾. Auch haben Seubert und ich²⁾ gefunden, dass es mit Sauerstoff gemischt bei einem erheblich geringeren Drucke entzündlich ist als alle anderen brennbaren Gase. Acetylenknallgas verpufft schon bei einem Druck von 32 mm Quecksilber, während Wasserstoffknallgas mindestens 100 mm verlangt und Kohlenoxyd mehr als 200 mm. Aber in diesem Verhalten liegt noch keine Erklärung des grossen bei der Explosion in einem offenen Cylinder entstehenden Druckes.

Man könnte nun zunächst vermuthen, dass die Entzündung sich in dem so leicht entzündlichen Acetylen schneller verbreite als z. B.

¹⁾ Vgl. E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 10, 323.

²⁾ Ann. d. Chem. 1884, 226, 95.

in dem weniger heftig explodirenden Aethylen. Indessen haben Berthelot und Dixon¹⁾ übereinstimmend gefunden, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Explosion sich im Acetylenknallgase fortpflanzt, nicht erheblich grösser ist als die in Knallgas aus Grubengas oder Aethylen und Sauerstoff und viel kleiner als im Wasserstoffknallgase. Es kann also die Raschheit der Entzündung nicht die Ursache der äusserst heftigen Explosion sein.

Die Verbrennungswärme des Acetylens ist kleiner als die z. B. des Aethylens; denn nach J. Thomsen²⁾ giebt ein Moleculargewicht

Acetylen . . .	310 050 cal.
Aethylen . . .	333 350 »

Berechnet man aber mit den für niedere Temperaturen gefundenen Werthen der spec. Wärme bei constantem Druck, für Wasserdampf 0.4805 und für Kohlensäure 0,2169³⁾, die theoretischen Werthe der Verbrennungstemperaturen, so erhält man für

Acetylen . . .	11 180° C.
Aethylen . . .	9 160° C.,

also für Acetylen eine nicht unbedeutend höhere Temperatur. Bekanntlich aber werden diese hohen Wärmegrade, der vorher eintretenden Dissociation wegen, gar nicht erreicht. Vielleicht liegt aber der Unterschied bei der Verbrennung beider Gase darin, dass auf zwei Volumen Kohlensäure Aethylen zwei, das Acetylen aber nur ein Volum Wasserdampf liefert. Macht man die wohl nicht unzulässige Annahme, dass die Kohlensäure erst bei höherer Temperatur dissociirt werde als der Wasserdampf, so würde folgen, dass die Verbrennung des Acetylens erst bei einer höheren Temperatur zum Stillstand käme als die des Aethylens. Indessen ist es doch sehr fraglich, ob hierin wirklich der Grund der ungleich heftigeren Explosion des Acetylens gesucht werden darf.

Zweck dieser Zeilen ist hauptsächlich, Experimentatoren vor dieser etwas gefährlichen Verpuffung zu warnen.

Tübingen, im September 1894.

¹⁾ Vgl. Dixon, On the Rate of Explosion in Gases, Lond. Phil. Trans. 1893, Vol. 184, p. 110.

²⁾ Thermochemische Untersuchungen, Bd. 4, S. 222.

³⁾ Alex. Naumann, Ann. d. Chem. 1867, 142, 276.

507. Lothar Meyer: Ueber die Darstellung der Paraffine.

(Eingegangen am 13. October.)

Im vorigen Jahre¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass secundäres Hexyljodid aus Mannit beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid nicht das erwartete normale Hexan, sondern Butan lieferte. Die damals in Aussicht gestellte weitere Untersuchung dieser eigenthümlichen Spaltung hat Hr. Fritz Kluge²⁾ im hiesigen Laboratorium ausgeführt. Es hat sich ergeben, dass nicht, wie anfangs vermuthet wurde, die Stellung des Jods den Ort der Spaltung bestimmt, sondern diese wesentlich von dem angewandten Wärmegrad abhängt. Je höher die Temperatur, desto weiter geht die Spaltung.³⁾

Sowohl primäre wie secundäre und tertiäre Jodide geben mit Aluminiumchlorid im geschlossenen Rohre nur Paraffine, während in offenen Gefässen bekanntlich nur Olefine entstehen.

Die Temperatur, bei welcher die Abspaltung des Jodwasserstoffs und dessen reducirende Wirkung beginnt, ist je nach der Natur des Alkoholradicals sehr verschieden. Während tertiäres Butyljodid schon bei Mitteltemperatur zu Butan reducirt wird, verlangen andere Jodide eine Erhitzung auf 80—130° C.

Nachstehende Tafel giebt eine Uebersicht der angestellten Versuche.

Angewandt	Temp.	Produkt
N-Propyljodid	130°	Propan
Isopropyljodid	145°	»
N-Butyljodid	140°	Butan
Sec. Butyljodid	80°	»
»	160°	Propan
»	225°	»
Tert. Butyljodid	30°	Butan
»	140°	Propan mit wenig Butan
»	150°	Propan
Isoamyljodid	140°	Butan
Sec. N-Hexyljodid	80°	Hexan
»	90°	Hexan mit wenig Butan
»	128°	Butan mit wenig Propan
»	225°	Propan
Sec. Octyljodid	125°	Butan

Aus denselben geht hervor, dass man nach der auf die Köhnelein'sche Beobachtung⁴⁾ gegründeten Methode aus einem und demselben

¹⁾ Diese Berichte 26, 2070.

²⁾ Inaug.-Diss. Tübingen 1894; Ann. d. Chem. 282, 1894.

³⁾ Vergl. Gustavson, diese Berichte 14b, 2619.

⁴⁾ Inaug.-Diss. Tübingen 1883; diese Berichte 16a, 560.

Jodide, je nach der Temperatur, verschiedene Paraffine erhalten kann. Bei Einhaltung der richtigen Temperatur sind aber diese in sehr reinem Zustande zu gewinnen, so dass die Methode als bequem und ausgiebig empfohlen werden darf. Bemerkenswerth ist, dass das Propan jeder weiteren Spaltung selbst bei 225° C. widersteht.

508. Lothar Meyer: Die niederen Paraffine:
Aethan und Propan.

(Eingegangen am 13. October.)

Von den niederen Paraffinen ist bisher besonders das Grubengas auf seine physikalischen Eigenschaften im flüssigen und festen Zustande untersucht worden. Von den Butanen und einigen der folgenden Glieder sind wenigstens die Siedepunkte und z. Th. die Dichtigkeiten bestimmt. Vom flüssigen Aethan und Propan war fast nichts bekannt.

Diese Lücke unserer Kenntnisse auszufüllen hat auf meine Veranlassung Hr. Ad. Hainlen¹⁾ unternommen, indem er Siedepunkt, Dampfspannung, kritische Temperatur, kritischen Druck und Dichte im flüssigen Zustande für Aethan und Propan bestimmte. Ueber einige seiner Versuche habe ich schon vorläufig berichtet²⁾; doch haben sich die Zahlen durch noch angebrachte kleine Verbesserungen seither ein wenig geändert. Die endgültigen Ergebnisse sind in nachstehenden Tafeln enthalten.

Dichte im tropfbaren Zustande.

Temperatur ° C.	0°	+ 6.2°	10.5°	11.5°	15.9°
Dichte des Aethans . . .	0.466	—	0.396	—	—
» » Propans . . .	0.536	0.524	—	0.520	0.515

Die Dichte des flüssigen Methans ist nach Olzowski 0.415 bei — 164° und die des flüssigen Butans nach Ronalds 0.600 bei 0°.

¹⁾ Inaug.-Dissert., Tübingen 1894, Ann. d. Chem. 282, 1894.

²⁾ Diese Berichte 26, 2, 2070.

Dampfspannung.

Temperatur °C.	Druck in Atmosphären	
	Aethan	Propan
- 89.5	0.95	—
- 37	—	1.0
- 33	—	1.8
- 31	11.0	—
- 20	14.5	—
- 19	—	2.7
- 15	—	3.1
- 11	18.3	3.6
- 5	—	4.1
- 2	—	4.8
0	23.3	—
+ 1	—	5.1
+ 5.5	—	5.9
+ 12.5	—	7.1
+ 15	32.3	—
+ 22	—	9.0
+ 34.5	50.0	—
+ 53	—	17.0
+ 85	—	35.0
+102	—	48.5

Der Siedepunkt des Aethans ist -89.5°C . bei 0.735 m Druck, der des Propans -37°C . bei 0.760 m. Diese Zahlen liessen sich ungefähr voraussehen. Da der Siedepunkt des Methans nach Olszewski -164° , nach Wroblewski -160° , der des normalen Butans $+1^{\circ}$ nach Butlerow und der des normalen Pentans $+37^{\circ}$ nach Lachowicz ist, so ergab eine einfache, am Besten graphische, Interpolation, dass die Siedepunkte von Aethan und Propan in der Nähe von -90° und -40° liegen würden. Diese Voraussicht wurde durch die Beobachtung bestätigt.

Kritische Daten.

	Aethan	Propan
Der Meniscus wird undeutlich bei	$+32^{\circ}$	$+101^{\circ}$
Gas und Flüssigkeit zeigen noch verschiedene Dichte bei	38°	109°
„ „ „ sind gleich dicht bei	40°	110°
Die Nobelbildung beim Abkühlen tritt ein bei	34.5°	102°
Bei dieser Temperatur beträgt der Druck	50 Atm.	48.5 Atm.

Für Methan wurde gefunden von:

	Kritische Temperatur	Kritischer Druck
Olszewski	-82°	55 Atm.
Dewar	-96°	50 >

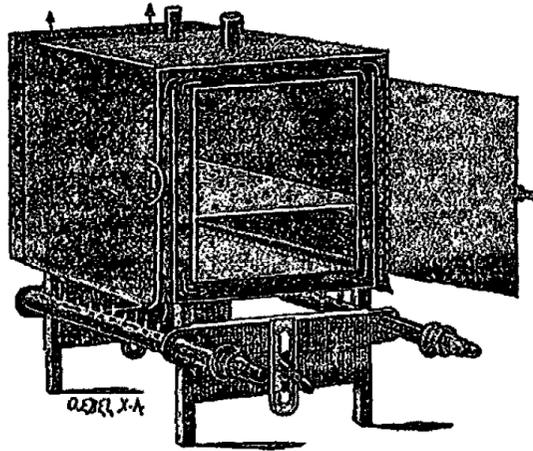
Der Abstand des Methans vom Aethan ist in allen Eigenschaften grösser als der vom Aethan zum Propan.

Ueber die Eigenschaften der Butane, deren Untersuchung in Angriff genommen ist, hoffe ich bald auch nähere Mittheilung machen zu können.

509. Lothar Meyer: Ein Trockenschränkchen aus Aluminium.

(Eingegangen am 13. October.)

Die ausgezeichnete Wärmeleitung und die Luftbeständigkeit des Aluminiums haben mich veranlasst, die früher beschriebenen Luftbäder¹⁾ statt aus Kupfer oder Eisen, aus Aluminiumblech machen zu lassen, soweit nicht feuerfester Thon zu ihrer Herstellung dient. Das Aluminium hat sich dabei ausserordentlich gut bewährt. Namentlich zeichnet es sich vor dem Kupfer dadurch aus, dass die stets vorhandene oberflächliche Oxydschicht sehr dünn bleibt und nie abblättert.



Da die nur von oben zugänglichen früher beschriebenen Trockenkästen für manche Zwecke unbequem sind, so habe ich auch ein würfelförmiges Trockenschränkchen mit seitlicher Thür herstellen lassen, dessen Einrichtung aus nebenstehender Zeichnung ersichtlich ist. Die Heizung geschieht, wie bei den anderen Luftbädern, durch seitlich angebrachte verstellbare Messingröhren, aus deren Löchern kleine blaue Flämmchen brennen. Die Verbrennungsgase durchziehen in der früher angegebenen Weise die dreifachen, aus Aluminiumblech gefertigten Wände so wie den Boden, die Decke und auch die ebenfalls aus drei Blechlagen gefertigte Thür (die in der Zeichnung nicht

¹⁾ Diese Berichte 1883, 16, 1087; 1889, 22, 879.

ganz richtig wiedergegeben ist), um endlich an der der Thür gegenüberliegenden Seite auszutreten.

Die Temperatur im Inneren des Kastens ist ausserordentlich gleichmässig, wozu auch die gute Wärmeleitung des Aluminiums das Ihrige beiträgt. Mit zwei Paar Brennröhren, deren eines je 6, das andere je 22 Flämmchen giebt, kann man Temperaturen zwischen etwa 70° und 330° C. erzeugen und beliebig lange constant erhalten. Die Röhrenpaare lassen sich leicht gegen einander auswechseln. Das mit je 6 Löchern giebt in seiner tiefsten Stellung etwa 70—80°, in der höchsten ungefähr 170°; das mit 22 Löchern in der tiefsten Stelle und mit verkleinerten Flammen 160°, in der höchsten 300—330°. Natürlich muss der Gasdruck durch einen Regulator constant erhalten werden.

Der Apparat ist vom Mechaniker Edmund Bühler hier zu beziehen.

Tübingen, 11. October 1894.

510. Lothar Meyer und Karl Seubert: Ueber das Verhältniss der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs.

(Eingegangen am 13. October.)

Vor etwa einem halben Jahre hat Hr. Julius Thomsen Versuche mitgetheilt¹⁾, durch welche er das Verhältniss der Aequivalentgewichte von Ammoniak und Chlorwasserstoff bestimmte. Er fand für dasselbe im Mittel den Werth:

$$\text{NH}_3 : \text{HCl} = r = 0.467433,$$

d. i. eine um etwa 0.056 pCt. kleinere Zahl, als die sich aus den Atomgewichtsbestimmungen von St a s ableitende. Denn es ist nach diesen:

$$\text{NH}_3 : \text{HCl} = 17.01 : 36.37 = 0.467693^2).$$

Bei der sehr guten Uebereinstimmung der verschiedenen von Thomsen ausgeführten Versuche darf aus ihnen, vorausgesetzt dass sie keinen constanten, allen gemeinsamen Fehler enthalten, wohl gefolgert werden, dass bisher entweder das Aequivalentgewicht des Ammoniaks ein wenig zu gross, oder das der Salzsäure zu klein angenommen wurde, während freilich die Ergebnisse der vorliegenden Atomgewichtsbestimmungen eher das Umgekehrte

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 13, 398.

²⁾ wenn H = 1 und O = 15.96; für H = 1 und O = 16 erhält man 0.467479.

vermuthen liessen. So hat z. B. Stas durch Vergleichung von Chlorammonium und Silber die Verhältnisszahl

$$\text{NH}_4 : \text{HCl} = 17.03 : 36.37 = 0.4682$$

gefunden, die um 0.2 pCt. grösser ist, als die aus Thomsen's Versuchen abgeleitete.

Es hat nun aber Hr. Thomsen aus seinen Versuchen eine weitergehende Folgerung gezogen, indem er sie zur Berechnung des Verhältnisses der Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff verwertete und zu dem Schlusse gelangte, dass

$$\text{H} : \text{O} = 0.99946 : 16,$$

also innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Fehler gleich 1 : 16 sei.

Es muss dieses Ergebniss gerade gegenwärtig überraschen, wo zahlreiche neuere Bestimmungen fast durchweg für dieses Verhältniss Werthe ergeben haben, die zwischen 15.88 und 15.96 liegen und daher deutlich gegen die vielfach verfochtene Ansicht sprechen, dass die der Prout'schen Regel genügende Zahl 16.00 das wirkliche Verhältniss der beiden Atomgewichte genau wiedergebe.

Eine nähere Prüfung lässt nun principielle Bedenken gegen die von Hrn. Thomsen aus seinen Berechnungen gezogenen Folgerungen aufsteigen.

Um das Atomgewichtsverhältniss O : H bis auf eine Einheit der zweiten Decimale (d. i. der vierten Ziffer) festzustellen, wie dies wünschenswerth erscheint, sind Beobachtungen erforderlich, deren Fehler sich nicht bis in diese Stelle erstrecken, also kleiner sind als

$$0.01 : 15.96 = 0.06 : 100;$$

mit anderen Worten: der mögliche Fehler darf ein halbes Tausendstel des zu bestimmenden Werthes nicht überschreiten. Dieser Forderung genügen aber die Thomsen'schen Bestimmungen nicht, und zwar aus Gründen rechnerischer Art.

Die von ihm gewählte Methode ist eine indirecte und leidet wie alle solche an dem Uebelstande, dass alle experimentellen Fehler im Resultate mit verstärktem Gewichte erscheinen. Im vorliegenden Falle liegt nun die Unsicherheit, das ermittelte Verhältniss r als fehlerfrei angenommen, in den bei der Ausrechnung benutzten Zahlenwerthen der Atomgewichte von Chlor und Stickstoff, wie dies Hr. Thomsen (a. a. O. S. 404—406) ja selbst erörtert. Aber er scheint uns den möglichen Einfluss dieser Fehlerquelle, angesichts der grossen principiellen Bedeutung der zu entscheidenden Frage, doch zu gering anzuschlagen.

Hr. Thomsen berechnet das Atomgewicht des Wasserstoffes aus der Gleichung:

$$\text{H} = \frac{r \text{Cl} - \text{N}}{3 - r}$$

indem er in dieselbe den von ihm ermittelten Werth von r und die auf $O = 16.00$ bezogenen Atomgewichte des Chlors und des Stickstoffs einsetzt. Er erhält so, unter Annahme der Atomgewichte $Cl = 35.457$ und $N = 14.041$, für H eine Zahl, welche der Einheit sehr nahe kommt:

$$H = \frac{0.467433 \cdot 35.457 - 14.041}{3 - 0.467433} = \frac{16.575 - 14.041}{2.532567} = \frac{2.534}{2.532567} = 1.0005.$$

Es sind aber die Zahlenwerthe der Atomgewichte Cl und N schon in der vierten Ziffer (der zweiten Decimale) unsicher, folglich ist auch im Zähler des Bruches, d. i. in der Differenz $rCl - N$, die zweite Decimale, also schon die dritte Ziffer unsicher. Ein Fehler von einer Einheit in dieser Ziffer macht aber hier, bei der Kleinheit der Differenz schon ein halbes Procent des Werthes aus, während zur bejahenden Entscheidung der Streitfrage, ob das Atomgewichtsverhältniss von Sauerstoff und Wasserstoff eine ganze Zahl sei, mindestens eine bis auf ein halbes Tausendstel reichende Genauigkeit verlangt werden muss.

Zur Verdeutlichung des Gesagten diene nachstehendes Beispiel, in welchem, was innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen geschehen kann, die benutzten Atomgewichtszahlen um nur je eine halbe Einheit der unsicheren zweiten Decimale, also um 0.005 , grösser oder kleiner angenommen sind.

Man erhält dann, wenn $Cl = 35.457 \pm 0.005$ und $N = 14.041 \pm 0.005$:

$$H = \frac{r \cdot 35.452 - 14.046}{2.532567} = \frac{16.5718 - 14.046}{2.532567} = \frac{2.5258}{2.532567} = 0.9972$$

oder

$$H = \frac{r \cdot 35.462 - 14.036}{2.532567} = \frac{16.5761 - 14.036}{2.532567} = \frac{2.5401}{2.532567} = 1.0029.$$

Für $H = 1$ giebt erstere Annahme $O = 16.044$ und die zweite $O = 15.954$.

Diese Zahlen weichen von einander um 0.6 pCt. ihres Werthes ab, womit wohl erwiesen ist, dass aus den besprochenen, an sich sehr dankenswerthen Versuchen das Verhältniss der Atomgewichte $O : H$ nicht mit dem Grade der Sicherheit abgeleitet werden kann, dass ihnen gleiches Gewicht wie den unmittelbaren Bestimmungen dieses Werthes zukäme.

Die Schwierigkeiten einer sicheren experimentellen Entscheidung dieser Frage sind freilich sehr gross, da zur Erzielung einer die vierte Ziffer einschliessenden Genauigkeit $10-20$ g oder $110-220$ L Wasserstoff gewogen werden müssten. Stas trug sich, wie er dem Einen von uns einmal mittheilte, mit dem Plane, ein ganzes Liter Wasser elektrolytisch zu zersetzen und den Wasserstoff an einer sehr grossen Platinkathode abzuscheiden. Er ist zur Ausführung dieser

Riesenarbeit nicht mehr gekommen; vielleicht ermöglichen die heute in grossen Städten so leicht zu habenden mächtigen elektrischen Kräfte anderen Forschern die Ausführung derselben. Auch die von Keiser benutzte Palladiummethode kann bei einer Ausführung in grossem Massstabe, wie sie ihr Urheber jetzt plant, die von uns nicht am wenigsten ersuchte Entscheidung dieser theoretisch so wichtigen und interessanten Streitfrage bringen.

Wir dürfen die Hoffnung hegen, dass der von uns stets mit Entschiedenheit vertretene Standpunkt, dass die einzige logisch zulässige Einheit der Atomgewichte das des Wasserstoffs sein muss, auch bei unseren Fachgenossen sich mehr und mehr wieder Bahn bricht ¹⁾.

511. Otto Fischer: Zur Kenntniss der Orthodiamine. III.

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

(Eingegangen am 15. October.)

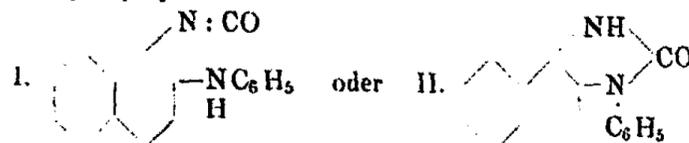
Die hier mitgetheilten Versuche bilden einige Ergänzungen zu den früheren Abhandlungen ²⁾.

10. Ueber β -Phenyl-*o*-naphtylendiamin

(bearbeitet von A. Stoye).

Bei Fortsetzung der von Fr. Schuckmann (diese Berichte 25, 2828) sowie von E. Franck (diese Berichte 26, 188) angestellten Untersuchung wurden noch einige Beobachtungen gemacht, welche die aus Aldehyden, Säuren, Phosgen u. s. w. entstehenden ringförmigen Körper dieses Diamins betreffen.

β -Phenylnaphtylenharnstoff. 2 Mol. Diamin wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Phosgen in Benzollösung versetzt. Es scheidet sich alsbald ein Krystallbrei ab, welcher neben dem salzsauren Diamin den Harnstoff enthält. Letzterer wurde durch Aether vom salzsauren Salz getrennt und aus Alkohol krystallisirt. Der β -Phenylnaphtylenharnstoff



¹⁾ So hat neuerdings zu unserer Genugthuung Fr. W. Clarke (Amer. Chem. Journ. 16, 3) die Zahl 16.0 für O als eine vorläufige, willkürliche bezeichnet, von der man in nicht zu ferner Zeit wohl auf die philosophisch begründete $H = 1$ übergehen könne.

²⁾ Diese Berichte 26, 187, 338; 23, 3798.

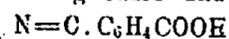
bildet lange, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 238°. Derselbe ist ziemlich schwer löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Letztere Lösung fluorescirt bläulich. Die Beständigkeit des Körpers gegen Säuren und Alkalien spricht für die zweite der angegebenen Formeln.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O$.

Procente: C 78.4, H 4.6, N 10.7.

Gef. » » 78.1, » 4.6, » 10.8.

N-Phenylnaphtimidazol- β -phenyl-*o*-carbonsäure. Diese Substanz wird erhalten, indem gleiche Moleküle Diamin und Phtalsäureanhydrid etwa 1 Stunde auf 150° erhitzt werden. Die zerleinerte Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht und der zurückbleibende röthliche Krystallbrei aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, wobei farblose Prismen erhalten wurden vom Schmelzpunkte 260°. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, Aether, Ligroin. Er ist gleichzeitig Säure und Base.



Analyse: Ber. für $C_{24}H_{16}N_2O_2 =$  $-NC_6H_5$

Procente: C 79.1, H 4.4, N 7.7.

Gef. » » 78.8, » 4.7, » 7.75.

Das Kalksalz ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sternförmigen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{45}H_{29}N_4O_4Ca$.

Procente: Ca 5.17.

Gef. » » 4.82.

Das Hydrochlorat wurde aus alkoholisch-ätherischer Lösung mit alkoholischer Salzsäure in Form glänzender Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{16}N_2O_2HCl$.

Procente: Cl 8.86.

Gef. » » 8.6.

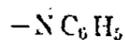
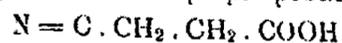
Das Pikrat bildet hellgelbe Prismen aus Alkohol. Es ist in Wasser fast unlöslich und verpufft bei 260°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{16}N_2O_2 + C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 11.80.

Gef. » » 11.95.

N-Phenylnaphtimidazol- β -propionsäure,



3 Th. Diamin u. 4 Th. Bernsteinsäureanhydrid wurden eine halbe Stunde auf 140° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht

und dann in Alkohol gelöst. Die dunkelroth gefärbte Lösung wurde längere Zeit mit Thierkohle behandelt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol resultirten schwach röthlich gefärbte, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 180—181°, welche sich schwer in Aether lösen. Die Benzollösung fluorescirt prachtvoll blau. Gleichzeitig Säure und Base.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 75.9, H 5.0, N 8.8.

Gef. » » 75.6, » 5.3, » 8.88.

Das Hydrochlorat scheidet sich beim Lösen der Base in heisser concentrirter Salzsäure in langen Prismen ab. Es dissociirt mit Wasser. Aus Alkohol-Aether umkrystallisirt, bildet es weisse Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$.

Procente: Cl 10.0.

Gef. » » 9.6 (Substanz bei 100° getrocknet).

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet lange, gelbe Nadeln.

Das Silbersalz bildet einen weissen, am Licht beständigen, pulverigen Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2 \cdot Ag$.

Procente: Ag 25.50.

Gef. » » 25.34.

Condensationsproducte des α -Aethyl- β -phenylnaphtylen-diamins. Dasselbe ist schon von E. Franck (diese Berichte 25, 189) beschrieben und dessen Nitrosamin und Acetylverbindung analysirt worden¹⁾. Durch mehrstündiges Kochen desselben mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung werden kurze, weisse Prismen von sehr hohem Schmelzpunkte (über 300°) erhalten, welche ungemein schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln sind.

Dieser Sulfoharnstoff, $\begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ > \text{CS} \\ - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, ist in kalter, ver-

dünnter Natronlauge unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{16}N_2S$.

Procente: C 75.0, H 5.26, N 9.23, S 10.52.

Gef. » » 74.7, » 5.40, » 9.60, » 10.31.

Condensation mit Ameisensäure. Schon E. Franck (loc. cit.) hatte constatirt, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf

¹⁾ Anmerkung. Bei der Darstellung des Aethylphenylnaphtylen-diamins aus Bromäthyl und Phenylnaphtylen-diamin bildet sich als Nebenproduct ein rother Farbstoff, der sich in concentrirter Schwefelsäure blau löst und dessen Bromwasserstoffsalt prächtige bronceglänzende Blättchen bildet. Derselbe scheint ein Oxydationsproduct des Phenylnaphtylen-diamins zu sein.

Aethylphenylnaphtylendiamin ein äusserst beständiges Product entsteht,

für welches die Formel
$$\begin{array}{c} \text{NC}_2\text{H}_5 \\ >\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \\ -\text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 angenommen

wurde. Aehnlich verhält sich nun auch Ameisensäure. Das Diamin wurde mit überschüssiger, wasserfreier Ameisensäure bei Gegenwart von Chlorzink am Rückflusskühler etwa 4 Stunden gekocht, dann wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein öliges Product abschied, das rasch fest ward. Letzteres wurde in heissem Wasser aufgenommen, woraus schöne breite Nadeln eines Chlorzinkdoppelsalzes sich abschieden. Dieselben löste man in Wasser und fällte die Formylbase mit verdünnter Natronlauge. Die ausgeschiedene Masse wurde aus Alkohol in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 161° erhalten. Diese Verbindung ist gegen kochende Säuren und Alkalien sehr beständig, so dass kaum eine normale Formylverbindung vorliegt. Wir halten die Verbindung für ein Naphtimidazolderivat von der Consti-

tution
$$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ >\text{CH}(\text{OH}) \\ -\text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$$
, dessen Bildung ja leicht verständ-

lich ist.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 78.6, H 6.2, N 9.56.

Gef. » » 78.34, » 6.4, » 9.84.

Das Platindoppelsalz dieser stark basischen Verbindung erhielt man in feinen, braungelben Nadeln durch Zusammenbringen der heissen salzsauren Lösung mit Platinchlorid. Dasselbe ist sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OHCl})_2\text{PtCl}_4$.

Procente: Pt 19.9.

Gef. » » 20.28.

Interessant ist, dass sich diese Formylverbindung auch bei der Einwirkung von Chloral auf α -Aethyl- β -phenylnaphtylendiamin bildet, wenn man beide Substanzen gelinde erwärmt. Aus Alkohol krystallisirte die Verbindung in derselben Weise, wie die aus Ameisensäure dargestellte, sie war chlorfrei und schmolz bei 161° . Endlich wurde dieselbe Verbindung, was noch auffallender ist, auch bei der Einwirkung von technischem Formaldehyd auf α -Aethyl- β -phenylnaphtylendiamin in Holzgeistlösung durch gelindes Erwärmen erhalten. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine gelbe Farbe an und scheidet ein braunes Oel ab. Letzteres geht nach Zusatz von Holzgeist leicht in Lösung. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbliche Prismen ab, welche nach öfterem Umkrystallisiren weiss erhalten wurden und bei 161° schmolzen.

Ein Vergleich dieses Productes mit dem oben erwähnten Condensationsproducte der Base mit Ameisensäure oder Chloral ergab Identität. Die Präparate der verschiedenen Darstellung waren fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin. Diese Lösungen fluoresciren dem Petroleum ähnlich. Charakteristisch ist die bläuliche Färbung, welche eintritt, wenn man die Substanz mit roher concentrirter Schwefelsäure schüttelt. Die Färbung ist ephemer. Die Salze dissociiren leicht durch Wasser.

Analyse der Base aus Formaldehyd: Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O$.

Procente: C 78.6, H 6.2, N 9.56.

Gef. » » 78.4, » 6.4, » 9.84

Die Bildung dieses Körpers aus Formaldehyd ist nur so zu erklären, dass neben der geschilderten Reaction ein noch aufzuklärender Oxydationsprocess sich abspielt, wofür die verhältnissmässig grosse Harzbildung spricht.

Bemerkt sei noch, dass der angewandte Formaldehyd nur schwach sauer reagirte und davon nur ein kleiner Ueberschuss verwendet wurde. Es dürfte das Condensationsproduct daher schwerlich der Anwesenheit von Ameisensäure im Formaldehyd seinen Ursprung verdanken, besonders da die analoge α -Aethyl-*p*-tolylnaphtyldiaminbase, wie gleich gezeigt wird, mit demselben Formaldehyd normal reagirte.

11. Ueber *p*-Tolylnaphtyldiamin

(bearbeitet von Hermann Fritzweiler).

Einige Abkömmlinge dieses aus *p*-Tolyl- β -naphtylamin erhaltenen Diamins hat schon E. Kübel (diese Berichte 25, 2831) dargestellt. Bemerkt sei noch, dass diese Base am besten aus Ligroin umkrystallisirt wird, wobei schneeweisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln gewonnen werden, welche bei 146–147° schmelzen.

NH_2

Analyse: Ber. für  $-NH = C_{17}H_{16}N_2$.

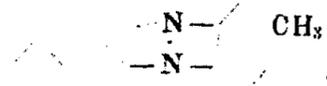
C_7H_7

Procente: C 82.26, H 6.45.

Gef. » » 82.5, » 6.49.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Eisessig in Nadeln. Oxydation mit Bleioxyd: 1 Th. Diamin wurde mit 8 Th. Bleioxyd innig gemischt und aus einer Retorte destillirt. Es entweicht zunächst Wasser, dann treten gelbe Dämpfe auf und schliesslich destillirt eine dunkelgelbe Masse, die in der Vorlage theilweise erstarrt. Die gelbe Verbindung wurde aus Alkohol umkrystallisirt, woraus citronengelbe, breite Nadeln vom Schmelzpunkt 169° gewonnen wurden. Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser in gelben Flocken aus. Nach der

Analyse ist die Substanz ein Tolunaphtazin und zwar von der Con-

stitution  Dasselbe ist identisch mit dem

von O. N. Witt (diese Berichte 20, 578) auf anderem Wege erhaltenen Product. Der Vorgang der Bildung dieses Azins entspricht vollkommen den früher mitgetheilten Synthesen des Phenazins aus *o*-Amidodiphenylamin und des Naphtphenazins aus β -Phenylnaphtylendiamin.

Einwirkung von Formaldehyd. Das Diamin wurde in der eben genügenden Menge siedenden Alkohols gelöst und während des Kochens wurde Formaldehyd in geringem Ueberschuss zugegeben. Alsbald scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol in weissen Prismen erhalten, welche bei ca. 200° schmolzen und in Alkohol schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_2$.

Procente: C 85.07, H 6.15.

Gef. » » 82.93, » 6.39.

Es scheint demnach das einfache *N-p*-Tolylnaphtimidazol vorzuliegen.

Sym. Aethyl-*p*-tolyl-*o*-naphtylendiamin,

NHC_2H_5

NHC_7H_7 .

25 g Tolylnaphtylendiamin wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 18 g Bromäthyl ca. 20 Stunden am Rückflusskühler bei 15 cm Ueberdruck erhitzt. Die Lösung färbt sich dunkelroth. Beim Erkalten schieden sich sofort 20 g bromwasserstoffsäures Salz der neuen Base ab. Das Salz wurde mit Natronlauge zerlegt und die Base ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Thierkohle geschüttelt, sie hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die Base als eine schwach gelblich gefärbte krystallinische Masse. Nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, wurden farblose, glänzende, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 68° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{20}N_2$.

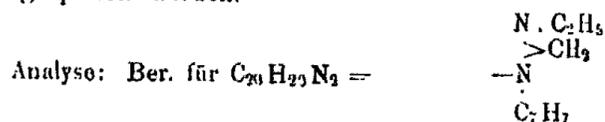
Procente: C 82.6, H 7.24, N 10.15.

Gef. » » 83.37, » 7.35, » 10.38.

Die Base giebt ein bei 138° schmelzendes, in gelben Tafeln krystallisirendes Mononitrosamin. Sie ist also secundär.

α *N*-Aethyl- β *N-p*-tolyldihydronaphtimidazol. Dieses Product erhielt man durch Eingiessen von Formaldehyd in die siedende alkoholische Lösung der Base als farbloses Oel, welches nach dem

Erkalten bald krystallinisch erstarrte. Aus gleichen Theilen Alkohol und Benzol umkrystallisirt wurden weisse Prismen vom Schmelzpunkt 175–178° erhalten. Dieselben sind schwer löslich in Aether, sowie in Ligroin, leichter in Chloroform, Alkohol, Benzol. Die Lösungen zeigen schwach blaue Fluorescenz. Die Substanz ist sehr beständig, sie konnte z. B. mit verdünnter Schwefelsäure bei 150° unter Druck nicht gespalten werden.



Procente: C 83.33, H 6.94.
Gef. » » 83.02, » 6.92.

α -Benzyl- β -tolyl-naphtylendiamin. 15 g p -Tolyl- o -naphtylendiamin wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, dann mit der berechneten molecularen Menge Benzylchlorid versetzt und 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wird bald dunkelroth. Schon in der Hitze scheidet sich nun das salzsaure Salz der neuen Base in Blättchen ab. Dasselbe wurde aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt und so in weissen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 204° gewonnen. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Die Ausbeute betrug 12 g.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_2HCl$.
Procente: Cl 9.6.
Gef. » » 9.4.

Die Base krystallisirt aus Alkohol in derben, meist schwach gelb gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 157°. Sie ist leicht löslich in den meisten üblichen Mitteln und zeigt in diesen Lösungen blaue Fluorescenz.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_2$.
Procente: C 85.2, H 6.52.
Gef. » » 85.12, » 6.57.

Acetylbenzyltolyl-naphtylendiamin. Dasselbe, durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat, Eingiessen in Wasser und Fällen mit Sodalösung gewonnen, krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 162°.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{24}N_2O$.
Procente: C 82.1, H 6.3.
Gef. » » 81.95, » 6.53.

αN -Benzyl- βN -tolyl-dihydronaphtimidazol. In die siedende Lösung der Benzylbase in Alkohol wurde Formaldehyd in geringem Ueberschuss eingetragen. Es schied sich ein bald erstarrendes Oel ab. Die Substanz wurde dann mehrere Male aus mässig ver-

dünntem Alkohol krystallisirt, wobei sie in weissen Prismen vom Schmelzpunkt 125° gewonnen ward. Sie löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Sämmtliche Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{29}N_2$.

Procente: C 85.7, H 6.28,
Gef. » » 85.7, » 6.2.

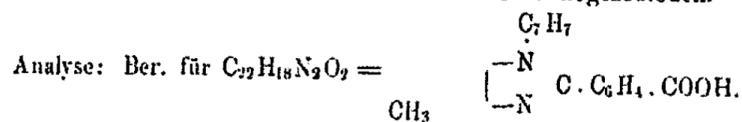
12. Ueber Orthoamidoparaditolylamin

(bearbeitet von Oscar Jonas.)

Das Verhalten dieses Diamins gegen einige Aldehyde, Essigsäureanhydrid sowie bei der Oxydation ist früher mitgetheilt ¹⁾. Mit Benzaldehyd entsteht zunächst ein Condensationsproduct unter Austritt von Wasser, welches aber leicht 2 Wasserstoffatome durch Oxydation verliert und in die von E. Lellmann entdeckte Anhydrobase vom Schmelzpunkt $165-166^{\circ}$ übergeht (s. diese Berichte 25, 2826).

Die Anhydrobase entsteht aber auch sehr leicht, wenn man auf *o*-Amidoditolylamin in molecularer Menge Benzoylchlorid bei 100° einwirken lässt. Die gelbgefärbte Masse erstarrt nach dem Erkalten zu einem Brei von röthlich-gelb gefärbten Nadeln, welche aus Alkohol umkrystallisirt in schönen, bei $165-166^{\circ}$ schmelzenden farblosen Nadeln gewonnen wurden.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidoditolylamin. Zu der concentrirten alkoholischen Lösung dieses Diamins wurde eine moleculare Menge Phtalsäureanhydrid, ebenfalls in Alkohol gelöst, hinzugebracht und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei farbloser Nadelchen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen die Nadeln bei 173° . Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünlicher Farbe; er ist leicht löslich in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch verdünnte Mineralsäuren wieder abgeschieden.

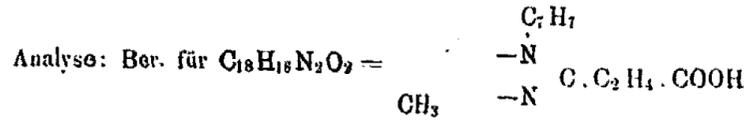


Procente: C 77.2, H 5.26, N 8.18.
Gef. » » 76.8, » 5.6, » 8.26.

Einwirkung von Bernsteinäureanhydrid. Dieses Anhydrid wurde mit einem Molekül *o*-Amidoditolylamin im Oelbade etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 140° erhitzt. Das Gemenge schmilzt zusammen und erstarrt nach dem Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus

¹⁾ O. Fischer und L. Sieder, Diese Berichte 23, 3798; 25, 2826 und 26, 187.

Alkohol krystallisiert. Man erhielt in dieser Weise feine, weisse Nadeln, die wie Watte aussehen. Der Schmelzpunkt wurde bei 228° gefunden.



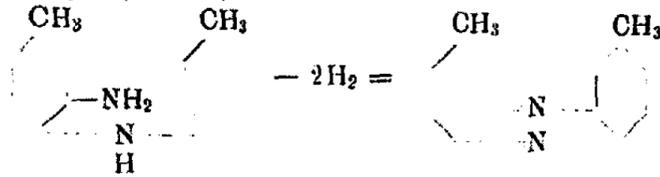
Procente: C 73.46, H 6.1, N 9.5.
Gef. » » 73.6, » 6.2, » 9.7.

Oxydation des *o*-Amidoditolylamins mit Bleioxyd. In einer schwer schmelzbaren Röhre wurde die Base mit der 25fachen Menge Bleioxyd gemengt vorsichtig herausdestilliert. Es ging ein gelb gefärbtes dickes Oel über, welches beim starken Abkühlen krystallinisch erstarrte. Das Destillat wurde aus stark verdünntem Alkohol in schönen hell gelben Nadeln erhalten, welche bei 156° schmolzen. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$.

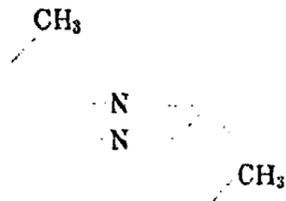
Procente: C 80.76, H 5.77.
Gef. » » 80.2, » 5.76.

Der Vorgang ist also analog der Bildung von Phenazin aus Orthoamidodiphenylamin ¹⁾.



sym. 1,3,4-Ditolazin.

Jedoch könnte auch, was vorläufig nicht festzustellen war, das isomere Ditolazin



vorliegen.

¹⁾ O. Fischer und O. Heiler, diese Berichte 26, 383.

512. Otto Fischer und Oscar Jonas: Beitrag zur Oxydation der aromatischen Orthodiamine und Orthoamidophenole. [Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.] (Eingegangen am 15. Oktober.)

Durch die früher mitgetheilten Versuche von O. Fischer und E. Hepp ist festgestellt, dass bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins mit Eisenchlorid aus 2 Mol. des Diamins 6 Wasserstoffatome austreten und sich Diamidophenazin bildet. O. Fischer und Heiler (diese Berichte, 26, 378) haben dann ferner gezeigt, dass auch bei der Oxydation von *o*-Amidodiphenylamin ein gleicher Vorgang stattfindet, indem 6 Wasserstoffatome aus 2 Mol. austreten und $C_{24}H_{18}N_4$ (B. l. Amidophenylindulin) entsteht. Am Schlusse der citirten Abhandlung wurde dann die Vermuthung aufgestellt, dass auch die Oxydationsproducte des *m-p*-Toluyldiamins und *o*-Amido-*p*-ditolylamins in ähnlicher Weise zu erklären seien, obschon hierbei sauerstoffhaltige Producte entstehen, die bei den Analysen von O. Fischer und L. Sieder (diese Berichte, 23, 3798) etwas zu hohe Wasserstoffzahlen ergaben. Ihrem Verhalten nach mussten diese sauerstoffhaltigen Producte den Benzolindonen zugetheilt werden.

Für das Oxydationsproduct aus Orthoamidoditolylamin stellten O. Fischer und L. Sieder die Entstehungsgleichung



auf. Der Unterschied in der Zusammensetzung einer 2 Wasserstoff-Atome weniger enthaltenden Verbindung ist gering und einige neuere mit sehr sorgfältig bereitetem Material angestellte Analysen gaben weniger Wasserstoff, wie früher.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{27}N_3O$.

Procente: C 79.8, H 6.4, N 9.9.

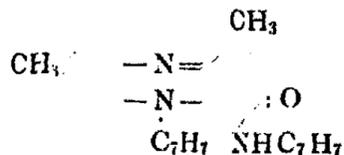
Gef. (frühere Analyse) » » 79.8, 80.1, » 6.6, 6.5, » 10.0.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{25}N_3O$.

Procente: C 80.2, H 5.96, N 10.0.

Gef. (neue Analyse) » » 80.1, 80.1, » 6.3, 6.2.

Wir glauben daher annehmen zu dürfen, dass die thatsächliche Zusammensetzung des rothen Körpers durch die Formel $C_{28}H_{25}N_3O$ auszudrücken ist. Vielleicht ist daher die Substanz das folgende Indon:



Man hätte a priori auch an ein noch grösseres Molekül denken können, aber verschiedene Moleculargewichtsbestimmungen nach

Andererseits fanden wir, dass auch bei der Oxydation des *o*-Amidophenols dieselben Verhältnisse zu constatiren sind, wie bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins.

Bekanntlich ist nach den Versuchen von G. Fischer sowie von Paul Seidel (diese Berichte, 23, 182) das Orthoamidophenol sehr leicht oxydabel. Nach Seidel wird dasselbe schon durch den Sauerstoff der Luft in complicirte Körper verwandelt, von denen ein schönes Oxydationsproduct als Triphendioxazin erkannt wurde. Diesen letzteren Körper fanden Otto Fischer und Eduard Hepp (diese Berichte, 23, 2788) auch bei der Oxydation des *o*-Amidophenols durch salzsaures Amidoazobenzol. Schon früher machten O. Fischer und Hepp (diese Berichte 23, 2792) darauf aufmerksam, dass das Triphendioxazin den Fluorindinen analog constituirt sei. Das aus *o*-Phenylendiamin entstehende Homofluorindin verhält sich zum Triphendioxazin wie das Phenazin zum Phenoxazin



Es war daher, trotz der sehr leichten Oxydirbarkeit des *o*-Amidophenols zu complicirten Substanzen, zu erwarten, dass es unter geeigneten Verhältnissen gelingen müsse, die dem Diamidophenazin entsprechende Oxydationsphase des *o*-Phenylendiamins auch beim Orthoamidophenol zu erhalten. Dies ist in der That gelungen durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd.

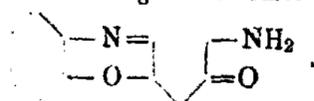
2 g *o*-Amidophenol wurden in 120 g thiophenfreiem Benzol unter Zusatz von einigen Cubikcentimetern absoluten Alkohols gelöst. In die siedende Lösung wurden nun allmählich 12 g feingeriebenes Quecksilberoxyd eingetragen. Die Lösung färbt sich dunkelroth. Nach dem Filtriren vom Quecksilberoxydul wurde eingeeugt, worauf sich ein dunkelrothbraunes Pulver abschied. Der Körper wurde aus siedendem Alkohol, worin er schwer löslich ist, in kleinen dunkelrothen Krystallwarzen vom Schmp. 249° gewonnen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz schön violett; diese Farbe wird durch Wasserzusatz roth.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_2O_2$.

Procente: C 67.9, H 3.77, N 13.2.

Gef. (bei 110° getrocknet) » » 67.86, » 4.09, » 13.0.

Da die Substanz alkalilöslich ist und basischen Charakter besitzt, so muss man derselben folgende Formel ertheilen:



Hiernach erscheint die Substanz als das Analogon des Diamidophenazins. Sowie Letzteres beim Erhitzen mit salzsaurem Orthophenylen-diamin Homofluorindin bildet, so lässt sich das analoge Product des *o*-Amidophenols beim Erhitzen mit salzsaurem Amidophenol in Triphendioxazin verwandeln.

Salzsaures Salz. Dasselbe wird in alkoholischer Lösung in glänzenden dunkelbraunen Nadeln gewonnen, sehr schwer löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_2O_2HCl$.

Procente: Cl 14.68.

Gef. (bei 110° getrocknet) » » 14.33.

Das Platinsalz, in siedender alkoholischer Lösung gewonnen, bildet schön ausgebildete, tiefrothe, glänzende Krystalle, welche sich in Wasser fast gar nicht lösen.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_8N_2O_2HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 23.38.

Gef. (Subst. bei 120° getrocknet) » » 23.41.

Goldsalz. Giebt man zu der kochenden Lösung der Base in Alkohol zunächst Salzsäure und dann Goldchlorid, so scheiden sich aus der eingeengten rothen Lösung schöne bronceglänzende Nadeln ab.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_2O_2HCl + AuCl_3$.

Procente: Au 35.68.

Gef. (Subst. bei 110° getrocknet) » » 35.4.

Aus den bisher bekannt gewordenen Untersuchungen über die Oxydation der Benzolorthodiamine und Orthoamidophenole geht unverkennbar die Tendenz dieser Körper hervor, zu zwei Molekülen, unter Bildung von Phenazin- resp. Phenoxazinringen, zusammenzutreten, ein Verhalten, welches abweicht von dem der Naphtalinderivate, bei welchen entschiedene Neigung zur Orthochinonbildung vorhanden ist. Es ist sehr auffallend, wie leicht z. B. *o*-Amidonaphtol die Stickstoffgruppe abspaltet, während die Amidogruppe im *o*-Amidophenol sehr fest sitzt. Daher stammt wohl auch die Schwierigkeit, Orthochinonderivate des Benzols in analoger Weise, wie in der Naphtalinreihe, zu gewinnen.

513. Otto Fischer und Heinrich Schmidt: Notiz über
Orthoamidodiphenylmethan.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. October.)

Auknüpfend an früher mitgetheilte Versuche (diese Berichte 26, 3085) über eine Acridinsynthese aus *o*-Amidodiphenylmethan haben wir dieses Amin etwas näher charakterisirt.

Dasselbe bildet, wie früher mitgetheilt, ein helles, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches eine bei 107° schmelzende Acetylverbindung giebt.

Das salzsaure Salz wurde ebenfalls schon beschrieben. Erwähnt sei hier noch des Sulfats, $(C_{13}H_{13}N)_2H_2SO_4$, welches in Wasser schwerer löslich ist als das Hydrochlorat und aus Alkohol in schönen weissen, häufig silzigen Nadeln vom Schmp. 191° erhalten wird.

Analyse: Ber. Procente: S 6.9.

Gef. » » 7.3.

Benzoyl-*o*-amidodiphenylmethan nach Schotten-Baumann'scher Methode in verdünnter alkoholischer Lösung dargestellt, bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt lange weisse, glänzende Prismen vom Schmp. 116°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}NO$.

Procente: C 80.6, H 5.9, N 4.8.

Gef. » » 80.5, » 5.9, » 4.8.

Der Sulfoharnstoff, $S:C(NH.C_6H_4.CH_2.C_6H_5)_2$, wurde in üblicher Weise durch Kochen des Amins mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung bis zum Nachlassen der Schwefelwasserstoffentwicklung gewonnen. Die nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs und Alkohols bleibende Masse erstarrt nach Waschen mit stark verdünnter Salzsäure. Aus absolutem Alkohol krystallisirt der Sulfoharnstoff in kleinen, schwach gelblichen, derben Krystallen vom Schmp. 147°. Der Sulfoharnstoff ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Aether und Ligroin, fast gar nicht in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{24}N_2S$.

Procente: C 79.4, H 5.8, S 7.8.

Gef. » » 79.3, » 5.8, » 7.4.

Phthalylamidodiphenylmethan. Gleiche Moleküle des Amins und Phtalsäureanhydrid wurden 2 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine zähflüssige Masse ab, welche in Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt wurde. Es schieden sich nun gelblich-weisse Krystalle ab, welche mit Soda-lösung gewaschen wurden. Schliesslich krystallisirte der Körper aus verdünntem Alkohol in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 139°.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform, Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{15}NO_3 = C_6H_5 \begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ \diagup \\ CO \end{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Procente: C 80.5, H 4.8.

Gef. » » 80.3, » 4.8.

p-Oxybenzylidenamidodiphenylmethan. Dasselbe wird durch halbstündiges Erhitzen des Amins mit 1 Mol. *p*-Oxybenzaldehyd auf dem Wasserbade gewonnen. Es krystallisirt aus Benzol-Ligroin in kleinen, gelblichen Blättchen vom Schmp. 110°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}NO$.

Procente: C 83.6, H 5.9.

Gef. » » 83.3, » 5.9.

p-Nitrobenzylidenamidodiphenylmethan. Wurde durch zweistündiges Erhitzen bei 100° gleicher Moleküle des Amins und *p*-Nitrobenzaldehyds bei Gegenwart von etwas Alkohol gewonnen. Das dickölige Reactionsproduct wurde in einem Gemisch von 2 Th. Aether und 1 Th. Alkohol gelöst und krystallisirte daraus beim langsamen Verdunsten in goldgelben derben Krystallen vom Schmp. 105°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 75.95, H 5.06.

Gef. » » 76.37, » 5.36.

Verhalten des *o*-Amidodiphenylmethans gegen salpetrige Säure. Da das Amin, wie früher gezeigt wurde, bei der Oxydation mit Bleioxyd Acridin giebt, so schien eine Synthese des Xanthens durch Oxydation des *o*-Oxydiphenylmethans wahrscheinlich. In der That haben wir auch kleine Quantitäten dieses Xanthens durch Destillation des Oxydiphenylmethans über Bleioxyd erhalten, wie dies durch die charakteristischen Reactionen dieses Körpers gegen concentrirte Schwefelsäure nachgewiesen wurde. Jedoch gelang es niemals eine glatte Umsetzung zu erhalten. Das *o*-Oxydiphenylmethan entsteht nach der Griess'schen Reaction durch Kochen der Diazosalze des Diphenylmethans mit Wasser. Wir bedienten uns hierzu des schwefelsauren Diazosalzes, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Alkoholäther nur unvollkommen als krystallinischer Niederschlag erhältlich ist. Beim Kochen des Diazosalzes in wässriger Lösung verharzt sehr viel Material. Leitet man nach Beendigung der Stickstoffentwicklung Wasserdampf ein, so geht ein Oel über, während sich im Kühlrohr auch Krystalle absetzen. Das Oel ist *o*-Oxydiphenylmethan, welches durch Auflösen in Natronlauge von dem festen Körper getrennt werden konnte. Letzterer erwies sich als Fluoren. Er wurde abgepresst und wiederholt aus Ligroin umkrystallisirt und so in kleinen, violet-

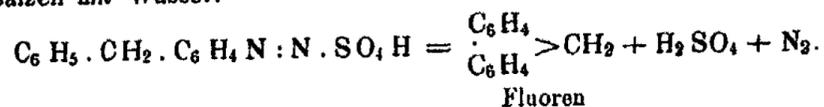
schimmernden Blättchen vom Schmp. 114° erhalten. Durch Vergleich mit Fluoren wurde die Identität festgestellt.

Analyse: Ber. für C₁₃H₁₀.

Procente: C 93.98, H 6.02.

Gef. » » 94.1, » 6.11.

Diese Bildung des Fluorens kann nicht überraschen, sie entspricht der Bildung von Diphenyl beim Kochen von Diazobenzol-salzen mit Wasser.



Diphenylmethan-*o*-azo- β -naphthol. Es wurde dieser Körper in üblicher Weise aus dem Diazochlorid und β -Naphthol in rothen Flocken gewonnen. Aus Benzol krystallisirt der Farbstoff in rothen Nadeln vom Schmp. 134°.

Analyse: Ber. für C₂₃H₁₈N₂O.

Procente: C 81.6, H 5.3.

Gef. » » 81.2, » 5.3.

Bringt man 1 Mol. Diazodiphenylmethanchlorid mit 1 Mol. Resorcin bei Gegenwart von essigsauerm Natron zusammen, so erhält man die schwerlöslichen Natriumverbindungen zweier Azofarbstoffe, welche sich aus dem Natriumsalz durch Zusatz von Essigsäure in rothbraunen Flocken abscheiden.

Diese Körper werden durch Auskochen mit Alkohol getrennt, wobei der sehr schwer lösliche Diazofarbstoff zurückbleibt. Das in Alkohol leicht lösliche Diphenylmethan-*o*-azodioxybenzol wird durch Krystallisation aus Ligroin in schönen rothbraunen Nadeln vom Schmp. 170° erhalten.

Analyse: Ber. für C₁₉H₁₆N₂O₂.

Procente: C 75.0, H 5.26, N 9.46.

Gef. » » 75.3, » 5.7, » 9.2.

Der in Alkohol schwer lösliche Diazofarbstoff wurde aus Benzol in rothbraunen Nadeln vom Schmp. 189° erhalten.

Analyse: Ber. für C₂₃H₂₆N₄O₂.

Procente: C 77.11, H 5.22.

Gef. » » 77.3, » 5.4.

Orthobenzylbenzoësäure aus *o*-Amidodiphenylmethan.

Das Diazodiphenylmethan wird in normaler Weise nach der Sandmeyer'schen Reaction in Orthocyandiphenylmethan übergeführt. 25 g salzsaures Amin wurden unter Erwärmen in 800 g Wasser gelöst und 38 g 40procentiger Salzsäure zugefügt. In diese gut gekühlte und fortwährend bewegte Mischung liess man langsam 9 g Natriumnitrit, in 40 g Wasser gelöst, zufließen. Nach Verlauf von einer Stunde

hat man eine klare Diazolösung. Letztere wurde allmählich in eine auf dem Wasserbade bis auf 90° erhitzte Lösung von 60 g Cyankalium, 50 g Kupfersulfat und 600 g Wasser eingetragen. Unter lebhafter Gasentwicklung schied sich ein braungefärbter Niederschlag ab, welcher gut mit Wasser ausgewaschen und wiederholt mit Benzol ausgekocht wurde. Nach Abdestillieren des Benzols wurde das zurückbleibende dunkle Öl im Vacuum fractionirt und so im reinen Zustande 10 g hellgelbes Öl von eigenthümlichem Geruch gewonnen. Das Orthocyandiphenylmethan siedet unter einem Druck von 147 mm zwischen 300—305°.

Dieses Cyanid wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Kocht man hierbei nur 12—14 Stunden, so wird fast gar keine Benzylbenzoësäure gewonnen, sondern deren höchst beständiges Amid. Letzteres bildet aus Benzol schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 162°. Es ist gegen Alkalien und Säuren sehr beständig und wird erst durch mehrtägige Behandlung mit alkoholischer Natronlauge vollkommen verseift.

Analyse: Ber. für $C_6H_5CH_2 \cdot C_6H_4CONH_2 = C_{14}H_{13}NO$.
 Procents: C 79.62, H 6.16, N 6.6.
 Gef. » » 79.54, » 6.17, » 6.64.

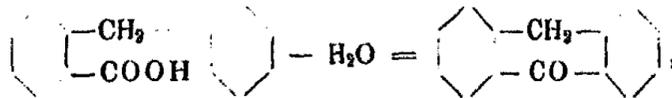
Das Amid löst sich schwer in heissem Wasser, leichter in wässrigen Alkalien.

Die daraus erhaltene *o*-Benzylbenzoësäure zeigte alle Reactionen der in diesen Berichten 9, 631 von Roterling und Zincke beschriebenen Säure. Sie schmolz bei 114°.

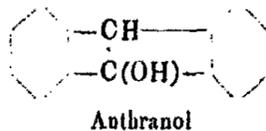
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}O_2$.
 Procents: C 79.24, H 5.6.
 Gef. » » 79.05, » 5.63.

Ueberführung von Benzylbenzoësäure in Anthranol. Concentrirte Schwefelsäure färbt nach Roterling die *o*-Benzylbenzoësäure gelb. Wie wir beobachteten, findet hierbei eine Wasserabspaltung statt, als deren Resultat das von Liebermann entdeckte Anthranol auftritt. 1 Th. *o*-Benzylbenzoësäure wurde unter möglichstem Luftabschluss mit 20 Th. conc. Schwefelsäure ca. 1 Stunde auf 90° erwärmt. Man liess erkalten, goss in Wasser und schüttelte zur Entfernung unangegriffener Säure den gelblichen Niederschlag mit Soda-lösung. Der bleibende Rückstand wurde rasch filtrirt, getrocknet und aus Benzol krystallisirt. Es wurden so schöne Nadeln erhalten, welche zwischen 160—170° schmolzen. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Das Anthranol zeigte die von Liebermann (Ann. d. Chem. 212, 6) angegebenen Reactionen in prägnantester Weise. Durch Oxydation an der Luft, rasch mittels Chromsäure in Eisessig-lösung wurde es in Anthrachinon umgewandelt.

Da die *o*-Benzoylbenzoesäure bekanntlich leicht in Anthraquinon überführbar ist, so ist die Bildung des Anthranols aus Benzylbenzoesäure leicht verständlich



welches sich dann in



umlagert.

514. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Fluoresceinanilid II.

(Eingegangen am 15. October.)

Diese Berichte 26, 2236 theilten wir die Bildung eines farblosen Anilids des Fluoresceins mit, welches in alkalischer Lösung die Fluorescenz des Fluoresceins zeigt und leicht in farblose Dimethyl- und Diäthyläther überführbar ist. Hr. R. Albert (diese Berichte 26, 3077) fand dann bei einer auf unsere Veranlassung unternommenen Untersuchung, dass auch Phenolphthalein und Orcinphthalein solche ungefärbte Anilide geben. Neuerdings wurde nun auch festgestellt, dass das Gallein sich gegenüber dem Anilin ebenso verhält, wie Fluorescein.

Zur Erklärung dieses auffälligen Verhaltens der gefärbten Phthaleine haben wir die Hypothese aufgestellt, dass das Fluorescein ein tautomerer Körper sei, dass man nämlich eine farblose Modification neben einer gefärbten, chinoiden Form annehmen müsse. Man kann demnach die Phthaleine in drei Gruppen einteilen. Die eine Gruppe, welche solche farblose Phthaleine umfasst, welche auch farblose einfache Abkömmlinge geben, nennen wir Leucophthaleine. Dieselben besitzen wahrscheinlich die früher für die Phthaleine angenommenen Formeln Baeyer's. Hierhin gehören Dimethylanilinphthalein, Phthalophenon, Fluoresceinanilid, Galleinanilid etc. Die zweite Gruppe bilden die chinoiden Phthaleine, welche sowohl an und für sich als auch in ihren einfachen Abkömmlingen z. B. Salzen, Aether und einfachen Substitutionsproducten gefärbt sind. Typen dieser Phthaleine sind Fluorescein und Gallein, von welchen man eine farblose Modification noch nicht kennt. Endlich drittens die Tautophthaleine, welche

farblos sind, aber gefärbte Salze geben, — Phenolphthaleïn, *p*-Dimidophthalophenon, Orcinphthaleïn —.

Wir haben nun Versuche angestellt, um festzustellen, ob alle Phthaleïne tautomer sein können. Seit Entdeckung des farblosen Fluoresceïn-anilids schien es möglich, ein farbloses Fluoresceïn zu finden. Wenn dies auch bisher nicht gelang, so haben wir jedoch die farblosen Aether desselben aufgefunden. Bei den Versuchen, diese Aether zu verseifen, trat wieder Umlagerung in gefärbtes Fluoresceïn ein.

Dimethyläther des Fluoresceïn-anilids. Die Darstellung dieses schönen farblosen Körpers haben wir schon früher beschrieben. Derselbe ist sehr beständig und wird z. B. durch 24 stündiges Kochen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure nur unvollkommen gespalten. Die vollkommene Abspaltung des Anilins tritt erst bei höheren Temperaturen ein. 3 g des Aethers wurden mit 20 g Eisessig und 20 g concentrirter Salzsäure während 6 Stunden auf 150 bis 160° unter Druck erhitzt. Im Rohr war nun eine rothe Lösung vorhanden. Es wurde mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und das abgespaltene Anilin mit Wasserdampf entfernt. Die zurückbleibende alkalische Lösung ist roth gefärbt und fluorescirt intensiv grün. Sie enthält Fluoresceïn. Ungelöst bleibt im Alkali ein röthlicher Körper. Derselbe enthält den Fluoresceïn-dimethyläther. Letzterer wurde durch Auflösen in siedendem Alkohol und Kochen dieser Lösung mit Thierkohle in feinen, rosettenförmigen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 198° erhalten. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Sie wird am leichtesten absolut farblos erhalten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von wenig Aether. In concentrirter Schwefelsäure zeigt der Fluoresceïn-dimethyläther grüne Fluorescenz. Die alkoholische Lösung wird durch Mineralsäuren röthlich gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}O_5$.

Procente: C 73.3, H 4.4.

Gef. » » 72.7, » 4.57 (Subst. bei 140° getrocknet).

Spaltung des Fluoresceïn-aniliddimethyläthers. Dieser Aether wurde durch 6 stündiges Kochen von Fluoresceïn-anilid, welches in Alkohol unter Zusatz der berechneten Menge Aetzkali gelöst war, mit überschüssigem Jodäthyl unter etwas Quecksilberdruck erhalten. Die Fluorescenz der Lösung verschwindet und nach dem Erkalten erhielt man den grössten Theil des Aethers sofort rein in schönen farblosen Prismen. Er krystallisirt mit Krystallalkohol, welchen er bei mehrstündigem Kochen bei 120° verliert. Schmelzpunkt 162—164°.

In concentrirter Schwefelsäure zeigt die Substanz grüne Fluorescenz.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{23}NO_4$.

Procente: C 77.75, H 5.4, N 3.02.
Gef. » » 77.4, » 5.6, » 3.12.

Auch dieser Aether spaltet sich wie der entsprechende Methyläther, wenn man ihn unter Druck mit concentrirten Säuren behandelt. 4 g desselben wurden mit 20 g Eisessig und 20 g 40 procentiger Salzsäure 6 Stunden unter Druck auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt ist stark roth gefärbt. Derselbe wurde mit Wasser verdünnt und mit Alkali übersättigt, wobei gelbe Flocken ungelöst bleiben, dann wurde das gebildete Anilin durch Dampfstrom entfernt und die rückständige rothe Brühe filtrirt. Hierbei blieb 1.7 g eines gelben körnigen Productes zurück. Die alkalische Lösung schied mit Säuren etwa 1.5 g Fluoresceïn ab.

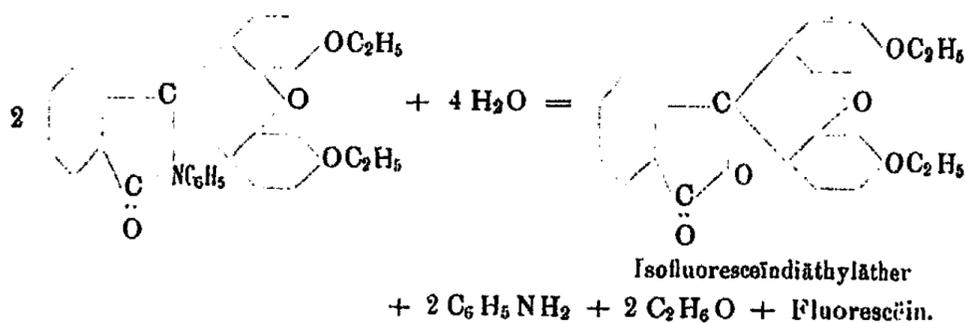
Der in Alkali unlösliche Rückstand wurde zunächst aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in farblosen spiessigen Krystallen erhalten, welche jedoch noch nicht rein waren und sich am Lichte röthlich färbten. Nur durch wiederholte Krystallisation aus Benzol unter Zusatz von etwas Aether ist der Körper von einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung zu befreien.

Man erhält den Aether so in farblosen, derben, vierseitigen Prismen vom Schmp. $181-182^\circ$; er färbt sich jedoch schon einige Grade unter dieser Temperatur gelblich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz gelblich mit lebhafter grüner Fluorescenz. Mineralsäuren färben die alkoholische Lösung des Aethers röthlich.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}O_5$.

Procente: C 74.23, H 5.16.
Gef. » » 74.04, » 5.22. (Substanz bei 110° getrocknet).

Der Process der Spaltung des Fluoresceïnäthers ist demnach so zu formuliren:



Bekanntlich ist der von Baeyer erhaltene Fluoresceïnäthyläther gelb gefärbt und gehört daher wohl der chinoiden Form des Fluoresceïns an. Wir beabsichtigen letztere Annahme durch Spaltung des gelben Fluoresceïnäthyläthers zu begründen.

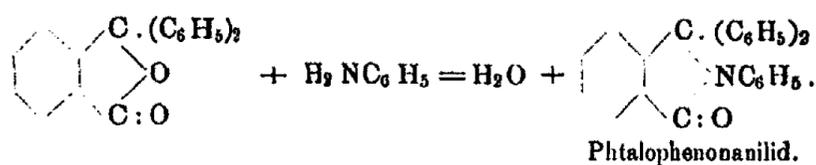
Phtalophenonanilid. Auch das einfachste Phtalein reagirt glatt und leicht mit Anilin. 1 Th. Phtalophenon wurde mit 2 Th. salzsaurem Anilin und 4 Th. Anilin etwa 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die dunkle Masse alkalisch gemacht und das Anilin abgetrieben. Der ölige Rückstand erstarrte beim Erkalten. Er wurde in Alkohol aufgenommen; aus dieser Lösung schieden sich nach Behandlung mit Thierkohle schöne glashelle Prismen des Anilids vom Schmp. 189° ab.

Dasselbe ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Es löst sich ungefärbt in concentrirter Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{19}NO$.

Procente: N 3.88.
Gef. » » 3.92.

Die Bildung des Anilids ergibt sich in folgender Weise:



Das Anilid ist sehr beständig gegen die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren. So blieb bei 8 stündigem Erhitzen desselben mit alkoholischer 30 proc. Schwefelsäure selbst noch bei 180° der grösste Theil unverändert.

Dagegen war beim Erhitzen des Anilids mit Eisessig und concentrirter Salzsäure auf 180° nach 2 Stunden alles Anilid in Phtalophenon und Anilin gespalten.

Diese Arbeiten werden fortgesetzt.

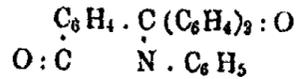
515. Robert Albert: Ueber Phenolphtaleinanhydridanilid und Galleinanilid.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 15. October.)

Ich habe diese Berichte 26, 3077 mitgetheilt, dass Phenolphtalein mit Anilin und salzsaurem Anilin ein wohlcharakterisirtes Anilid bildet. Ich habe gefunden, dass das Phenolphtaleinanhydrid, ein Körper, welcher beim Extrahiren der Schmelze von Phenol,

Phthalsäureanhydrid und Chlorzink mit Alkali ungelöst zurückbleibt, ebenfalls unter gleichen Bedingungen ein sehr gut krystallisirendes Anilid bildet, dessen Schmelzpunkt bei 242° C. gefunden wird. Der Körper hat folgende Zusammensetzung:



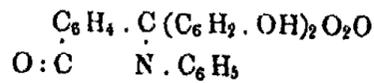
Analyse: Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$.

Procente: C 83.20, H 4.53, N 3.73.

Gef. » » 83.43, » 4.55, » 3.92.

Das Anilid krystallisirt aus Essigäther in dicken, farblosen, glänzenden, kurzen Prismen.

In derselben Weise verhält sich das Gallein. 5 g reines Gallein wurden mit 10 g salzsaurem Anilin und 30 g Anilin 12 Stunden gekocht. Nach Entfernung des Anilins löst man in Alkohol und fällt durch mehrmaligen vorsichtigen Zusatz von Wasser zuerst harzige Beimengungen aus. Man erhält dann das Galleinanilid aus Alkohol oder Eisessig in farblosen glänzenden Blättchen, welche über 300° C. schmelzen. Bei 180° C. getrocknet und mit Bleichromat verbrannt, erhielt ich für die Zusammensetzung:



stimmende Werthe.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$.

Procente: C 71.41, H 3.43, N 3.20.

Gef. » » 71.65, » 3.93, » 3.07.

Dimethyläther.

Die Einführung von zwei Methylgruppen gelingt leicht im Einschlußrohr mit Jodmethyl bei 100° C.

Der Aether schmilzt schon bei 205° C. und wird aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$.

Procente: C 72.25, H 4.08.

Gef. » » 72.72, » 4.58.

516. Carl Goldschmidt: Isochinolinsynthese.

[Physikalischer Verein Frankfurt a.M.]

(Eingegangen am 18. October.)

Vor einiger Zeit habe ich mit Hrn. Prof. Bamberger in Zürich durch Anhydrisiren von Zimmtaloxim Isochinolin bereitet. Doch betrug die Ausbeute nur 2 pCt. ¹⁾

Indem ich nun das Aldoxim mit Phosphorpenoxyd und der dreifachen Menge ganz trockner Infusorienerde mengte und auf dem Wasserbade erhitze, gelang es mir, unter Einhaltung der früheren Vorschrift die Ausbeute auf 10 pCt. zu steigern.

517. K. Auwers und K. Haymann: Ueber das Verhalten der Natriumsalze von Phenolen gegen Mono- und Dichloressigester.

(Eingegangen am 18. October.)

Die Einwirkung von Monochloressigsäure auf Natriumphenolate ist zuerst von Heintz ²⁾, eingehender später von Fritzsche ³⁾ und anderen Forschern studirt worden. Es entstehen hierbei regelmässig Substanzen vom Typus der Phenoxylessigsäure, $C_6H_5O.CH_2.CO_2H$. Um zu prüfen, ob sich auf analoge Weise zwei Phenolreste in das Molekül einer Fettsäure einführen lassen, untersuchten wir das Verhalten von Natriumphenolaten gegen Dichloressigester. Gewisse Beobachtungen, die wir hierbei machten, führten uns dazu, den Einfluss zu studiren, den verschiedene Substituenten auf den Verlauf der Reaction ausüben. Während dieser Arbeiten erschien eine kurze Notiz von Bischoff und Walden ⁴⁾, derzufolge diese Forscher mit analogen Untersuchungen beschäftigt sind. Da ihre Arbeit offenbar schon weiter als die unsrige vorgeschritten ist und ein grösseres Gebiet umfasst, haben wir unsere Versuche vorläufig abgebrochen und beschränken uns darauf, die bisher von uns erhaltenen Resultate im Folgenden kurz mitzuthellen.

Phenol und Dichloressigester.

Diphenoxylessigsäureäthylester. Eine Lösung von 50 g Phenol (2 Mol.) und 12 g Natrium (2 At.) in Alkohol wurde mit 45 g Dichloressigester (etwas mehr als 1 Mol.) versetzt und so lange auf dem

¹⁾ Diese Berichte 27, 1954.²⁾ J. 1859, 361.³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 269 ff.⁴⁾ Diese Berichte 27, 1494.

Wasserbade gekocht, bis die ursprünglich alkalische Reaction neutral geworden war. Bei Verarbeitung der angegebenen Mengen war dies nach 10–14 Stunden der Fall. Der Alkohol wurde darauf nach Möglichkeit abdestillirt, das entstandene Kochsalz in Wasser gelöst, und das abgeschiedene Oel getrennt. Durch zwei- bis dreimaliges Ausäthern wurde der wässrigen Lösung der Rest des Oeles entzogen. Die Ausbente an diesem rohen Diphenoxylessigsäureester, $(C_6H_5O_2)CH \cdot CO_2C_2H_5$, betrug 44 g, d. h. gegen 60 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde der Ester im Vacuum fractionirt; hierbei ging der reine Ester unter 53 mm Druck bei 240° , unter 41 mm Druck bei 229° , unter 28 mm Druck bei 208° als ein hellgelbes, dickflüssiges Oel über.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}O_4$.

Procente: C 70.58, H 5.88.

Gef. » » 70.88, » 6.08.

Diphenoxylessigsäure. Die Verseifung des Esters erfolgt sehr leicht durch kurzes Kochen mit überschüssiger 10procentiger wässriger Natronlauge. Sobald das ursprüngliche Oel vollständig verschwunden ist, löst man den entstandenen dicken Brei des Natriumsalzes in Wasser und fügt verdünnte Schwefelsäure zu. Die organische Säure scheidet sich zunächst ölig ab und wird manchmal erst nach längerem Stehen krystallinisch, sofort jedoch, wenn man etwas feste Säure zusetzt. Man krystallisirt die Säure aus heissem Eisessig unter vorsichtigem Zusatz von Wasser um, oder nach vorherigem Schmelzen und Trocknen auf dem Wasserbade aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin.

Die Säure bildet seideglänzende Nadelchen, die constant bei 91° schmelzen. Von den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln wird die Verbindung schon in der Kälte leicht aufgenommen, weniger löslich ist sie in Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$.

Procente: C 68.85, H 4.92.

Gef. » » 68.12, 68.46, » 5.23, 5.14.

Titrirung: 0.2614 g Substanz verbrauchten 10.35 ccm $\frac{1}{10}n$ -NaOH, statt ber. 10.71.

Monophenoxylessigsäure schmilzt fast bei derselben Temperatur, 96° , ist jedoch erheblich löslicher in Wasser als die beschriebene Säure.

Das *Silbersalz* der Säure wird aus der neutralen Lösung ihres Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als dicker, weisser Niederschlag gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}AgO_4$.

Procente: Ag 30.76.

Gef. » » 30.94.

Auch Blei-, Zink- und Kupferlösungen rufen in der Lösung des Ammoniumsalzes sofort Fällungen der betreffenden Salze hervor.

Das Natriumsalz der Säure ist in reinem Wasser leicht, in natronhaltigem dagegen schwer löslich.

Amid. Ueberschichtet man 1 Vol. Diphenoxylessigester mit 2 Vol. conc. wässrigem Ammoniak, so ist nach 1—2tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol erhält man das Amid rein in Form von glänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 108° liegt. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}NO_3$.

Procente: N 5.76.

Gef. » » 5.77.

Das Amid löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, Ligroin und Xylol, wenig in Benzol, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig.

Dass die Verbindung in Benzollösung dasselbe abnorme kryoskopische Verhalten zeigt, das man bei aromatischen Amiden mehrfach beobachtet hat, ist bereits an anderem Ort¹⁾ mitgetheilt worden.

Dibromdiphenoxylessigsäure. Brom in Eisessig gelöst wirkt auf eine Lösung der Diphenoxylessigsäure wenig ein. Lässt man dagegen eine wässrige Bromlösung zu einer heissen Auflösung der Säure in etwa der zwanzigfachen Menge Eisessig tropfen, so scheidet sich sofort das Substitutionsproduct als weisser Niederschlag aus, dessen Menge beim Erkalten der Flüssigkeit noch beträchtlich zunimmt. Aus heissem Eisessig krystallisirt die Verbindung in feinen Nadelchen vom Schmp. 151° . Die Ausbeute ist gut.

Der gefundene Bromgehalt entsprach der Formel $(BrC_6H_4O)_2 \cdot CH \cdot CO_2H$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}Br_2O_4$.

Procente: Br 39.80.

Gef. » » 39.75.

Die Säure ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig und heissem Benzol.

Das *Silbersalz* in üblicher Weise aus dem Ammoniumsalz dargestellt, ist ein schweres, weisses Pulver, das sich am Licht bräunt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9AgBr_2O_4$.

Procente: Ag 21.21.

Gef. » » 21.69.

Auch das Natriumsalz der bromirten Säure kann wie das der Stammsäure aus concentrirter wässriger Lösung durch Alkali gefällt werden.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 45.

Nitrirung der Diphenoxylelessigsäure. Von verdünnter Salpetersäure — spec. Gew. 1.3 — wird die Diphenoxylelessigsäure wenig angegriffen, von starker dagegen unter Abspaltung der Carboxylgruppe in Nitroproducte des Phenols verwandelt. Es entspricht dies den Beobachtungen von Fritzsche¹⁾, der bei dem Versuch, die Monophenoxylelessigsäure zu nitriren, das gewöhnliche Dinitrophenol erhielt.

α-Naphtol und Dichloressigester.

14 g α-Naphtol (2 Mol.), 2.3 g Na (2 At.) und 9 g Dichloressigester (1½ Mol.) wurden in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der neutralen Reaction digerirt. Das in der früher beschriebenen Weise isolirte Reactionsproduct stellte ein zähes Oel dar, das sich auch im Vacuum anscheinend nicht ohne Zersetzung destilliren liess. Es wurde daher auf die Reindarstellung des Esters verzichtet, und das Rohproduct direct verseift, nachdem durch Schütteln mit wässrigem Alkali etwas unangegriffenes Naphtol beseitigt war. Wässriges Alkali wirkte auf den Ester auch in der Siedehitze wenig ein, dagegen trat bei andauerndem Kochen mit Natriumalkoholat Verseifung ein. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, und die Säure durch verdünnte Schwefelsäure in stark verharztem Zustande ausgefällt. Durch Wiederauflösen in Alkali und Kochen mit Thierkohle liess sich dieses Product nicht reinigen, dagegen konnten beim Verreiben der Substanz mit einer geringen Menge Benzol die Verunreinigungen zum Theil entfernt werden.

Natriumsalz. Die völlige Reinigung der Säure konnte mit Hülfe ihres schwer löslichen Natriumsalzes erzielt werden. Die mit Benzol gewaschene Säure wurde in verdünnter heisser Soda gelöst, die Flüssigkeit filtrirt, das nach dem Erkalten in reichlicher Menge ausgefallene Salz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schliesslich nochmals aus reinem heissen Wasser umkrystallisirt. Aus dieser Lösung schied sich das Salz in seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadelchen aus, die nach dem Waschen und Trocknen bei 120° rein waren.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}NaO_4$.

Procente: Na 6.28.

Gef. » » 6.17.

α-Dinaphtoxylelessigsäure. Wurde zur Lösung des reinen Natriumsalzes in heissem Wasser heisse verdünnte Schwefelsäure gefügt, so schied sich die organische Säure im ersten Augenblick zwar noch als etwas harzige Masse ab, doch verwandelte sich diese bei weiterem Kochen in wenigen Secunden in ein sandiges, krystallinisches Pulver, das nunmehr aus siedendem Eisessig mit Leichtigkeit umkrystallisirt

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 283.

werden konnte. So wurde die reine Säure, $(C_{10}H_7O)_2CH \cdot CO_2H$, in glänzenden Prismen gewonnen, die constant bei 174° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{16}O_4$.

Procente: C 76.74, H 4.55.

Gef. » » 76.29, » 4.65.

In kaltem Wasser, Ligroin und Xylol ist die Verbindung unlöslich, wenig löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton.

β -Naphthol und Dichloressigester.

Die Umsetzung zwischen dem Natriumsalz des β -Naphthols und Dichloressigester verlief in genau derselben Weise wie beim α -Naphthol beschrieben. Auch hier musste der entstandene β -Dinaphthoxylessigester mit alkoholischem Natrium verseift werden, und ebenso konnte die Säure am besten aus ihrem Natriumsalz rein dargestellt werden.

Natriumsalz. Das Natriumsalz der β -Säure ist nicht ganz so schwer löslich, wie das der α -Verbindung. Um zu grosse Verluste zu vermeiden, wurde es daher nicht aus reinem Wasser umkrystallisirt, sondern aus seiner wässrigen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge und Eisstückchen ausgefällt, und zuerst mit Natronlauge, zum Schluss mit eiskaltem Wasser gewaschen.

In der äusseren Erscheinung gleicht das Salz vollkommen seinem Isomeren. Für die Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}NaO_4$.

Procente: Na 6.28.

Gef. » » 6.90.

β -Dinaphthoxylessigsäure. Auch die freie Säure ist in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen der isomeren α -Säure sehr ähnlich. Man krystallisirt sie gleichfalls zweckmässig aus heissem Eisessig um. Prismen. Schmp. 134° .

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{16}O_4$.

Procente: C 76.74, H 4.65,

Gef. » » 76.88, » 4.74.

o-Bromphenol und Monochloressigester.

o-Bromphenoxylessigsäureäthylester. Aus 30 g *o*-Bromphenol (1 Mol.), 4.0 g Natrium (1 At.) und 22.3 g Monochloressigester (gut 1 Mol.) in alkoholischer Lösung wurde in der beschriebenen Weise der Ester der *o*-Bromphenoxylessigsäure dargestellt. Die Reaction verlief glatt; der rohe Ester ging nach einem sehr geringen Vorlauf zwischen $120 - 176^\circ$ unter 16 mm Druck über. Bei einer zweiten Destillation wurde die Hauptmenge bei $160 - 170^\circ$ aufgefangen, die der Analyse nach den reinen Ester, $BrC_6H_4O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, darstellte.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}BrO_3$.

Procente: Br 30.88.

Gef. » » 31.06.

o-Bromphenoxylessigsäure. Der Ester wird von wässrigem Alkali sehr leicht verseift. Die Säure erhält man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Benzol in perlmutterglänzenden Blättchen vom constanten Schmp. $142.5-143^{\circ}$.

Die von Fritzsche¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf Triphenylelessigsäureäthylester und Verseifung des Bromirungsproductes gewonnene Bromphenoxylessigsäure schmilzt bei $153-154^{\circ}$. Ob diese Säure isomer oder identisch mit der Ortho-Säure ist, wurde nicht untersucht, doch stellt sie vermuthlich die Para-Säure dar.

Die Ortho-Säure ist fast unlöslich in kaltem, leicht löslich dagegen in heissem Wasser; von Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Aceton wird sie gleichfalls leicht aufgenommen.

Analyse: Ber. für $C_8H_7BrO_3$.

Procente: C 41.55, H 3.03, Br 34.63.

Gef. » » 41.80, » 3.35, » 34.54.

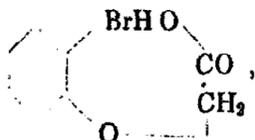
Amid. Das Amid wurde in der gleichen Weise dargestellt wie das Amid der Diphenoxylessigsäure. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in weissen Blättchen, die constant bei 151° schmelzen, in Wasser wenig, in den meisten organischen Lösungsmitteln aber leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_7BrNO_2$.

Procente: N 6.08.

Gef. » » 6.22.

Versuche zur Abspaltung von Bromwasserstoff. Betrachtet man die aufgelöste Formel der *o*-Bromphenoxylessigsäure,



so erkennt man, dass die Substanz durch Entziehung von einem Molekül Bromwasserstoff in der angedeuteten Weise in eine neue heterocyclische Verbindung übergeführt werden würde. Derartige Versuche stellten wir zuerst mit der oben beschriebenen Dibromdiphenoxylessigsäure an, jedoch ohne Erfolg. Die Vermuthung lag nahe, dass in jener Säure sich die beiden Bromatome in Parastellung zum Phenolsauerstoff befänden, und daher natürlich eine Bromwasserstoffabspaltung nicht möglich wäre. Dies war die Veranlassung, die *o*-Bromphenoxylessigsäure darzustellen und bei ihr die Bromwasserstoffentziehung zu versuchen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 20, 295.

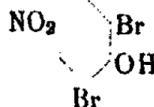
Andauerndes Kochen mit wässriger oder alkoholischer Natronlauge liess die Säure unangegriffen, wie nach der Art ihrer Gewinnung auch zu erwarten war. Aber auch nach mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr auf 200° wurde die Säure unverändert zurückgewonnen. Um das Alkali bei noch höherer Temperatur einwirken zu lassen, wurde weiter die Säure mit überschüssigem, feingepulvertem Aetzkali und einigen Tropfen Wasser zu einem dicken Brei angerührt, und das Gemisch in einer Silberschale erhitzt. Bei 230—240° begann sich die Masse dunkel zu färben, und eine Probe gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat einen geringen Niederschlag von Bromsilber. Die Temperatur wurde nunmehr einige Stunden auf ungefähr der gleichen Höhe gehalten, doch war keine stärkere Bildung von Bromkalium zu bemerken, und schliesslich konnte auch in diesem Falle der grösste Theil der angewandten Bromphenoxylessigsäure zurückgewonnen werden.

Ebenso wenig Erfolg hatte ein Versuch, das trockene Natriumsalz der Säure im Vacuum zu destilliren; die Hauptmasse verkohlte schnell, und es gingen nur wenige Tropfen eines gelben Oeles über, aus denen keine gut charakterisirte Substanz isolirt werden konnte.

Die Säure selbst zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gleichfalls vollständig, ihr Amid dagegen geht unter ganz geringer Zersetzung bei 250—300° unverändert über.

o-Dibrom-*p*-nitrophenol und Monochloressigester.

Da bekanntlich die Reactionsfähigkeit aromatisch gebundener Halogenatome durch den Eintritt negativer Gruppen in den aromatischen Kern wesentlich erhöht wird, so erschien es möglich, dass sich die bei der *o*-Bromphenoxylessigsäure vergeblich erstrebte Reaction bei einem Nitrosubstitutionsproduct derselben verwirklichen lassen würde. Als bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung einer solchen

Säure bot sich das *o*-Dibrom-*p*-nitrophenol, , in welches

auf die übliche Weise mit Hülfe von Chloressigester der Essigsäurerest eingeführt werden sollte. Als jedoch der Versuch unter den mehrfach angegebenen Bedingungen durchgeführt wurde, trat nicht die geringste Reaction ein, und auch bei Wiederholung des Versuchs im geschlossenen Rohr bei 100° blieb das Dibromnitrophenol im Wesentlichen unverändert, wenn auch eine geringe Umsetzung eingetreten zu sein schien.

Um die naheliegende Vermuthung zu prüfen, dass es die Nitrogruppe sei, welche in diesem Falle die sonst glatt verlaufende Reaction zwischen dem Natriumsalz des Phenols und dem Chloressigester hindere, wurde das Verhalten von

o- und *p*-Nitrophenol gegen Mono- und Dichloressigester untersucht. Bei der Digestion — bis zu 30 Stunden — der Natriumsalze der beiden Phenole mit einer alkoholischen Lösung der chlorirten Essigester fand keine Reaction statt. Auch als dem Gemisch so viel Wasser zugefügt wurde, dass die in Alkohol wenig löslichen Natriumsalze in der Hitze eben völlig gelöst waren, konnte keine Umsetzung erzielt werden, nur wirkte bei langer Dauer der Reaction das zugesetzte Wasser auf die Chloressigester etwas ein, so dass sich im Reactionsproducte Kochsalz vorfand. Versuche, die unter ähnlichen Bedingungen im geschlossenen Rohr bei 100° angestellt wurden, lieferten kein anderes Resultat. Auch auf die trockenen Phenolsalze wirkten die chlorirten Ester nicht ein. So konnte z. B. trockenes *o*-Nitrophenolnatrium längere Zeit mit überschüssigem Dichloressigester mit oder ohne Zusatz von Xylol auf 130—140° erhitzt werden ohne sich zu verändern. Als schliesslich bei Versuchen im geschlossenen Rohr ohne Xylolzusatz die Temperatur bis auf 180° gesteigert wurde, verkohlte das Gemisch.

Salicylsäure }
p-Oxybenzoësäure } und Monochloressigester.

Das Verhalten der nitrirten Phenole legte die Frage nahe, ob auch andere negative Gruppen eine ähnliche Wirkung auszuüben vermöchten, in erster Linie die Carboxylgruppe. Freilich war dabei zu bedenken, dass unter den Versuchsbedingungen nicht das freie Carboxyl, sondern die Gruppe CO_2Na , bezw. die Ionen $\text{R} - \text{COO} -$ und Na existiren.

Die Frage wurde an der Salicylsäure und der *p*-Oxybenzoësäure geprüft. Beide Säuren (1 Mol.) wurden mit Natrium (2 At.) und Chloressigester (etwa $1\frac{1}{2}$ Mol.) in Alkohol, dem zur völligen Lösung der Natriumsalze etwas Wasser zugefügt war, andauernd auf dem Wasserbade gekocht. Bei beiden Versuchen wurden aus den Reactionsproducten lediglich die unveränderten Ausgangssäuren wiedergewonnen, eine Umwandlung in Derivate der Essigsäure hatte nicht stattgefunden.

Gaultheriaöl und Monochloressigester.

Nach Analogien war zu erwarten, dass der hemmende Einfluss der Carboxylgruppe, der sich bei den letzten Versuchen gezeigt hatte, verschwinden würde, sobald der Carboxylwasserstoff durch ein Alkyl ersetzt wäre, und es wurde daher zum Vergleich der Methylester der Salicylsäure, das Gaultheriaöl, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, der Einwirkung von Monochloressigester unterworfen.

Salicyloxylessigsäure. Ein Gemisch von 23 g Gaultheriaöl (1 Mol.), 3.5 g Natrium (1 Atom) und 24.5 g Monochloressigester ($1\frac{1}{4}$ Mol.) reagirte nach 14stündiger Digestion auf dem Wasserbade neutral. Nach Verjagung des Alkohols und Lösung des Kochsalzes in Wasser

wurde die Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht und mehrfach mit Aether ausgezogen. Aus der alkalischen Lösung fiel auf Zusatz von Schwefelsäure ein Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in gelblichen Nadeln vom Schmp. 143.5—144° krystallisierte. Eine Titrierung der Substanz machte es wahrscheinlich, dass hier unreine Salicylsäure vorlag, die während der Reaction durch Verseifung des Gaultheriaöls entstanden war. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wurde in der That eine Säure erhalten, die bei 156° schmolz, alle charakteristischen Eigenschaften der Salicylsäure zeigte und auch durch eine Titrierung als solche erwiesen wurde.

Titrierung: 0.1081 g Substanz verbrauchten 8.18 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH, statt berechnet 7.83.

Der ätherische Auszug des Reactionproductes hinterliess beim Verdunsten ein Oel, das sich durch Kochen mit wässriger Natronlauge leicht verseifen liess. Aus der Lösung des Natriumsalzes fällte Schwefelsäure eine Verbindung, die aus heissem Wasser in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 190° anschoss. Eine Titrierung ergab, dass diese Substanz unreine Salicyloxylessigsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, war. Durch Waschen mit wenig Benzol und Umkrystallisiren theils aus siedendem Benzol, theils aus heissem Wasser wurde die Säure rein gewonnen. Aus ersterem Lösungsmittel schied sie sich in Nadeln, aus letzterem in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die beide den gleichen constanten Schmp. 191.5—192° besaßen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$.

Procente: C 55.10, H 4.08.

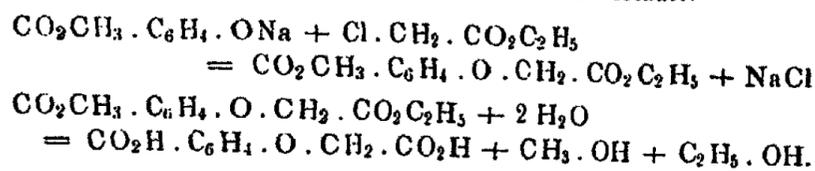
Gef. » » 55.15, » 4.38.

Titrierung: 0.1111 g Substanz verbrauchten 11.28 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH, statt ber. 11.32 ccm.

Die Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol, Xylol und Ligroin, leicht löslich in heissem Wasser, heissem Benzol, Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig.

Die gleiche Säure ist bereits von Rössing¹⁾ durch Oxydation von *o*-Aldehydphenoxyessigsäure mit Kaliumpermanganat erhalten worden. Rössing fand den Schmelzpunkt der Säure bei 186—187°.

Der beschriebene Versuch zeigt, dass nach Esterificirung der Carboxylgruppe die Reaction in normaler Weise verläuft:



¹⁾ Diese Berichte 17, 2995.

Ein ähnlicher Unterschied im Verhalten gegen Chloressigester wie zwischen Oxycarbonsäuren und deren Ester besteht anscheinend zwischen zweiwerthigen Phenolen und deren Monoalkyläthern. Während nämlich

Resorcin und Dichloressigester

unter den bekannten Bedingungen nur sehr unvollkommen auf einander einwirkten, und der grösste Theil des angewandten Resorcins wieder erhalten wurde, setzten sich der Monomethyläther des Brenzcatechins,

Guajacol und $\left\{ \begin{array}{l} \text{Monochloressigester} \\ \text{Dichloressigester} \end{array} \right.$

in glatter Weise um. Näher untersucht wurde die Einwirkung von Monochloressigester auf Guajacol.

Guajacoxylelessigsäureäthylester. Bei Verarbeitung von 14 g Guajacol mit den äquivalenten Mengen Natrium und Chloressigester reagirte die alkoholische Flüssigkeit bereits nach $3\frac{1}{2}$ stündiger Digestion auf dem Wasserbade neutral. Das Reactionsproduct wurde in Form eines farblosen, wasserhellen Oeles gewonnen, das bei $175-185^{\circ}$ — Hauptmenge bei $175-179^{\circ}$ — unter 27 mm Druck überging. Der Analyse zufolge war dieses Präparat nicht ganz reiner Guajacoxylelessigsäureester.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}O_4$.

Procente: C 62.85, H 6.67.

Gef. » » 63.94, » 7.10.

Guajacoxylelessigsäure. Durch Verseifen mit wässriger Natronlauge, Fällen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhält man leicht aus dem Ester die reine Guajacoxylelessigsäure.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_4$.

Procente: C 59.34, H 5.49.

Gef. » » 59.49, » 5.64.

Die Säure bildet glänzende, weisse Nadelchen, die constant bei 121° schmelzen. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, weniger in Eisessig und Benzol.

Ungefähr gleichzeitig ist diese Verbindung von Cutolo¹⁾ durch Erwärmen von Guajacol, Monochloressigsäure und Natronlauge dargestellt worden. Cutolo giebt den Schmelzpunkt der Säure zu 120° an.

Amid. Das Amid, in üblicher Weise aus dem Ester der Säure und concentrirtem, wässrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur dargestellt, scheidet sich aus heissem Benzol in weissen, concentrisch gruppirten, seideglänzenden Krystallen aus. Schmelzpunkt 138° . Es

¹⁾ Gazz. chim. 24, I, 63.

ist leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer dagegen in kaltem Wasser, kaltem Benzol und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_2$.

Procente: N 7.73.

Gef. » » 8.06.

Versuche, aus

Thiophenol und Dichloressigester

die Dithiodiphenyllessigsäure ¹⁾, $(C_6H_5S)_2CH.CO_2H$, darzustellen, gelangen nicht. Es trat zwar regelmäßig beim Zusetzen von Dichloressigester zu einer alkoholischen Lösung von Thiophenolnatrium eine heftige Reaction ein, doch entstand hierbei nicht der Ester der gewünschten Säure, sondern als Hauptproduct das bekannte Phenyldisulfid, $C_6H_5.S.C_6H_5.S$, das durch seinen Schmelzpunkt, 61.5° , seine sonstigen Eigenschaften und eine Schwefelbestimmung (gef. Procente: S 28.98, ber. 29.35) identificirt wurde.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass Phenole in Form ihrer Natriumsalze mit Dichloressigester in analoger Weise reagiren wie mit Monochloressigester, indem die entsprechenden zweifach substituirten Essigsäuren entstehen. Weiter aber hat sich ergeben, dass die Reaction sowohl bei Anwendung von Mono-, wie von Dichloressigester unter den von uns eingehaltenen Bedingungen in vielen Fällen versagt oder äusserst erschwert wird, sobald sich ausser dem Phenolhydroxyl ein weiterer negativer Substituent im Benzolkern befindet, z. B. eine Nitro-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppe. Die Stellung dieses Substituenten zum Phenolhydroxyl scheint nicht von wesentlicher Bedeutung zu sein, da *o*- und *p*-Nitrophenol, ebenso *o*- und *p*-Oxybenzoesäure sich gleichartig verhalten, und auch das *m*-Dioxybenzol, das Resorcin, sich diesen Verbindungen anschliesst. Der Eintritt eines Halogenatoms in den Kern scheint die Reaction nicht zu beeinträchtigen, da *o*-Bromphenol glatt mit Chloressigester reagirt; wie mehrfach halogenirte Phenole sich verhalten, bleibt noch zu untersuchen. Wird der negative Charakter eines Substituenten abgeschwächt oder aufgehoben, so tritt die Reaction in normaler Weise ein, wie das Beispiel des Salicylsäuremethylesters und des Guajacols zeigt.

Dass die hier kurz skizzirten Verhältnisse indessen anscheinend nur unter bestimmten Versuchsbedingungen bestehen, lässt sich aus der erwähnten Notiz von Bischoff und Walden entnehmen, da nach den Angaben dieser Chemiker die Natriumsalze einer Reihe von nitrirten Phenolen, unter anderen das *o*- und *p*-Nitrophenolnatrium, mit verschiedenen halogenirten Fettsäureestern glatt zu reagiren vermögen. Die weitere Fortführung und Prüfung unserer Versuche, die nach

¹⁾ Otto und Tröger, diese Berichte 25, 3426.

verschiedenen Richtungen hin geboten erscheint, verschieben wir bis zum Abschluss der Bischoff-Walden'schen Arbeiten auf diesem Gebiete.

Dagegen soll die Alkylierung substituierter Phenole, die Hr. Prof. Bischoff nicht in den Kreis seiner Untersuchungen zu ziehen beabsichtigt, im hiesigen Laboratorium einem vergleichenden Studium unterworfen werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

518. Otto Stein: Ueber das *p*-Diamidodiphenylmethansulfon.

(Eingegangen am 18. October.)

Eine vor Kurzem in diesen Berichten erschienene Abhandlung von Eberhardt und Welter¹⁾, in welcher sich auch eine Andeutung über die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *p*-Diamidodiphenylmethan findet, nöthigt mich zu einer kurzen Mittheilung.

Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Dr. Täuber neben anderen Versuchen über das *p*-Diamidodiphenylmethan auch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf diese Base studirt und unter den von mir eingehaltenen Bedingungen als Hauptreactionsproduct das Diamidodiphenylmethansulfon erhalten. Diese Verbindung interessirt einerseits durch ihre theoretischen Beziehungen zum Benzidinsulfon, und andererseits durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure, wovon weiter unten die Rede sein wird. Zur Darstellung des Sulfons verfuhr ich folgendermaassen:

5 g Base wurden in 50 g 20 procentiger rauchender Schwefelsäure unter mässiger Abkühlung eingetragen, und die Lösung sodann 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Die abgekühlte Lösung wurde auf Eis gegossen und die hierdurch verdünnte Schwefelsäure mit Natronlauge abgesättigt, wobei sich ein reichlicher, brauner Niederschlag bildete. Dieser Niederschlag wurde sofort abfiltrirt, bevor die Ausscheidung von Glaubersalz begann. Durch Lösen in verdünnter und Fällen mit concentrirter Salzsäure wird das salzsaure Salz des Sulfons in weissen Nadelchen erhalten. Die wässrige Lösung dieses Salzes, die noch eine schwach gelbliche Farbe besitzt, lässt sich durch Blutkohle vollkommen entfärben. Durch Eingiessen der farblosen Lösung in heisses, verdünntes Ammoniak wird das Sulfon in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 217° abgeschieden. Bei längerer Berührung mit den ammoniakalischen Mutterlaugen nehmen sie eine gelbe Farbe an.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1801.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2SO_2$ 1).

Procente: C 60.00, H 4.62, S 12.31, N 10.76.

Gef. » » 59.70, 59.79, » 4.29, 4.39, » 12.03, » 10.62.

Die Verbindung ist, wie nochmals hervorgehoben werden mag, farblos, und unterscheidet sich dadurch von dem ähnlich constituirten Benzidinsulfon, das auch in reinem Zustande eine gelbe Farbe besitzt.

Charakteristisch für das neue Sulfon ist seine enorme Empfindlichkeit gegen salpetrige Säure. In einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes ruft die geringste Spur von salpetriger Säure eine intensive Blaufärbung hervor.

Der dabei entstehende Farbstoff ist von vergänglicher Natur; die blaue Farbe geht bald in eine wenig intensive rothbraune über, verdünnte Lösungen entfärben sich vollständig.

Die Empfindlichkeit des Diamidodiphenylmethansulfons gegen salpetrige Säure ist ebenso gross wie diejenige des *m*-Phenylen-diamins; der Umstand, dass es dieselbe Reaction wie mit salpetriger Säure nicht auch mit Diazverbindungen giebt, sichert ihm vielleicht eine Verwendung als Indicator beim Titiren aromatischer Amine mittels salpetrigsauren Natriums.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

519. K. A. Hofmann: Das Thioanilin von Merz und Weith mit dem Schmp. 105° und ein neues Isomeres.

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

(Eingegangen am 18. October.)

Die Einwirkung von Schwefel auf Anilin haben zuerst V. Merz und W. Weith²⁾ studirt. Durch mehrtägiges Erhitzen von überschüssigem Anilin mit Schwefel bis zum Erlöschen der Schwefelwasserstoffentwicklung erhielten sie zwei neue schwefelhaltige Basen: Thioanilin und einfach geschwefeltes Thioanilin.

Die Bildung von Thioanilin haben ferner noch beobachtet E. B. Schmidt³⁾ bei der Einwirkung von Jodschwefel auf Anilin und L. Eddeleano⁴⁾ aus Chlorschwefel und Anilin in Chloroformlösung bei 50° .

1) Die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden im offenen Rohr nach Kopper-Perkin ausgeführt. Die Brauchbarkeit dieser Methode, auf die neuerdings Ulfers und v. Janson (diese Berichte 27, 97) aufmerksam gemacht haben, für schwefel- und stickstoffhaltige Substanzen, ist dadurch erwiesen.

2) Diese Berichte 3, 978; 4, 384. 3) Diese Berichte 11, 1168.

4) Bull. soc. chim. [3] 5, 173.

Dass nun das Thioanilin von Merz und Weith mit dem Schmp. 105° als Diamidophenylsulfid aufzufassen ist, wurde von F. Krafft ¹⁾ durch Entamidiren bewiesen, wobei Phenylsulfid entstand. Die Stellung der Amidogruppen ist aber bisher nicht aufgeklärt worden. Ebensovienig wurde ein Stellungsisomeres erhalten, während doch die Theorie 3 Diamidophenylsulfide erfordert, so lange die Stellung der Amidogruppen zu dem bindenden Schwefelatom symmetrisch ist. Die Versuche von Roorda Smit ²⁾ können nicht als Beweis für die Darstellung eines solchen Isomeren gelten.

Mir lag nun daran, die Constitution des Thioanilins kennen zu lernen und, wenn möglich, die beiden noch fehlenden Isomeren zu finden.

Stehen im Thioanilin, Schmp. 105°, die Amidogruppen in Orthostellung zum Schwefelatom, so ist zu erwarten, dass sich daraus durch Ammoniakabspaltung Thiodiphenylamin bilden könne. Dies ist auch der Fall, doch beweist dies nichts, da das Schwefelatom im Thioanilin, Schmp. 105°, wie auch in dem weiter unten beschriebenen Thioanilin, Schmp. 85°, seine Stellung zu den Amidogruppen ändern kann, z. B. schon beim Erhitzen mit Anilin und etwas Anilinchlorhydrat auf 170°. Ich werde darauf in einer späteren Abhandlung ausführlicher zurückkommen.

Auf anderem Wege gelang es jedoch, die Ortho-Stellung der Amidogruppen zu beweisen.

Das harzige Nebenproduct bei der Darstellung von Thioanilin durch Erhitzen von Anilin mit Schwefel ist nämlich nicht, wie Merz und Weith angeben, einfach geschwefeltes Thioanilin, $(C_{12}H_{11}N_2S)_2S$, sondern es ist identisch mit dem wohlbekannten, von A. W. Hofmann ³⁾ aus *o*-Amidobenzolsulfosäure dargestellten *o*-Diamidophenylsulfid.

Zur bequemen billigen Darstellung schlage ich folgendes Verfahren vor.

100 g Anilin werden mit 35 g Schwefel 12 Stunden auf 170—180° erhitzt. Nach dem Abblasen mit Wasserdampf wird mit 400 ccm 8 proc. Salzsäure heiss digerirt und nach dem Abkühlen filtrirt. Die gelösten Chlorhydrate werden bei 100° völlig getrocknet und mit 400 ccm siedendem Wasser das in sehr geringer Menge entstandene Thioanilin extrahirt. Der Rückstand giebt aus Alkohol unter Zusatz von 5 Vol. proc. reiner Salzsäure das Chlorhydrat in schwach gelblichen Nadeln oder bei schnellem Abkühlen in körnigen hellgelben krystallinischen Krusten.

Man kann aber auch nach dem Abblasen direct in Sprit lösen, zum Filtrat $\frac{1}{2}$ Vol. conc. Salzsäure setzen und zur Krystallisation ein-

¹⁾ Diese Berichte 7, 335.

²⁾ Diese Berichte 8, 1445.

³⁾ Diese Berichte 13, 1226.

engen, muss aber dann das Chlorhydrat mehrfach aus obiger Mischung umkrystallisiren. Aus 100 g Anilin werden 45—50 g krystallisirtes, bei 70° trockenes Chlorhydrat erhalten. Das so erhaltene Salz verliert beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum etwas Salzsäure, doch wurde es analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2S_2Cl_2$.

Procente: N 8.8, Cl 22.0, S 20.0.

Gef. » » 9.0, 9.2, » 19.4, » 19.5, 19.9.

Die Base, aus mehrfach umkrystallisirtem Chlorhydrat abgetrennt, krystallisirt aus 50 proc. Weingeist in hellgelben, prachtvoll irisirenden, 6 seitigen, stark gestreiften Platten oder bei langsamer Abscheidung in langen Nadeln. Schmp. 93°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2S_2$.

Procente: N 11.2, C 58.1, H 4.8, S 25.9.

Gef. » » 11.1, » 57.9, » 5.2, » 25.9.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der von M. Krüger¹⁾ modifizirten Kjeldahl'schen Methode ausgeführt.

Das Moleculargewicht wurde nach der Gefrierpunktmethode in Benzol zu $M = 258$ gefunden. Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2S_2$: $M = 248$.

Die Lösung in Sprit färbt sich auf Zugabe von verdünnter Salzsäure und etwas Bleisuperoxyd intensiv gelbstichig-roth.

Nach Gattermann's Methode wurde die Diazoverbindung in absolutem Alkohol mit Kupferpulver zersetzt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und aus dem Filtrat durch Destilliren Phenylsulfhydrat gewonnen. Dieses liess sich identificiren durch die kirschrothe Färbung beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure, das gelbe Bleisalz und die in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung mit Sublimat: C_6H_5SHgCl . Beim Stehen der ätherischen Lösung an der Luft schieden sich allmählich Krystalle vom Schmelzpunkte 60° ab, also Phenylsulfid. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte salzsaure Lösung des Chlorhydrates schied sich Schwefel in Masse ab. Das gebildete Amidothiophenol gab mit Benzoylchlorid das aus Alkohol in langen farblosen Nadeln krystallisirende Benzenderivat vom Schmelzpunkte 113°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NS$.

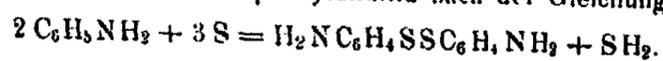
Procente: N 6.7.

Gef. » » 7.0.

In alkoholischer Lösung mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat gekocht giebt das Amidothiophenol einen schönen blauvioletten Farbstoff, der bei zweistündigem Erhitzen mit engl. Schwefelsäure auf 100° eine Sulfosäure bildet, welche in Wasser mit intensiv rothstichig-blauer Farbe löslich ist.

¹⁾ Diese Berichte 27, 609.

Es entsteht also beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel vor dem Thioanilin sicher *o*-Diamidophenyldisulfid nach der Gleichung:



Erhitzt man dieses in Anilinlösung während 1½ Stunden auf 170—180° unter allmählichem Zusatz von etwas mehr als 1 Mol. Bleioxyd, so färbt sich dieses schwarz und aus dem Reactionsproducte konnte nach dem von Merz und Weith angegebenen Reinigungsverfahren Thioanilin vom Schmelzpunkte 105° mit allen charakteristischen Reactionen isolirt werden. Man darf wohl annehmen, dass hierbei keine Umlagerung stattfindet, und wir haben somit das Thioanilin von Merz und Weith mit dem Schmelzpunkte von 105° als *o*-Diamidophenylsulfid anzusprechen.

In merkwürdiger Uebereinstimmung mit dem Verlaufe der Schwefelung von freiem Anilin steht die nun zu besprechende Bildung von *p*-Thioanilin und *p*-Diamidophenyldisulfid in einer Reaction.

Erhitzt man 100 g Anilin mit 50 g salzsaurem Anilin und 45 g Schwefel 6—7 Stunden auf 175°, so enthält das bräunlichgelbe Reactionsproduct vorwiegend *p*-Diamidophenylsulfid neben einer Base von der empirischen Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$, sowie geringe Mengen Thiodiphenylamin. Hat man zu hoch erhitzt, so besitzt die im Wesentlichen nur Thiodiphenylamin enthaltende Schmelze eine grüne bis grünblaue Färbung. Nach dem Abblasen des Anilins aus dem alkalisch gemachten Reactionsgemisch wird der Rückstand mit 700 ccm 4procentiger Salzsäure im Wasserbade 1 Stunde lang digerirt, die meistens trübe, gelbe Lösung decantirt und die Salzsäure zur Hälfte mit verdünnter Natronlauge abgestumpft. Man trennt von dem ausgeschiedenen braungelben Harze, was durch Erhitzen zum Sieden erleichtert wird, und fällt aus dem Filtrate mit überschüssigem Alkali das neue Thioanilin zunächst als hellgelbes Harz. Dies wird in kaltem Alkohol eben gelöst und durch Zusatz von 1/5 Volum reiner 36procentiger Salzsäure als Chlorhydrat erhalten. Die Krystallisation erfolgt meist nach mehrstündigem Stehen. Durch Abdampfen bei niedriger Temperatur lässt sie sich vermehren. Das zunächst gelblich gefärbte Chlorhydrat wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure gereinigt. Sehr geringe Mengen Zinnchlorür verhindern die bisweilen namentlich bei Gegenwart von Eisen eintretende Grün- resp. Blaufärbung, welche auf einer Oxydation beruht. Selbstredend wird das Zinn vor dem letzten Umkrystallisiren mit Schwefelwasserstoff entfernt. Ausbeute 35 g.

Das Chlorhydrat stellt entweder ein mikrokrystallines, unter dem Mikroskop aus kugelig vereinten Nadeln bestehendes weisses Pulver oder lange, leicht verfilzende, farblose Nadeln dar. In salzsäurehaltigem Alkohol wird es durch Bleisuperoxyd zunächst grün, dann intensiv

blau gefärbt. Mit viel rauchender Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° erhitzt entsteht eine prachtvoll smaragdgrüne Lösung. Beim Eingiessen in viel Wasser tritt eine äusserst intensive violetrothe Färbung auf, die beim Uebersättigen mit Natronlauge in Gelbroth umschlägt. Durch Erhitzen auf 150° während 2 Stunden entsteht ein in Natronlauge mit prachtvoll rothstichig blauer Farbe lösliches Sulfoprodukt. Mit englischer Schwefelsäure erhitzt tritt rothviolette Färbung auf, beim Eingiessen in Wasser und Uebersättigen mit Natronlauge schön rothviolette Lösung.

Bei 70° und im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2SCl_2$.

Procente: N 9.7, S 11.1, Cl 24.5.

Gef. » » 9.8, 9.4, » 11.0, 10.6, » 23.9, 23.8.

Es findet also beim Trocknen ein geringer Verlust von Salzsäure statt.

Die Base lässt sich nur aus völlig reinem Chlorhydrat krystallisirt erhalten. Aus viel siedendem Wasser krystallisirt sie in schön glänzenden, farblosen Nadeln vom constanten Schmelzpunkte 85.5° . Aus 50procentigem Weingeist erhält man grosse, irisirende, farblose, nach dem Trocknen silberglänzende Plättchen vom Schmelzpunkte 85.5° . Aus ätherischer Lösung schießen bei vorsichtigem Verdunsten zoll-lange, radial vereinte Spiesse an. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2S$.

Analyse: Ber. Procente: C 66.7, H 5.6, N 12.9, S 14.8.

Gef. » » 66.4, » 5.7, » 13.3, » 14.5.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol ergab $M = 237$ und $M = 221$; berechnet $M = 216$.

Durch Entamidirung nach Gattermann entsteht Phenylsulfid. Das erhaltene Präparat destillirte schliesslich bei $290-295^{\circ}$, besass den charakteristischen Geruch und ergab:

Analyse: Ber. Procente: S 17.2.

Gef. » » 16.8.

Es liegt also sicher Diamidophenylsulfid vor. Die Verschiedenheit vom Thioanilin von Merz und Weith folgt schon aus der beträchtlichen Schmelzpunktsdifferenz von 20° . Ferner giebt die neue Base in salzsaurem Sprit mit etwas Bleisuperoxyd eine prachtvoll grünblaue Lösung, Thioanilin Schmp. 105° jedoch färbt sich zunächst rosa, bei mehr Bleisuperoxyd violetroth.

Das Sulfat der neuen Base ist in Wasser leicht löslich und nicht charakteristisch. Das Pikrat. in Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt daraus in kugelig vereinten gelben Nadeln. Ein Platin- oder Gold-chlorwasserstoffsäures Salz zu erhalten gelang nicht, da durch gedachte Reagentien sofort Oxydation erfolgt.

Beim Destillieren des Chlorhydrates erfolgt Zerfall in Salzsäure, Ammoniak, Anilin und ein rückständiges dunkelgrünes, in Spritlösung durch Eisenchlorid smaragdgrün sich färbendes Harz. Thiodiphenylamin konnte nicht nachgewiesen werden. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erhitzen mit 15 procentiger Salzsäure auf 180—190° während 16 Stunden. Die Destillation der freien Base giebt neben Anilin Schwefelwasserstoff und rückständigem Harz kein Thiodiphenylamin.

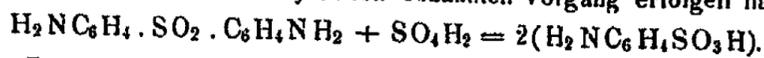
Das Benzoylderivat ist in Alkohol wie auch in Aceton sehr schwer löslich und bildet aus ersterem krystallisiert ein weisses mikrokrySTALLINES Pulver vom Schmp. 234°. Das dem Thioanilin Schmp. 105° entsprechende Derivat ist leichter löslich in genannten Solventien und schmilzt bei 255°. Sonst sind beide sehr ähnlich.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit einem Gemenge gleicher Volumina Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht ein aus Weingeist in federförmig vereinten Nadeln krystallisirendes farbloses Diacetylproduct vom definitiven Schmp. 185°. Das von Merz und Weith erhaltene Analogon schmilzt bei 213—215°.

Analyse: Ber. Procente: N 9.3.
Gef. » » 9.4.

Die Lösung dieses Körpers in Eisessig entfärbt Permanganat und zwar annähernd soviel, als der Bildung eines Sulfons entspricht, doch gelang es mir bis jetzt noch nicht, dieses krystallisiert zu erhalten. Beim Erhitzen des zur Trockne gebrachten Filtrates vom Mangansuperoxyd mit 14 Procent Anhydrid haltender rauchender Schwefelsäure auf 150—160° während 2 Stunden trat Spaltung ein. Es konnte in bekannter Weise Sulfanilsäure abgeschieden werden. Ausser durch den Vergleich der Krystalle und die Krystallwasserbestimmung erfolgte die Identificirung durch Ueberführen in Chinon beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure.

Freilich ist die Ausbeute wenig befriedigend, aus 10 g Base 2.5 g krystallisierte Sulfanilsäure. Auch wäre eine Umlagerung nicht undenkbar. Sieht man hiervon ab, so ist die Parastellung der Amidogruppen sehr wahrscheinlich gemacht. Die Spaltung würde dann entsprechend dem für Phenylsulfon bekannten Vorgang erfolgen nach:



Der Zusammenhang meines Thioanilins vom Schmp. 85.5° mit der folgenden Base dürfte aber die Auffassung als *p*-Diamidophenylsulfid als völlig berechtigt erweisen.

Aehnlich wie bei der Darstellung von Thioanilin aus Schwefel und Anilin zunächst *o*-Diamidophenyldisulfid entsteht, bildet sich beim Erhitzen von Schwefel mit einem Gemenge der Base und ihres Chlorhydrates bei Gegenwart von Wasser *p*-Diamidophenyldisulfid, welches durch stärkeres Erhitzen in *p*-Thioanilin übergeht.

100 g Anilin werden mit 50 g 36 procentiger Salzsäure und 35 g Schwefel im Kolben ohne Kühler vorsichtig erhitzt, so dass in circa 3 Stunden die Temperatur unter theilweiser Verdampfung des Wassers auf 150° steigt. Nun wird bei aufgesetztem Kühler weitere 6 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Steigert man schliesslich die Temperatur auf 180° (bei abgenommenem Kühler), so findet, im selben Maasse als das Disulfid verschwindet, Bildung von *p*-Thioanilin statt, so dass dieses auch mit befriedigender Ausbeute auf diesem Wege gewonnen werden kann. Bei Verwendung von trockenem Anilinchlorhydrat gelang es mir auch bei niederer Temperatur nicht das Disulfid zu erhalten.

Die weitere Verarbeitung des Reactionsproductes entspricht völlig dem für das *p*-Thioanilin angegebenen Verfahren. Ausbeute: aus 100 g Anilin 30 g reines Chlorhydrat.

In reinem Zustande stellt das Chlorhydrat lange, farblose, seidenglänzende Nadeln dar, die bisweilen zu kugeligen Aggregaten zusammentreten. In Spritlösung bringt Bleisuperoxyd eine intensiv kirschrothe Färbung hervor. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen violett und giebt alsdann in Wasser eine weinrothe Lösung, beim Uebersättigen mit Natronlauge prächtig violettroth.

Bei 70° und im Vacuum getrocknete Substanz ergab für $C_{12}H_{14}N_2S_2Cl_2$:

Analys: Ber. Procente: N 8.7, S 19.9, Cl 22.1.
Gef. » » 8.8, 9.0, » 19.0, » 22.0.

Die Base ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt aus Aether oder verdünntem Weingeist in langen farblosen Nadeln. Die Lösung in Alkohol ist jedoch sehr deutlich gelb gefärbt und wird auf Salzsäurezusatz farblos. *o*-Diamidodisulfid ist in Lösung, wie im krystallisirten Zustande gelb gefärbt. Der Schmelzpunkt wurde bei 80° constant.

Analys: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2S_2$.

Procente: N 11.2, S 25.8.
Gef. » » 11.0, » 26.2.

Die Moleculargewichtsbestimmung in Benzol nach Raoult ergab $M = 257$ statt $M = 248$.

Durch Zersetzung der Diazoverbindung in Alkohol mit Kupferpulver und Sättigen mit Schwefelwasserstoff wurde eine alkoholische Lösung von Thiophenol erhalten. Nach dem Abdampfen der mit Wasser verdünnten Lösung, bis der Alkohol grossentheils entfernt war, wurde mit Aether das Thiophenol extrahirt. Charakterisirt durch den Siedepunkt, die prächtige kirschrothe Färbung mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen, die Bildung des ausgezeichnet krystallisirenden Quecksilberderivates, C_6H_5SHgCl , mit: 57.8 pCt. Hg

statt 58.1. Beim Stehen der ätherischen Lösung an der Luft schied sich das Disulfid vom Schmp. 59.5° ab.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}S_2$.

Procente: C 66.1, H 4.6, S 29.3.

Gef. » » 66.3, » 4.6, » 28.7.

Leitet man durch die erwärmte Lösung des Chlorhydrates in verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff, so fällt Schwefel aus und in Lösung bleibt das Amidophenylmercaptan. Aus diesem wurde mit Eisessig und Essigsäureanhydrid ein in prächtigen langen Nadeln krystallisirendes Acetylproduct vom Schmp. 182° erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte Substanz ergab:

Analyse: Ber. für C_8H_9NOS .

Procente: N 8.3.

Gef. » » 8.0, 8.3.

Die Moleculargewichtsbestimmung in absolutem Alkohol ergab nach der Siedepunktmethode $M = 198$ statt 165. Beim Kochen des Amidothiophenols mit Nitrosodimethylanilinechlorhydrat in Alkohol entstand keine Färbung, während die Ortho- und Metaverbindung hiermit leicht zu violetten Farbstoffen zusammentreten.

Oxydirt man die Lösung in Eisessig mit Permanganat, bis die Färbung einige Minuten bestehen bleibt, und erhitzt das abgesehene Oxydationsproduct mit Schwefelsäure auf 100° während einer halben Stunde, so entsteht Sulfanilsäure bis zu 60 pCt. der theoretischen Menge. Identificirt wurde diese durch die Bestimmung des Krystallwassergehaltes, die Bildung von Helianthin und die Ueberführung in Chinon beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Die Base, Schmp. 80°, ist also *p*-Diamidophenyldisulfid.

Ersetzt man nach Sandmeyer's Methode die Amidogruppen durch Brom, so entsteht unter gleichzeitiger Spaltung durch das reducirende Cuprosalz das *p*-Bromthiophenol. Ich fand den Schmelzpunkt der aus Aether krystallisirenden farblosen Verbindung zu 73°, wie dies Hübner und Alsberg¹⁾ angegeben haben. Auch erhielt ich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die sehr charakteristische, intensiv grüne, dann blaue Färbung, mit Bleizucker einen gelben Niederschlag.

Das Acetylderivat der nicht reducirten Base, dargestellt durch mehrstündiges Sieden dieser mit einem Gemisch gleicher Theile Eisessig und Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus 50procentigem Alkohol in kleinen, schwach gelben, körnigen Aggregaten oder glänzenden Plättchen vom Schmp. 205°. Giebt in salzsaurem Sprit mit Bleisuperoxyd keine Färbung.

¹⁾ Ann. d. Chem. 156, 327,

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2S_2O_2$.

Procente: C 57.8, H 4.8, N 8.4.

Gef. » » 57.4, » 4.9, » 8.2.

Nun hat E. B. Schmidt¹⁾ aus Chlorschwefel und Acetanilid ein Dithioacetanilid vom Schmp. 215–217° erhalten. Dies gab durch Verseifung u. s. w. eine aus heissem Wasser in schönen, oft zolllangen, glasglänzenden und grünlich gefärbten, dünnen Nadeln krystallisirende Base vom Schmp. 78–79°. Das Chlorhydrat konnte Schmidt nicht darstellen wegen zu grosser Veränderlichkeit an der Luft.

R. Leuckart²⁾ hat nach der nach ihm benannten Methode *p*-Amidothiophenol dargestellt, aber nicht weiter untersucht. Das von ihm erhaltene Acetamidoparathiophenol krystallisirt aus Alkohol in schönen Blättchen vom Schmp. 163°, wurde aber nicht analysirt. Durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung wurde *p*-Acetamidophenyldisulfid in hellgrauen Blättern vom Schmp. 213–214° erhalten. Die daraus dargestellte Base ist nach Leuckart leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr leicht zersetzlich und schmilzt bei 81–82°. Genannter Autor hält sie für identisch mit dem Schmidt'schen Präparat. Weitere Angaben fehlen.

Ich habe nach Leuckart's Methode aus *p*-Nitranilin das *p*-Amidothiophenol dargestellt und dieses, sowie das daraus erhältliche Disulfid mit den von mir erhaltenen Basen identificirt durch die Farbenreactionen, sowie durch den Schmelzpunkt der Base. Doch schmolz das aus dem *p*-Amidothiophenol erhaltene Acetamidoparathiophenol bei 182° und bildete bei langsamer Ausscheidung aus der weingeistigen Lösung feine, glänzende, farblose, bis 5 mm lange Nadeln, ebenso wie das aus der von mir dargestellten Base erhaltene Product. Es ist somit auch der synthetische Beweis für die Parastellung der Amidogruppen in dem Diamidophenyldisulfid vom Schmp. 80° erbracht.

Da aus dem diese Base enthaltenden Reaktionsgemisch durch längeres Erhitzen bei wenig erhöhter Temperatur das Thioanilin vom Schmp. 85° entsteht, so wird schon hierdurch für dieses die Auffassung als *p*-Diamidophenylsulfid wahrscheinlich, so dass im Vereine mit den oben mitgetheilten Thatsachen gesagt werden darf: Schwefel tritt bei der Einwirkung auf freies Anilin in die Orthostellung zur Amidogruppe, indem zunächst *o*-Diamidophenyldisulfid, dann *o*-Diamidophenylsulfid oder das Thioanilin von Merz und Weith, Schmp. 105°, entsteht, während bei Gegenwart von Salzsäure *p*-Diamidophenyldisulfid und weiter *p*-Diamidophenylsulfid oder Thioanilin vom Schmp. 85° entsteht.

¹⁾ Diese Berichte 11, 1168.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 41, 197. Vergl. auch G. Lustig, Gazz. chim. 21, 213.

An Stelle von Salzsäure kann auch, jedoch nur unvortheilhaft, Schwefelsäure verwendet werden.

Zur Trennung des Disulfides vom Monosulfid, denn das Reaktionsgemisch kann beide zugleich enthalten, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, setzt man zu dem Basengemisch eine 3procentige Lösung von Schwefelsäure in Wasser, so dass annähernd das doppelte der zur Salzbildung nöthigen Säure vorhanden ist, und erhitzt zum Sieden. Ist viel Disulfid vorhanden, so bleibt ein Theil des Sulfates ungelöst, der Rest scheidet sich beim Erkalten nahezu quantitativ ab. Das Sulfat des Monosulfides ist dagegen sehr leicht löslich.

Zum Vergleiche wurde das *m*-Amidothiophenol nach Leuckart's Methode¹⁾ dargestellt. Dieses giebt mit Bleisuperoxyd in salzsäurehaltigem Sprit nur eine unbedeutende Braungelbfärbung. Beim Kochen mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in Alkohol entsteht eine intensiv grüne Lösung, beim Eingiessen in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure schlägt die Farbe in ein prächtiges Rothblau um. Das Acetyl-*m*-amidothiophenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, dünnen, fächerartig gruppirten Nadeln vom definitiven Schmp. 208°.

Steigert man bei der Darstellung des neuen Thioanilins oder des *p*-Disulfides schliesslich die Temperatur auf 190—195° und erhält dabei während 2 Stunden, so entsteht Thiodiphenylamin in grosser Menge neben einem neuen Körper, der im unreinen Zustande ein braungelbes, durch Oxydation an der Luft sich grünfärbendes Harz darstellt, durch ein complicirtes Isolirungsverfahren aber in langen gelben Nadeln erhalten werden kann. Die Untersuchung über diesen letzten Theil der Reaction zwischen Schwefel und salzsaurem Anilin, wie auch zwischen Schwefel und *o*-Toluidin habe ich bereits abgeschlossen und werde thunlichst bald darüber berichten.

520. Roland Scholl: Ueber Formylchloridoxim, das erste Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Fulminate.

(Eingegangen am 13. October.)

Vor etwa 10 Jahren haben Carstaujen und Ehrenberg²⁾ gleichzeitig mit Steiner³⁾ die für die Constitutionserkenntniss der Fulminate grundlegende Beobachtung gemacht, dass Knallquecksilber mit concentrirter Salzsäure behandelt in Hydroxylamin und Ameisen-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 41, 197.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 25, 232.

³⁾ Diese Berichte 16, 1484 und 2420.

säure zerfällt. Diese Reaction, deren quantitativer Verlauf später von Ehrenberg¹⁾ und von Divers²⁾ näher verfolgt worden ist, hat zum Verlassen der Kekulé'schen Nitroacetonitrilformel wesentlich beigetragen, und man glaubte seit jener Zeit in ihr die erste Dauerphase der Einwirkung von Salzsäure auf Fulminate festgelegt zu haben.

Schon vor 2 Jahren habe ich gefunden, dass dies nicht der Fall ist, dass vielmehr zunächst eine ätherlösliche, prachtvoll krystallisirende Verbindung von höchst zersetzlicher Natur entsteht, welche leicht in Fulminate zurückverwandelt werden kann. Diesen Befund habe ich in meiner im Februar 1893 erschienenen Habilitationsschrift³⁾ in folgenden Worten mitgetheilt: »Wie ich a. a. O. ausführlich darlegen werde, entsteht beim Behandeln von Fulminaten mit concentrirter Salzsäure in der Kälte zunächst ein salzsaures Salz der Knallsäure von der Zusammensetzung $C_2H_2N_2O_3 \cdot 2HCl$ als sehr krystallisationsfähige, aber äusserst zersetzliche Substanz, die sich wieder in Fulminate zurückverwandeln lässt. Ihre Lösung in concentrirter Salzsäure erleidet beim Erwärmen sofort, in der Kälte langsam die oben für Knallsäure angeführte Zersetzung in Hydroxylamin und Ameisensäure.« Mit der weiteren Veröffentlichung meiner diesbezüglichen Untersuchungen glaubte ich mich um so weniger beeilen zu müssen, als bald darauf Holleman⁴⁾ in diesen Berichten in einer Arbeit: »Ueber die Structurformel der Fulminate und über das Dibromnitroacetonitril« sich über verschiedene Punkte meiner Schrift, u. a. auch über den eben erwähnten Befund in ausführlicher Weise hat vernehmen lassen.

In dem letzten mir eben zu Gesicht gekommenen Hefte von Liebig's Annalen⁵⁾ findet sich nun eine sehr interessante, inhaltsreiche Arbeit von Nef über die Knallsäure, worin derselbe, offenbar in Unkenntniss meiner Resultate, bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Fulminate zu den nämlichen experimentellen Ergebnissen gelangt ist, wie ich vor bereits 2 Jahren. Derselbe scheint sich im Uebrigen über die einschlägige Literatur hinreichend orientirt zu haben und es dürfte ihm bei einiger Sorgfalt auch die obige leicht auffindbare Arbeit von Holleman nicht entgangen sein. Nef hat auf Grund weiterer Reactionen für das primäre Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Fulminate, welches ich ursprünglich für ein salzsaures Salz der Knallsäure hielt, die Formel eines Monochlorformoxims (Formylchloridoxims) $Cl.HC:NOH$ aufgestellt und ich trete dieser recht wahrscheinlich gemachten An-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 30, 38. ²⁾ Journ. of the Chem. Soc. 45, 19.

³⁾ »Entwicklungsgeschichte und kritisch-experimenteller Vergleich der Theorien über die Natur der sogenannten Knallsäure und ihrer Derivate« (München und Leipzig, Verlag von J. F. Lehmann). Seite 53, Anm. 1.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 1403. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 280, 303.

sicht bei. Seine analytischen Belege für die Formel bestehen indess lediglich in drei Chlorbestimmungen, deren zwei um je 2 pCt., eine um 3 pCt. von dem berechneten Werthe abweichen. Dem gegenüber glaube ich mit der Veröffentlichung der Ergebnisse meiner Untersuchung, welche die Nef'sche Publication in mancher Hinsicht, namentlich aber in der Genauigkeit der analytischen Resultate ergänzen, nicht zögern zu sollen.

Die Veranlassung zur Auffindung des Formylchloridoxims gab mir die auffallende Beobachtung, dass sich aus der Lösung, welche man durch Eintragen von Knallquecksilber in concentrirte Salzsäure erhält, durch Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak unverändertes Knallquecksilber niederschlagen liess. Bei dem Versuche, die vermuthlich in dieser Lösung vorhandene freie Knallsäure durch Aether zu extrahiren, wurde beim Abdunsten des letzteren eine in laugen Nadeln krystallisirende höchst zersetzliche Substanz von scharfem, durchdringendem Geruche erhalten, welche in wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid und Ammoniak Knallquecksilber, mit Silbernitrat ein explosives Gemisch von Knallsilber mit Chlorsilber lieferte. Aus diesem Gemisch konnte das Chlorsilber mittels heisser, concentrirter Salpetersäure in solcher Menge isolirt werden, dass seine Entstehung nicht durch die nur sehr geringe Verunreinigung der unbeständigen ätherlöslichen Krystalle durch Quecksilberchlorid bedingt sein konnte¹⁾. Die Krystalle bestanden demnach nicht aus freier Knallsäure, sondern aus einem chlorhaltigen Derivate derselben, für welches Nef, wie erwähnt, die Constitution eines Formylchloridoxims ziemlich sicher nachweisen konnte. Da bei der grossen Unbeständigkeit des Körpers die Benutzung zeitraubender Reinigungsmethoden ausgeschlossen war, mussten die Darstellungsbedingungen so gewählt werden, dass die Beimengung anderer Substanzen ausgeschlossen wurde. Das liess sich bei Anwendung des in Lösung leicht zugänglichen Natriumfulminates als Ausgangssubstanz unschwer erreichen.

Das Knallnatrium wurde folgendermaassen erhalten: 1 Theil roines, durch Ausfällen aus der Lösung des Cyankaliumdoppelsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenes Knallquecksilber wurde, mit 2 Theilen Wasser überschichtet, so lange mit 4procentigem Natriumamalgam in einem starken verschlossenen Cylindergefässe unter anfänglicher Kühlung mit Eiswasser geschüttelt, bis in einem Tropfen der Lösung durch Schwefelammon kein Quecksilber mehr nachweisbar war. Wurde die so erhaltene Lösung von Knallnatrium mit einer titrirten, zur völligen Zersetzung des Knallnatriums nicht hinreichenden Menge verdünnter

¹⁾ Während bekanntlich Quecksilberchlorid einer wässrigen Lösung durch Aether leicht entzogen werden kann, wird es aus concentrirter Salzsäure nur in sehr geringer Menge aufgenommen.

Salzsäure versetzt, so hatte sich Formylchloridoxim auch nicht spurenweise gebildet, beim Ausschütteln mit Aether wurde vielmehr eine Substanz erhalten, welche mit Silbernitrat ein weisses, nicht explosives, von Chlorsilber verschiedenes Silbersalz lieferte. Beim Eintragen der Knallnatriumlösung in einen starken Ueberschuss von verdünnter Salzsäure entstand zwar Formylchloridoxim neben anderen ätherlöslichen Substanzen, aber nur in geringer Menge, reichlich hingegen und sofort in reinem Zustande bei Anwendung von concentrirter Salzsäure nach folgendem Verfahren:

Man giesst 1 Theil Knallnatriumlösung unter guter Eiskühlung in 2 Theile gewöhnliche concentrirte Salzsäure (spec. Gew. 1.183 bei 15.5°), filtrirt vom ausgeschiedenen Chlornatrium rasch an der Pumpe ab und schüttelt nun im Scheidetrichter mit $\frac{1}{4}$ Volum Aether unter Kühlung am Brunnen, wodurch der Körper nahezu vollständig ausgezogen wird. Der Aether wird durch Chlorcalcium getrocknet und auf einer grossen, flachen Uhrscheibe durch einen kräftigen trockenen Luftstrom rasch abgeblasen. Das in prachtvollen langen Nadeln auskrystallisirende Formylchloridoxim wird rasch auf porösem Thon mit tief siedendem Petroläther, worin es nahezu unlöslich, gewaschen und in einem zum Schutz gegen Feuchtigkeit gut verschlossenen Kölbchen bei 0° aufbewahrt¹⁾. Auch so hält es sich indessen selten länger als $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde. Es beginnt klebrig zu werden und zersetzt sich nun, indem der Stopfen des Kölbchens ausgeschleudert wird, unter starker Temperatursteigerung, plötzlicher Entwicklung salzsaurer Dämpfe und Hinterlassung eines aufgeblähten weissen Rückstandes, der nach seinen Reactionen wohl im Wesentlichen aus salzsaurem Hydroxylamin besteht. Bisweilen tritt, namentlich wenn die eben aus der ätherischen Lösung auskrystallisirte Substanz eine bläuliche Färbung zeigt, diese Zersetzung, wenn nicht sofort mit Petroläther gewaschen wird, schon nach 2 bis 3 Minuten ein.

Von einem Abwägen des Körpers in Substanz, zum Zwecke der Analyse, wurde daher Abstand genommen und sein Gewicht durch Eintragen in eine abgewogene Menge Wasser und Wiederwägen der erhaltenen Lösung ermittelt. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurde so mit einer wässrigen Lösung im Porzellanschiffchen ausgeführt und die zur Lösung benutzte Wassermenge von der gefundenen in Abzug gebracht. Für die Stickstoffbestimmung

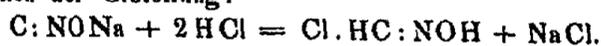
¹⁾ Die Ausbeuten an reiner Substanz sind gering und betragen wegen der grossen Flüchtigkeit des Körpers aus circa 10 g Knallquecksilber selten mehr als 0.5 g. Nef giebt für sein Verfahren (Abdestilliren des Aethers bis auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volums, Weiterconcentriren bei vermindertem Drucke und schliesslich rasches Verdunsten im Vacuum-Exsiccator. Arbeiten bei möglichst kalter Wintertemperatur) keine Ausbeuten an.

nach Dumas wurde eine beliebige Menge einer ebenso bereiteten, ihrem Procentgehalte nach also bekannten wässrigen Lösung in ein kleines Glaskügelchen mit langem capillaren Ansatzrohr eingefüllt und das Gewicht der angewandten Substanz aus dem der eingefüllten Lösung berechnet. Zum Füllen wurde das Capillarkügelchen unter einer Vacuumglocke mit der capillaren Oeffnung in die Lösung hineingestellt, nun evacuirt bis keine Luftblasen aus der capillaren Oeffnung mehr austraten und durch darauf folgendes Oeffnen des Lufthahnes die Lösung in das Kügelchen hineingedrückt. Das Chlor wurde gleichfalls in wässriger Lösung durch directes Ausfällen mit Silbernitrat bestimmt.

Analyse: Ber. für Cl. HC : NOH.

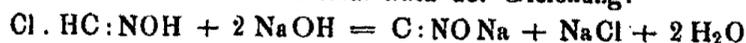
Procente: C 15.09, H 2.52, N 17.61, Cl 44.65.
Gef. » » 14.27, 14.39, » 2.90, 3.02, » 16.15, 16.19, » 44.40.

Die neue Substanz entspricht also in ihrer Zusammensetzung einem Formylchloridoxim und ist aus Knallnatrium (Carbyloximnatrium) entstanden nach der Gleichung:



Dass die gefundenen Zahlen namentlich im Stickstoffgehalte von den berechneten etwas abweichen, kann bei der indirecten Bestimmungsweise, der nothwendigen Verdünnung der zur Analyse benutzten wässrigen Lösungen und der grossen Flüchtigkeit der Substanz nicht auffallend sein. Die sich aus der Analyse ergebende Formel wurde überdies durch die Rückverwandlung des Körpers in Knallquecksilber bestätigt.

Ueberführung von Formylchloridoxim in Knallquecksilber. Es konnten nämlich die Bedingungen festgestellt werden, unter welchen sich die Rückverwandlung in Knallquecksilber nahezu quantitativ vollzieht. Eine beliebige, ihrem Gewichte nach abschätzbare Menge Formylchloridoxim wird unter guter Eiskühlung und stetem Umschütteln langsam in eine abgewogene Menge eiskalter, doppelt normaler Natronlauge eingetragen, welche etwa doppelt so viel Natron enthält, als sich für die vollständige Umsetzung in Natriumfulminat und Chlornatrium nach der Gleichung:



berechnet und nun durch Zurückwägen der so erhaltenen gelblichen Lösung von Knallnatrium das Gewicht des angewandten Formylchloridoxims genau bestimmt. Da Knallquecksilber auch in kaltem Wasser etwas löslich ist, wird diese Lösung von Knallnatrium, um die Wassermenge nicht zu vergrössern, mit einer dem Natron entsprechenden Menge Quecksilberchlorid in ätherischer Lösung 10 Minuten lang durchgeschüttelt, der Aether durch Abpipettiren und Einstellen in heisses Wasser entfernt und der Niederschlag, welcher aus einem Gemisch von Knallquecksilber und Quecksilberoxyd be-

steht, gerade bis zur Lösung des letzteren tropfenweise mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure mit 2 Vol. Wasser versetzt. Das erhaltene Knallquecksilber wird auf einem kleinen, bei 100° getrockneten und gewogenen Filterchen gesammelt, ein Mal mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Aus 0.1900 g Formylchloridoxim wurden so 0.2932 g Knallquecksilber erhalten, d. h. 86.4 pCt. der nach der Formulirung $2 \text{HCl} \cdot \text{C} : \text{NOH} \rightarrow (\text{C} : \text{NO})_2 \text{Hg}$ berechneten Menge. Die Identität des so dargestellten weissen explosiven Salzes mit Knallquecksilber wurde ausser durch den mikroskopischen Vergleich erwiesen

1. durch die Analyse:

Ber. für Knallquecksilber, $(\text{C} : \text{NO})_2 \text{Hg}$.
 Procents: Hg 70.42.
 Gef. » » 70.05.

2. durch Umwandlung in Formylchloridoxim. 0.017 g des Salzes wurden in einem Glühröhrchen unter Kühlung in concentrirter Salzsäure gelöst, wobei eine geringe Trübung von Calomel entsteht, die Lösung mit Aether geschüttelt, letzterer mit Kapillarpipette in ein zweites Röhrchen übergeführt und hier mit einem Stückchen Chlorcalcium getrocknet. Auf dem Uhrglas verdunstet, hinterlässt der Aether prächtige Kryställchen, die alle Eigenschaften des Formylchloridoxims zeigten¹⁾.

Eigenschaften und Verhalten des Formylchloridoxims.
 Das Formylchloridoxim ist eine äusserst flüchtige Substanz und kann bisweilen als Sublimat an den kälteren Gefässwandungen erhalten werden. Es hat einen scharfen, stechenden Geruch und ist offenbar giftig, denn es bewirkt, längere Zeit eingeathmet, Uebelsein, Leibschmerzen und andauernden Blutandrang nach dem Kopfe. Dasselbe ist, wie bereits erwähnt, zwar nicht explosiv, aber von äusserst zersetzlicher Natur. Beim vorsichtigen Erwärmen auf dem Uhrglase durch den darunter gehaltenen Finger kann es mitunter ohne Zersetzung zum Schmelzen gebracht werden und erstarrt dann bei rascher Wegnahme des Fingers, besonders beim Abkühlen auf 0°, sofort wieder. Bei längerem und stärkerem Erwärmen dagegen tritt plötzliche Zersetzung ein. Es verbrennt mit deutlich pfeifblüthrother, offenbar von Cyan herrührender, Färbung der Flamme.

In Petroläther ist das Formylchloridoxim nahezu unlöslich, in Schwefelkohlenstoff ziemlich schwer, in den übrigen organischen Solventien und in Wasser sehr leicht löslich. Diese Lösungsmittel beeinflussen seine Beständigkeit in wechselndem Sinne. In Amylbenzoat und in *m*-Xylol, welche beiden ursprünglich als Lösungsmittel zum Abwägen des Körpers für die Analyse benutzt werden

¹⁾ Kann als scharfe Reaction auf Fukminate benutzt werden.

sollten, tritt bei gewöhnlicher Temperatur schon innerhalb 5 Minuten unter starker Bildung salzsaurer Nebel Zersetzung ein. Reiner, wasserfreier Gährungsamylalkohol löst das Formylchloridoxim völlig klar auf. Nach wenigen Minuten tritt aber fast plötzlich unter Gestehen der ganzen Masse Ausscheidung eines festen Körpers ein (0.1984 g aus 0.3078 g Oxim), der sich durch Reactionen und

Analyse: Ber. für $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

Procente: Cl 51.0

Gef. » » 50.6

als salzsaures Hydroxylamin erwies. In trockenem, über Chlorecalcium befindlichem Aether lässt sich das Formylchloridoxim dagegen längere Zeit, bei Temperaturen unter 10^0 nach meinen Erfahrungen bis 3 Wochen lang ohne bedeutende Zersetzung aufbewahren und krystallisiert nach dieser Zeit unverändert wieder aus, während es in feuchtem Aether nur 2 bis 3 Tage haltbar ist. Wasser scheint demnach die Zersetzung zu befördern. Nach kurzem Stehen einer frisch bereiteten wässrigen Lösung im überdeckten Bechergläschen tritt deutlich wahrnehmbar und sich allmählich verstärkend ein Geruch nach Blausäure auf, was ich seinerzeit für die Folge beginnender Zersetzung hielt. Nef hält diesen Geruch für den der freien Knallsäure, eine Annahme, der nicht beizupflichten ich keine Ursache habe.

Das Verhalten des Formylchloridoxims gegen concentrirte Salzsäure entspricht, wie zu erwarten, dem des Knallquecksilbers. Nach 1stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur enthält die Lösung salzsaures Hydroxylamin und giebt an Aether keine Krystalle mehr ab. Dass die Bildung von salzsaurem Hydroxylamin hierbei in quantitativem Sinne verläuft, wurde durch einen Versuch zahlenmässig festgestellt. Das Oxim wurde in ein gewogenes Gemisch gleicher Volume gewöhnlicher concentrirter Salzsäure und Wasser eingetragen und sein Gewicht durch Wiederwägen der Lösung bestimmt. Nachdem letztere auf dem Wasserbade zum grössten Theile eingedampft, wurde im Vacuum über gebranntem Kalk bis zu constantem Gewicht getrocknet. Aus 0.1317 g Formylchloridoxim waren 0.1215 g nahezu reines, salzsaures Hydroxylamin entstanden statt der berechneten 0.1151 g. Das Zuviel im Befunde dürfte daher rühren, dass beim Bereiten der Lösung aus der bereits gewogenen, ziemlich concentrirten Salzsäure Chlorwasserstoff entwich und daher ein zu kleines Gewicht Substanz in Rechnung gebracht worden war. Dem erhaltenen salzsauren Hydroxylamin waren nur Spuren von Chlorammon beigemischt, welche in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Platinchlorid versetzt, 0.0074 g Platinsalmiak lieferten, während Oxalsäure auch nicht in Spuren nachgewiesen werden konnte.

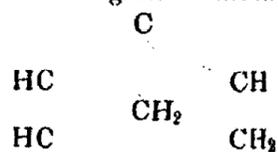
Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

521. Alfred Einhorn und Richard Willstätter: Ueber die isomeren *p*-Methylen-dihydrobenzoesäuren.

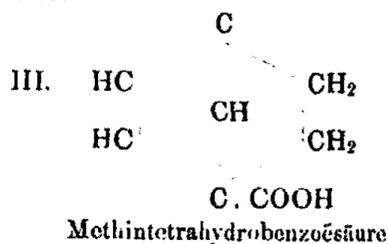
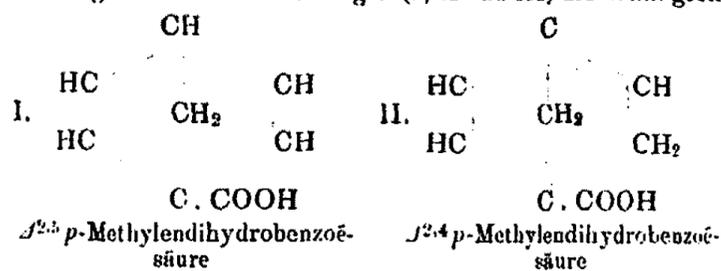
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. October.)

Durch die Spaltung des Anhydroecgoninäthylesterjodmethylats mit Alkalien haben Einhorn und Tabara¹⁾ eine als *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure bezeichnete ungesättigte Carbonsäure von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_8O_2$ dargestellt, für welche wir²⁾ vor Kurzem auf Grund einer eingehenden Untersuchung ihrer Reductionsproducte folgende Constitutionsformel aufgestellt haben:



Zu der Annahme, dass die *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure ein Ringsystem enthält, welches aus der Combination zweier Cyklopentenringe besteht und dessen Peripherie einen Sechsring bildet, hatte uns die Beobachtung geführt, dass sich aus ihr zwei verschiedene Reihen von hydrirten Säuren gewinnen lassen, nämlich hydrirte *p*-Toluylsäuren und andererseits isomere Säuren, welche wir als der Aethylcyklopentancarbonsäurereihe zugehörig betrachten. Auf Grund dieser Annahme war uns zwischen den Constitutionsformeln von drei möglichen stellungsisomeren Verbindungen (I, II und III) die Wahl geblieben:



¹⁾ Diese Berichte 26, 324.

²⁾ Einhorn und Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 96 und R. Willstätter, Ueber die Constitution und Reduction der *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure, Inaug.-Diss. München 1894.

und durch die Untersuchung der Addition von Bromwasserstoff hatten wir die Ueberzeugung erlangt, dass der Spaltungssäure des Anhydroecgonins die Constitution (nach Formel II) einer $A^{2,4}$ -*p*-Methylen-dihydrobenzoësäure zukomme.

Die bei derartig constituirten *p*-Methylen-dihydrobenzoësäuren möglichen Isomeriefälle haben wir damals nur ganz kurz berührt, dieselben aber inzwischen experimentellem Studium unterzogen, dessen Resultate wir als eine Bestätigung der citirten Auffassung von der Constitution der *p*-Methylen-dihydrobenzoësäure betrachten dürfen.

Unsere vor Kurzem entwickelte Auffassung von der Constitution der Spaltungssäure des Anhydroecgonins liess nämlich die Existenz von mehreren isomeren *p*-Methylen-dihydrobenzoësäuren möglich erscheinen: in der That sind nunmehr drei Isomere bekannt.

Eine der $A^{2,4}$ -*p*-Methylen-dihydrobenzoësäure isomere, durch den um über 20° höheren Schmelzpunkt von ihr unterschieden, im übrigen sehr ähnliche Säure haben Einhorn und Friedländer¹⁾ aus den Jodmethylenen von *R*- und *L*-Ecgoninestern durch die Spaltung mit Alkali dargestellt. Wir haben durch den Vergleich der Amide beider Säuren eine weitere Bestätigung für die Verschiedenheit gefunden und ferner constatirt, dass die Spaltungssäure des Ecgonins bei der Hydrirung mit Natrium in amylnalkoholischer Lösung dasselbe Reductionsproduct, Aethylcyclopentancarbonsäure, liefert wie die Methylen-dihydrobenzoësäure von Einhorn und Tabara.

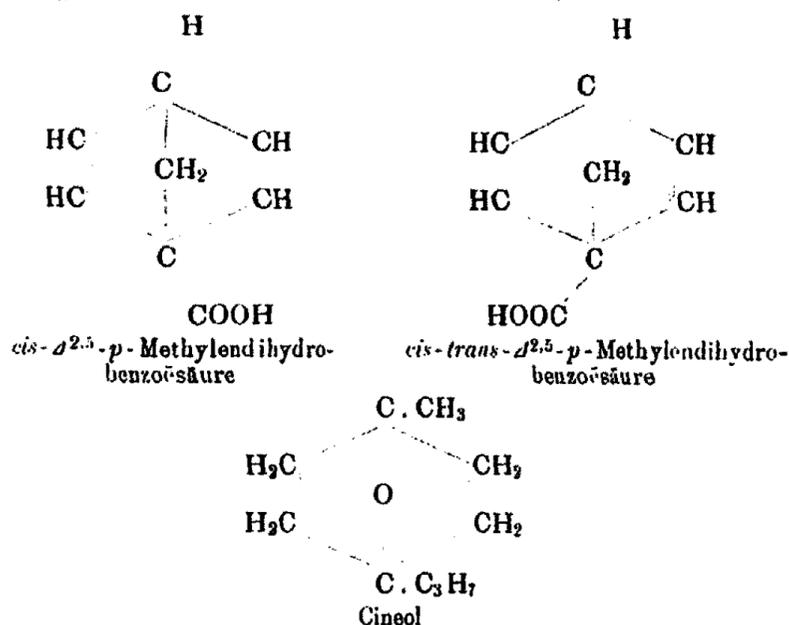
Während die $A^{2,4}$ -*p*-Methylen-dihydrobenzoësäure durch andauerndes Kochen mit wässriger Natronlauge nicht verändert wird (abgesehen von partieller Verharzung), resultirt bei zwölfstündigem Kochen mit alkoholischem Kali ein Gemenge, in welchem die höher schmelzende Einhorn-Friedländer'sche Säure vorherrscht, aber auch unveränderte Säure noch vorhanden ist. Dagegen findet durch noch länger andauerndes Kochen mit alkoholischer Kalilauge vollständige Ueberführung in eine neue (dritte) isomere Säure statt, welche flüssig ist und deren Amid bedeutend niedriger schmilzt wie das der Ausgangs-Verbindung.

Was die Constitution der höher schmelzenden *p*-Methylen-dihydrobenzoësäure und der flüssigen isomeren Säure betrifft, so kommen nur zwei Annahmen in Betracht: die beiden Verbindungen sind entweder geometrisch-isomere Formen der $A^{2,5}$ -*p*-Methylen-dihydrobenzoësäure oder dieselben sind stellungsisomer, nämlich die eine $A^{2,5}$ -*p*-Methylen-dihydrobenzoësäure, die andere Methintetrahydrobenzoësäure.

Während nämlich die $A^{2,4}$ -*p*-Methylen-dihydrobenzoësäure gemäss den von v. Baeyer entwickelten Anschauungen über die Configuration

¹⁾ Diese Berichte 26, 1482 (1490) und Albert Friedländer, Ueber Nor-Rechts Ecgonin, Inaug.-Diss. München 1893.

der Polymethylderivate nur in einer Form möglich ist, lässt sich für die $\Delta^{2,5}$ -*p*-Methylen-dihydrobenzoesäure die Möglichkeit der Existenz in zwei geometrisch isomeren Formen annehmen,



wenn man mit von Baeyer¹⁾ für das bis zu einem gewissen Grad analog constituirte Cineol an diese Möglichkeit glaubt.

Bisher ist allerdings noch kein Fall der Cistrans-Isomerie von Disubstitutionsproducten des Hexamethylens beobachtet worden, bei welchen nur je eine der von den substituententragenden Kohlenstoffatomen ausgehenden Valenzen als ausserhalb der Ringebene liegend anzunehmen ist. Indessen kann man sich an der Hand der Kekulé'schen Atommodelle von der Möglichkeit dieser beiden isomeren Formen überzeugen.

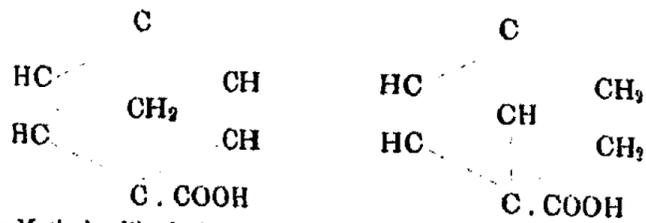
Kommt nun den beiden isomeren Säuren die Constitution einer $\Delta^{2,5}$ *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure zu, so wirkt das Alkali bei der Umwandlung in der Weise, dass die eine der beiden Doppelbindungen ($\Delta^{2,4}$) der Anhydroecgoninspaltungssäure in der Richtung gegen das Carboxyl verschoben wird und zwar von der γ - δ (Δ^4)- in die β - γ (Δ^5)-Stellung, da eine Verschiebung in die α - β ($\Delta^1 = \Delta^6$)-Stellung, wie sie in zahlreichen Fällen bei ungesättigten aliphatischen und alicyclischen Säuren mit Doppelbindung in Δ^2 -Stellung beobachtet wurde, hier ausgeschlossen ist.

Neben dieser Annahme ist aber auch die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, dass in der von Einhorn und Friedländer aufgefundenen, höher schmelzenden und in der neuen, flüssigen Säure die beiden,

¹⁾ Diese Berichte 26, 2866.

²⁾ Ann. d. Chem. 269, 156.

neben der $\Delta^{2,4}$ *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure allein möglichen, stellungsisomeren Verbindungen vorliegen, welche wir als $\Delta^{2,5}$ *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure und Methintetrahydrobenzoesäure bezeichnet haben:



$\Delta^{2,5}$ *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure. *p*-Methintetrahydrobenzoesäure.

In diesem Falle müsste man, da wir gezeigt haben, dass aus der $\Delta^{2,4}$ *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure successive die beiden Isomeren entstehen, zu der nicht recht plausibeln Annahme greifen, dass bei der Behandlung mit alkoholischem Kali zunächst eine Wanderung der Doppelbindung im einen Sinne, weiterhin aber im entgegengesetzten Sinne stattfände. Eine solche Verschiebung der Doppelbindung dürfte aber ohne Analogie sein, nur zum Theil würde ihr die von v. Baeyer constatirte Ueberführung der $\Delta^{2,6}$ in die $\Delta^{2,4}$ -Dihydrophthalsäure entsprechen. Es muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Entscheidung zwischen diesen für die Constitution der isomeren *p*-Methylen-dihydrobenzoesäuren möglichen Annahmen zu treffen.

Experimentelles.

In einer vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung¹⁾: »Ueber das Anhydroecgoninmethylbetrain« haben wir den bei der Esterificirung dieser Verbindung in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure und darauffolgenden Isolirung aus stark alkalischer Lösung erhaltenen *p*-Methylen-dihydrobenzoesäureester beschrieben. Beim Verseifen desselben durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali erhielten wir anfangs ein Gemenge verschiedener *p*-Methylen-dihydrobenzoesäuren, wie die Ueberführung in die Säureamide und fractionirte Krystallisation derselben lehrte, bis wir fanden, dass bei längerem, mehr als 12 stündigem Kochen mit alkoholischem Kali ein einheitliches Verseifungsproduct, ein flüssiges Isomeres der *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure gewonnen wird und dass letzteres einfacher aus der bei 33–34° schmelzenden Säure von Einhorn und Tahara dargestellt werden kann.

Gelegentlich der Vorversuche zur Darstellung des flüssigen Isomeren fanden wir, dass die $\Delta^{2,4}$ -*p*-Methylen-dihydrobenzoesäure durch 12 stündiges Kochen oder durch monatelanges Stehen mit wässriger Natronlauge in der Kälte zum Theil verharzt, im Uebrigen nicht ver-

¹⁾ Einhorn und Willstätter, diese Berichte 27, 2439.

ändert wird, wie der unveränderte Schmelzpunkt der wieder isolirten Säure und derjenige ihres Amids lehrte.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali hingegen entsteht aus der Einhorn-Tahara'schen Spaltungssäure merkwürdiger Weise zu-
förderst die höher schmelzende und bei längerem Kochen endlich die
isomere flüssige Säure, wie aus den folgenden Versuchen hervorging.

2 g *Δ*^{2,4}-*p*-Methylenhydrobenzoësäure vom Schmp. ca. 32° wurden
12 Stunden lang mit 5 g Kaliumhydroxyd gelöst in 10 g absolutem
Alkohol im Wasserbade erwärmt, dann wieder isolirt. Die rasch kry-
stallinisch erstarrende Säure hatte nunmehr den unscharfen Schmp. 48
bis 51°, während Einhorn und Friedländer¹⁾ den Schmelzpunkt
der aus den Ecgoninestern dargestellten Methylendiohydrobenzoësäure
zu 55—56° angeben. Die Säure wurde in das Amid übergeführt,
welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 104—107° schmolz,
während der Schmelzpunkt des Amids der Ausgangsverbindung bei
125—126°, des Amids der reinen, bei 55—56° schmelzenden Iso-
meren bei 101—102° (siehe unten) liegt.

Flüssige *p*-Methylendiohydrobenzoësäure.

Zur Darstellung der neuen flüssigen Säure wurden 5 g *Δ*^{2,4}-*p*-Me-
thylendiohydrobenzoësäure von Einhorn und Tahara mit 12 g Ka-
liumhydroxyd in 25 g absolutem Aethylalkohol gelöst und 48 Stunden
lang unter Rückfluss gekocht; dann wurde die alkoholische Lösung
mit Wasser verdünnt, der Alkohol abgedunstet und die Lösung ange-
säuert. Zur Extraction der ausgeschiedenen öligen Säure diente Li-
groïn, welches die in beträchtlicher Menge (bis zu einem Drittel der
Substanz) gebildeten harzigen Verunreinigungen ungelöst lässt. Nach
dem Verdunsten des Extractionsmittels blieb die braungefärbte, ölige
Säure zurück, sie wurde zur Reinigung unter vermindertem Druck
destillirt (bei gewöhnlichem Druck siedet sie nicht ohne Zersetzung).
Bei 20 mm Druck ging dieselbe bei circa 160° völlig unzersetzt über
als schwach gelblich gefärbtes, ziemlich dickflüssiges Oel, welches bei
vierstundenlangem Aufbewahren in einer Kältemischung von —20°
nicht krystallinisch erstarrte, ebensowenig beim Eintragen von Kry-
stallen der isomeren Methylendiohydrobenzoësäuren.

Das Kupfersalz der flüssigen Säure bildet einen amorphen grünen
Niederschlag und ist schwer löslich, das Silbersalz einen amorphen,
weissen Niederschlag, der aus kochendem Wasser in feinen Nadelchen
krystallisirt, das Baryumsalz ist leicht löslich.

Die neue Säure ist in Ligroïn viel leichter löslich als die kry-
stallisirenden Isomeren.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1491.

Analyse: Ber. für $C_8H_9O_9$.

Procente: C 70.59, H 5.88,
Gef. » » 70.87, » 5.96,

Amid der flüssigen *p*-Methylendihydrobenzoesäure,
 $C_7H_7 \cdot CONH_2$.

Zur sicheren Unterscheidung der isomeren Säuren und Feststellung ihrer Homogenität bedienten wir uns der Amide.

Das Amid der *p*-Methylendihydrobenzoesäure haben wir früher beschrieben¹⁾; es schmilzt bei 125.5°.

Die flüssige *p*-Methylendihydrobenzoesäure wurde unter sorgfältiger Kühlung mit der berechneten Menge Fünffachchlorphosphor in kleinen Portionen versetzt und das erhaltene Gemenge von Säurechlorid und Phosphoroxchlorid in bei 0° gesättigtes wässriges Ammoniak tropfenweise, ebenfalls unter guter Kühlung, eingetragen. Das ausgeschiedene Amid wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, worin es in der Wärme leicht, schwerer in der Kälte löslich ist, unter Anwendung von Thierkohle und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Aether, worin es leicht löslich ist, gereinigt und für die Analyse im evacuirten Exsiccator an einem kühlen Ort aufbewahrt. Es ist sehr unbeständig (in viel höherem Grade als die freie Säure und auch als das Amid der *p*-Säure) und verschmiert bei mehrstündigem Stehen an der Luft an einem heissen Sommertag vollständig. — In Alkohol ist das Amid sehr leicht löslich; beim Umkrystallisiren aus Wasser scheidet es sich gewöhnlich in Oeltröpfchen aus, die rasch zu farblosen, flachen Krystallblättern erstarren; es schmilzt bei 90°.

Analyse: Ber. für C_8H_9NO .

Procente: C 71.11, H 6.67.
Gef. » » I.) 70.61, II. 71.26; » I. 6.18, II. 7.00.

Amid der *p*-Methylendihydrobenzoesäure von Einhorn
und Friedländer: $C_7H_7 \cdot CONH_2$.

Dieses Amid wurde aus der Spaltungssäure (vom Schmp. 55—56°) der Ecgoninesterjodmethylate ganz ebenso dargestellt wie das oben beschriebene; es hat recht ähnliche Eigenschaften, ist aber leicht rein zu erhalten und beständiger. Es krystallisirt in feinen, glänzenden, weissen Nadelchen und schmilzt nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser constant bei 101—102°.

Analyse: Ber. für C_8H_9NO .

Procente: C 71.11, H 6.67.
Gef. » » 70.76, » 6.62.

¹⁾ Einhorn und Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 123.

²⁾ Das Material für die Analyse I war nicht aus Aether umkrystallisirt und einige Zeit bei Luftzutritt aufbewahrt worden.

Reduction der *p*-Methyldihydrobenzoësäure von
Einhorn und Friedländer.

Zur Perhydrirung der bei 55—56° schmelzenden Säure verfahren wir ebenso wie bei der vor Kurzem beschriebenen¹⁾ Darstellung der (1,4)-Aethylecyclopentancarbonsäure aus der Anhydroecgoninspaltungssäure; das, wie l. c. angegeben, isolirte, mit Kaliumpermanganat gereinigte Reductionsproduct stimmte in sämmtlichen Eigenschaften (z. B. Sdp. 245—248°) mit der Aethylecyclopentancarbonsäure überein; zur Sicherheit wurde 1 g der perhydrirten Säure in das charakteristische, sehr schwer lösliche, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Sprit bei 195° schmelzende Amid²⁾ übergeführt³⁾.

522. Alfred Einhorn und Alexander Meyenberg: Ueber die Reduction der *p*-Dimethylamidobenzoësäure und der *p*-Amidobenzoësäure.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 18. October.)

Während die Anthranilsäure bei der Reduction mit Natrium in amyalkoholischer Lösung nach Versuchen, welche wir im letzten Heft dieser Berichte⁴⁾ beschrieben haben, hauptsächlich Hexahydroanthranilsäure und daneben in untergeordneter Menge Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure liefert, gelang es uns bei der Reduction der *p*-Dimethylamidobenzoësäure bisher nur verhältnissmässig geringe Mengen eines basischen Reductionsproductes, nämlich Hexahydrodimethyl-*p*-amidobenzoësäure zu gewinnen, während wir als Hauptproduct Hexahydrobenzoësäure erhielten.

25 g *p*-Dimethylamidobenzoësäure werden in 1500—1700 ccm Amylalkohol gelöst und bei Siedetemperatur mit 140—150 g Natrium reducirt. Dabei entweicht in Strömen Dimethylamin, und es bildet sich eine gallertartige Ausscheidung eines Natronsalzes, welches vollständig wieder in Lösung geht, wenn etwa die Hälfte des Natriums verbraucht ist.

Nach beendeter Reaction schüttelt man die amyalkoholische Lösung wiederholt mit Wasser aus, dunstet den wässerigen Auszug

¹⁾ Einhorn und Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 140.

²⁾ Dieselben, Ann. d. Chem. 280, 146.

³⁾ Die Aethylecyclopentancarbonsäure lässt sich auch aus dem Anhydroecgoninesterjodmethylat direct durch Behandeln mit Natrium in amyalkoholischer Lösung darstellen.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 2376.

so lange auf dem Wasserbade ein, bis sich der gelöste Amylalkohol verflüchtigt hat, und säuert hierauf mit Salzsäure an. Es lassen sich nun mit Aether oder Ligroin reichliche Mengen öli- ger stickstofffreier Säuren extrahiren. Man trocknet die Extracte mit calcinirtem Glaubersalz und erhält dann nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in einer Menge von über 50 pCt. des Ausgangsmaterials ein braunes Oel, welches zum grössten Theil aus Hexahydrobenzoësäure besteht jedoch auch noch eine ungesättigte Säure und wenig Valeriansäure enthält.

Der Nachweis, dass in dem Oel Hexahydrobenzoësäure enthalten ist, wurde zunächst dadurch erbracht, dass wir aus der ammoniakalischen Lösung desselben mit Chlorcalcium das Kalksalz der Hexahydrobenzoësäure ausfällten. Es krystallisirt aus etwa 80 procentigem Spirit in langen, seideglänzenden Nadeln und ist sowohl in Wasser als in absolutem Alkohol schwer löslich. Nachdem dasselbe 2 Tage an der Luft gelegen hatte, wurde es analysirt.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 4\frac{1}{2}aq.$
 Procente: aq 21.6.
 Gef. » » 20.98.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca.$
 Procente: Ca 13.6.
 Gef. » » 13.76.

Beim Zersetzen des Kalksalzes mit verdünnter Salzsäure scheidet sich die Hexahydrobenzoësäure als farbloses Oel ab, welches in Aether aufgenommen wurde und nach dem Verdunsten des letzteren zu grossen tafelförmigen Krystallen erstarrte, die bei 28° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_2.$
 Procente: C 65.63, H 9.38.
 Gef. » » 65.35, » 9.03.

Um die Hexahydrobenzoësäure aus dem direct erhaltenen rohen Säuregemisch vollständig zu isoliren, löst man die öli- gen Säuren in verdünnter Soda und oxydirt in der Kälte mit übermangansaurem Kali bis dessen rothe Farbe bestehen bleibt. Dabei wird die ungesättigte Säure zerstört. Säuert man jetzt wieder an, extrahirt die unangegriffenen Säuren mit Aether oder Ligroin und unterwirft sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels der fractionirten Destillation, so lässt sich die geringe Menge Valeriansäure, welche um 175° herum siedet, von der Hexahydrobenzoësäure trennen, welche letztere erst bei etwa 225° zu destilliren beginnt. Schon die erste zwischen $225-238^\circ$ übergehende grösste Fraction, welche Hexahydrobenzoësäure enthält, erstarrt beim Abkühlen theilweise und erwies sich bei der Analyse als ziemlich reine Hexahydrobenzoësäure

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_2.$
 Procente: C 65.63, H 9.38.
 Gef. » » 65.9, » 9.1.

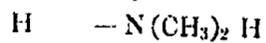
Die zweite kleinere, aber nicht unbeträchtliche Fraction satt, zwischen 238—245°, während von 245—260° nur sehr geringe Mengen seines letzten Destillats übergangen. Dasselbe enthält ausser Hexahydrobenzoësäure noch ein neutrales, stechend riechendes Oel, welches in Alkalien unlöslich ist und von Aether leicht aufgenommen wird. Wir haben diese Substanz, welche offenbar ein Zersetzungsproduct der Hexahydrobenzoësäure ist, noch nicht näher untersucht, wohl aber constatirt, dass auch reine Hexahydrobenzoësäure z. B. bei mehrstündigem Kochen unter Rückfluss ebenfalls theilweise in ein stechend riechendes neutrales Oel übergeht.

Der Mechanismus, welcher von der Dimethyl-*p*-amidobenzoësäure zur Hexahydrobenzoësäure führt, ist complicirt und liesse sich am plausibelsten folgendermaassen erklären.

In der ersten Phase der Reaction entsteht wahrscheinlich Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure. Nach den Erfahrungen, welche wir bei der Hexahydroanthranilsäure gemacht haben, die leicht in Ammoniak und Tetrahydrobenzoësäure zerfällt, darf man annehmen dass auch die hydrirte *p*-Dimethylamidobenzoësäure Neigung zeigen wird in einer zweiten Reactionsphase in Dimethylamin und eine Tetrahydrobenzoësäure (vermuthlich die noch unbekannte *A*₃-Säure) zu zerfallen. Wir haben diese ungesättigte Säure zwar noch nicht in reinem Zustand isolirt, sie bildet aber aller Wahrscheinlichkeit nach einen Bestandtheil unseres Rohsäuregemisches. Dass dieselbe unter den obwaltenden Versuchsbedingungen leicht in Hexahydrobenzoësäure übergehen würde, wäre einleuchtend.

In Anbetracht des billigen Preises der *p*-Dimethylamidobenzoësäure dürfte die beschriebene Reaction auch als Methode zur Darstellung der Hexahydrobenzoësäure Beachtung verdienen, wobei jedoch nicht unerwähnt bleiben soll, dass die rohen öligen Säuren einen äusserst widerlichen, lang anhaltenden Geruch besitzen, der das Arbeiten mit denselben zu einer lästigen Aufgabe macht.

Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure



Dampft man die salzsauren Laugen, aus welchen man die stickstofffreien öligen Säuren entfernt hat, zur Trockne ein und zieht den Salzurückstand hernach mit Alkohol aus, so hinterlässt dieser beim Verdunsten einen braunen Syrup. Derselbe enthält ein Gemenge von Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure und dem zugehörigen Aethyl-

ester, sowie stickstofffreie Zersetzungsproducte, welche sich bei den beschriebenen Operationen gebildet haben. Es ist uns bisher noch nicht gelungen aus diesem Syrup direct krystallisirende Substanzen abzuscheiden. Wir gingen daher zu Versuchen über, welche die Isolirung der Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure durch ihren Ester austreben, wobei genau so wie bei der Darstellung des Hexahydro-anthranilsäureesters verfahren worden ist.

Das syrupöse Gemenge wurde in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas vollständig esterificirt und die nach dem Abdestilliren des Aethylalkohols hinterbleibende, immer noch syrupöse Masse in Wasser eingetragen. Der Flüssigkeit entzog man nun mit Aether beträchtliche Mengen stickstofffreier Zersetzungsproducte und konnte hernach durch Zusatz von Alkali zur sauren Lösung den Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäureester in Form eines stark basisch riechenden Oels zur Abscheidung bringen, seine Menge betrug höchstens 10 pCt. des Ausgangsmaterials. Wir haben diesen Ester noch nicht näher studirt, sondern ihn direct durch ca. 12stündiges Erhitzen mit etwa der 10fachen Menge Wasser auf dem Wasserbad verseift. Dunstet man nach vorausgehender Behandlung mit Thierkohle die wässrige Lösung zur Trockne ein, so hinterbleibt die Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure als spröde, schwach gelb gefärbte Masse. Die Säure ist in Wasser, in Methyl- und Aethylalkohol leicht löslich, hingegen in Aceton, Chloroform, Ligroin und Essigäther so gut wie unlöslich. Auf Zusatz von Chloroform zur heissen alkoholischen Lösung derselben erhält man dicke tafelförmige Krystalle. Giesst man die alkoholische Lösung jedoch unter Umrühren in Chloroform, so scheidet sich die Substanz in weissen Blättchen aus, die Seidenglanz zeigen.

Die Säure schmilzt bei 99—100°, bei weiterem Erhitzen erstarrt sie jedoch bei 130° und schmilzt dann erst wieder bei 218—220°, sie enthält anscheinend 2½ Moleküle Krystallwasser, welche sich jedoch beim Verweilen an der Luft schon theilweise zu verflüchtigen scheinen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}NO_2 + 2\frac{1}{2}aq.$
 Procents: aq 20.9.
 Gef. » » 19.5.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}NO_2$.
 Procents: C 63.16, H 9.94, N 8.18.
 Gef. » 63.07, » 10.12, » 8.26.

Die Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure reagirt vollständig neutral, weshalb sie wohl in die Klasse der Botaine gehört, sie bildet ein hellblaues krystallinisches Kupfersalz, das in Wasser ziemlich leicht, schwerer in Alkohol löslich ist.

Fügt man zu ihrer salzsauren Lösung Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz der Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoëssäure als in Wasser schwer lösliches Salz von der Farbe des Kaliumbichromats aus. Es krystallisirt aus Wasser in dicken rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 232°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{36}N_2O_4 \cdot PtCl_6$.

Procente: C 28.72, H 4.79, Pt 25.84.

Gef. » » 28.62, » 4.68, » 25.70.

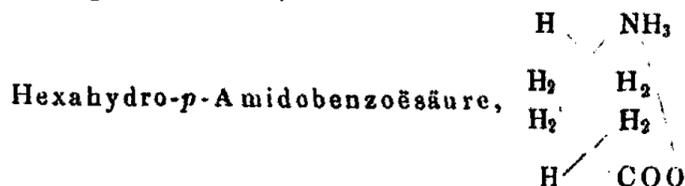
Reduction der *p*-Amidobenzoëssäure.

Die *p*-Amidobenzoëssäure lässt sich genau so wie ihre Dimethylverbindung reduciren und zwar erhielten wir dabei als Hauptproduct der Reaction ebenfalls Hexahydrobenzoëssäure, während Hexahydro-*p*-Amidobenzoëssäure nur als Nebenproduct in recht geringer Menge bisher gewonnen werden konnte.

Wir haben 25 g *p*-Amidobenzoëssäure in einer siedenden Lösung von 1250 ccm Amylalkohol mit 58 g Natrium reducirt, wobei Ammoniak entweicht und die Flüssigkeit sich in Folge einer Ausscheidung anfangs trübt, jedoch bald wieder klar wird. Das Reactionsproduct wurde genau so wie in den vorhergehenden Abhandlungen angegeben, verarbeitet.

Die Menge der dabei gewonnenen stickstofffreien Säuren betrug bis zu 75 pCt. des Ausgangsmaterials. Sie bestehen aus etwas Valeriansäure, einer ungesättigten Säure (denn die alkoholische Lösung des Rohproducts entfärbt Kaliumpermanganat momentan) und im Wesentlichen, wie schon erwähnt, aus Hexahydrobenzoëssäure. Letztere wurde in Form ihres Kalksalzes isolirt und daraus die freie Säure dargestellt, welche krystallisirt und bei 29° schmilzt.

Die Hexahydro-*p*-amidobenzoëssäure haben wir als Aethylester in Form eines basisch riechenden Oels isolirt. Die Untersuchung des letzteren steht noch aus, bisher wurde nur constatirt, dass der rohe Ester bei ca. 12stündigem Erhitzen mit der 10fachen Menge Wasser auf dem Wasserbad verseift wird. Kühlt man dann ab und filtrirt von einer geringen Verunreinigung ab, so hinterbleibt nach vorhergehender Behandlung mit Thierkohle beim Eindunsten der Flüssigkeit eine spröde gelbliche Masse, die



Zur Reinigung trägt man die concentrirte wässrige Lösung der Säure in absoluten Alkohol ein, wobei sie sich in kleinen weissen

Blättchen abscheidet. Nach Wiederholung dieser Operation schmilzt sie bei 303—304°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}O_2N$.

Procente: C 58.74, H 9.09, N 9.86.

Gef. » » 58.40, » 9.15, » 9.50.

Die Hexahydro-*p*-amidobenzoëssäure reagirt wie die übrigen bisher dargestellten Amidohexamethylencarbonsäuren neutral und ist daher ebenfalls eine betainartige Verbindung.

In Alkohol, Aether, Essigäther und Ligroïn ist sie kaum löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure fällt mit Silbernitrat das Silbersalz als körniger Niederschlag aus, mit Kupfersulfat entsteht ein blaugrünes Kupfersalz.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

523. A. Töhl und K. Schultz:

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromthiophene.

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

(Eingegangen am 6. October.)

Vor Kurzem ist von dem Einen von uns gezeigt worden¹⁾, dass die Art der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Thiophen besonders von der Concentration derselben abhängig ist. Während die gewöhnliche Schwefelsäure das Thiophen in eine unlösliche amorphe Masse verwandelt, giebt ganz schwach rauchende Säure neben Dithienyl glatt die Sulfosäure. Auch bei den Bromthiophenen giebt sich ein grosser Unterschied zu erkennen, je nachdem concentrirte oder rauchende Schwefelsäure angewandt wird.

Wir haben neben der directen Sulfonirung der angewandten Bromthiophene und neben der Bildung bromirter Dithienyle, wie solche ja nach den von Töhl und Eberhardt²⁾ beim Chlorthiophen gemachten Beobachtungen zu erwarten war, noch eine Uebertragung von Brom, also die Bildung von höher und niedriger bromirten Thiophenen beobachtet. Die Bromthiophene zeigen also neben der eigenthümlichen Dithienyl-Bildung auch die vielen aromatischen Verbindungen eigenthümliche Uebertragung des Halogens. Dass beim Chlorthiophen letztere Reaction nicht beobachtet wurde, steht in Einklang mit den bez. Beobachtungen in der aromatischen Reihe. z. B. wird beim Bromdurol das Brom durch die Schwefelsäure übertragen, während die analoge Chlorverbindung diese Reaction nicht zeigt³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 27, 665. ²⁾ Diese Berichte 26, 2947.

³⁾ Diese Berichte 20, 2837 und 25, 1527.

Monobromthiophen und concentrirte Schwefelsäure.

Zufriedenstellende Ausbeute an Monobromthiophen erzielten wir durch Anwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel beim Bromiren. Zu einer abgekühlten Lösung von 30 g Thiophen in 150 ccm Eisessig wurden 60 g Brom, gelöst in 300 ccm Eisessig, allmählich unter Umschütteln hinzugegeben, nach dem Füllen mit Wasser das Oel mit alkoholischer Natronlauge gekocht und nach der Destillation mit Wasserdämpfen fractionirt. Es wurden so 17 g Monobromthiophen gewonnen, welches zwischen 149 und 153° überging. Die Reinheit wurde durch eine Brombestimmung bestätigt.

15 g Monobromthiophen wurden mit 75 g conc. Schwefelsäure geschüttelt; da die Einwirkung ziemlich heftig war, wurde die schwarze breiige Masse schon nach 5 Minuten in Eiswasser gegossen und die Flüssigkeit filtrirt. Aus dem Rückstand wurden durch Wasserdampfdestillation 4.8 g Oel erhalten, welches nach dem Trocknen fractionirt wurde. Bei der ersten Destillation gingen über

bei 165—200°	ca. 1.5 g
› 200—230°	› 2.5 ›
› 230—250°	wenige Tropfen
› über 250°	› ›

Die Hauptmenge erwies sich als Dibromthiophen, und die Menge desselben konnte bei einem zweiten Versuch mit ebenfalls 15 g Monobromthiophen noch erhöht werden, indem wir die Schwefelsäure 15 Minuten einwirken ließen; die Destillation ergab hier

von 165—200°	ca. 1 g
› 200—230°	› 4.3 g

Der nach dem Uebertreiben des Dibromthiophens mit Wasserdämpfen im Kolben gebliebene ziegelrothe Rückstand wurde nach dem Trocknen mit siedendem Eisessig ausgezogen und die Lösung mit Wasser gefällt; es gelang nicht, einen krystallisirenden Körper zu isoliren, aber dass die so erhaltene ölige Masse ein Dithienylderivat enthielt, wurde bewiesen durch Behandeln derselben mit Brom. Wir erhielten das Hexabromdithienyl vom Schmp. 257°.

Da die Vermuthung nahe lag, dass ein Theil des bromirten Dithienyls bei der Destillation im Dampfstrom mit dem Dibromthiophen übergegangen war, bromirten wir auch die bei der Fractionirung des rohen Dibromthiophens über 230° überdestillirten wenigen Tropfen, die sich an der Luft grün gefärbt hatten und dadurch schon an das von Töhl beschriebene Dithienyl erinnerten. Es wurde ein bei 190—200° schmelzendes Product erhalten, aus welchem durch Auskochen mit Alkohol und Krystallisation des Rückstandes aus heissem Benzol das bei 257° schmelzende Perbromdithienyl gewonnen

wurde, während die alkoholische Lösung das Tetrabromthiophen in Nadeln vom Schmp. 114° ergab.

Die bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Monobromthiophen gebildeten Sulfosäuren wurden durch Sättigung der schwefelsauren Lösung mit Baryumcarbonat in der gewöhnlichen Weise auf die Baryumsalze verarbeitet. Es wurden durch Krystallisation zwei Fractionen erhalten, die erste aus drusenförmigen Aggregaten, die zweite aus glänzenden Blättchen bestehend.

Die Brombestimmung zeigte, dass beide Salze sich vom Monobromthiophen ableiteten.

I. Krystallisation.

Analyse: Ber. für wasserfreies Salz Procente: Br 25.76.
Gef. » » 25.70.

II. Krystallisation.

Analyse: Ber. für wasserfreies Salz Procente: Br 25.76, Ba 22.06.
Gef. » » 25.40, » 21.43.

Ein Versuch der Wasserbestimmung missglückte, da schon bei 110° Zersetzung eintrat.

Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Bromthiophen ist also ein Theil des letzteren direct sulfonirt zu anscheinend zwei isomeren Sulfosäuren, während ein anderer Theil in ein Dithienyl-derivat verwandelt wurde und ein dritter Theil durch Uebertragung von Brom Dibromthiophen lieferte. Die letztere Reaction könnte bromfreie Thiophensulfosäure erwarten lassen, jedoch war eine solche nicht aufzufinden, was ja erklärlich ist durch die zerstörende Einwirkung, die die gewöhnliche Schwefelsäure auf das Thiophen ausübt.

Monobromthiophen und rauchende Schwefelsäure.

5 g reines Monobromthiophen wurden mit der 10fachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure, welche in Eiswasser gekühlt war, geschüttelt. Als unter Erwärmung Entwicklung von schwefliger Säure und Bromwasserstoff eintrat, wurde das Reaktionsgemisch schnell in Eiswasser gegossen und der grünlich gefärbte Niederschlag abfiltrirt. Bei der Behandlung desselben mit Wasserdämpfen färbte er sich hellblau und mit dem Wasser ging langsam ein Körper über, der in 4 Fractionen aufgefangen wurde. Die ersten beiden waren ölig, konnten aber leicht durch Eiswasser zum Erstarren gebracht werden; die beiden letzteren waren fest und zeigten nach der Krystallisation aus Alkohol die Schmelzpunkte $68-72^{\circ}$ resp. 80° . Dass diese Körper bromirte Dithienyle waren, zeigte sich dadurch, dass sie beim Bromiren das bei 257° schmelzende Perbromderivat lieferten.

Eine Brombestimmung der bei 80° schmelzenden Fraction ergab 45.5 pCt. Br, während sich für Monobromdithienyl 32.2 pCt. und für Dibromdithienyl 49.4 pCt. Br berechnen. Es lag also vorwiegend

letzteres in dieser Fraction vor. Dibromthiophen war durch die nur kurz dauernde Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure nicht gebildet.

Die schwefelsaure Lösung ergab, verarbeitet wie oben angegeben, nur das in Blättern krystallisierende

monobromthiophensulfosaure Baryum

in reichlicher Ausbeute.

Analyse: Ber. für wasserfreies Salz Procente: Br 25.76, Ba 22.06.
Gef. » » 25.35, » 21.90.

Dibromthiophen und concentrirte Schwefelsäure.

Reines Dibromthiophen wurde mit der 5fachen Menge conc. Schwefelsäure geschüttelt, wobei erst nach einiger Zeit Bräunung und Entwicklung von schwefliger Säure eintrat. Die Reaction ist nicht so stürmisch wie beim Monobromthiophen und erst nach 7 Stunden wurde die dickliche Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Die Verarbeitung geschah in derselben Weise wie beim Monobromthiophen; wir begnügen uns deshalb mit der einfachen Angabe der isolirten Producte.

Durch Destillation mit Wasserdampf wurde in ziemlich grosser Menge das bei 29° schmelzende

Tribromthiophen

erhalten, welches aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirte.

Analyse: Ber. Procente: Br 74.76, S 9.96.
Gef. » » 74.34, » 10.31.

Aus dem mit Wasserdämpfen nicht übergegangenem, rothbraun gefärbten Product konnte ein krystallisirender, ungefähr bei 115° schmelzender Körper isolirt werden, jedoch genügte die Menge zur Reindarstellung nicht, und wir begnügten uns mit dem Nachweise, dass beim Bromiren desselben das bei 257° schmelzende Perbromdithienyl gebildet wurde.

Bei der Verarbeitung der gebildeten Sulfosäuren wurden 3 verschiedene Fractionen erhalten. Das schwerst lösliche, nur in geringer Menge vorhandene Salz bildete Drusen und erwies sich als

Dibromthiophensulfosaures Baryum.

Analyse: Ber. für wasserfreies Salz Procente: Br 41.08, S 16.43, Ba 17.6.
Gef. » » 39.74, » 16.42, » 17.6.

Die zweite Fraction bestand aus glänzenden Blättchen und erwies sich ebenfalls als

Dibromthiophensulfosaures Baryum.

Es ist wahrscheinlich isomer mit dem vorigen.

Analyse: Ber. Procente: Br 41.08, Ba 17.6.
Gef. » » 40.01, » 17.7.

Eine Wasserbestimmung konnte bei beiden Salzen wegen der Zersetzlichkeit nicht ausgeführt werden. Der bei beiden Salzen zu niedrig gefundene Bromgehalt rührt wahrscheinlich von einer Verunreinigung mit dem Salz der 3. Fraction her, nämlich dem

monobromthiophensulfosauren Baryum,

welches in Form von warzenförmigen Aggregaten erhalten wurde.

Analysen: Berechnet für wasserfreies Salz Procente: Br 25.76, Ba 22.06.
Gefunden » » 24.73, » 21.39.

Neben directer Sulfonirung ist also bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Dibromthiophen Dithienylbildung und Spaltung in Tribrom- und Monobromthiophen erfolgt.

*Dibromthiophen und rauchende Schwefelsäure*¹⁾.

Während concentrirte Schwefelsäure immerhin noch stark auf Dibromthiophen reagirt, wirkt schwach rauchende Säure bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht ein. Es wurde deshalb Dibromthiophen mit der rauchenden Schwefelsäure im Wasserbade unter Umschütteln erwärmt, wobei erst Grün-, dann Blaufärbung eintrat. Erst bei 80° begann Entwicklung von schwelliger Säure und nach 3 stündigem Erwärmen im siedenden Wasserbad war die Masse breiig geworden, während der Kolbenhals mit glänzenden Krystallen von dem bei 114° schmelzenden

Tetrabromthiophen

ausgekleidet war.

Aus der breiigen Masse konnte letzteres ebenfalls in reichlicher Menge isolirt werden, dagegen war es nicht möglich, die Bildung eines Dithienylderivates nachzuweisen.

Durch fractionirte Krystallisation des aus den gebildeten Sulfosäuren erhaltenen Baryumsalz-Gemenges und Brombestimmungen wurde constatirt, dass sowohl Mono- und Di- als auch Tribromsulfosäure vorlag.

Baryumsalz I ergab 44.3 pCt. Brom, während für Tribromthiophensulfosaures Salz sich 50.25 pCt. und für Dibromthiophensulfosaures 40.15 pCt. Brom berechnen. Es war also wohl ein Gemenge von beiden.

Baryumsalz II war nicht ganz reines Dibromthiophensulfos. Baryum.

Analyse: Ber. Procente: Br 41.08 (für wasserfreies Salz).
Gef. » » 39.80.

Baryumsalz III zeigte einen dem Monobromsulfosauren Salz annähernd entsprechenden Bromgehalt.

Analysen: Ber. Procente: Br 25.76 (für wasserfreies Salz).
Gef. » » 24.52.

¹⁾ Ueber die Einwirkung von geschmolzener Pyroschwefelsäure auf Dibromthiophen vergl. diese Berichte 17, 1569.

Tribromthiophen und rauchende Schwefelsäure.

Schwach rauchende Schwefelsäure wirkt auf Tribromthiophen nur ausserordentlich träge ein. Beim Erhitzen im Wasserbade geht letzteres langsam mit blauer Farbe in Lösung und erst nach etwa 3 Stunden ist Entwicklung von schwefliger Säure bemerkbar. Dann beginnt die Flüssigkeit allmählich dickflüssig zu werden, bis sie nach ungefähr 7 Stunden zu einem Brei erstarrt, aus dem reichlich glänzende Krystalle von dem bei 114° schmelzenden Tetrabromthiophen sublimirt sind. Letzteres kann in grosser Menge leicht aus dem Brei gewonnen werden, der auch Tribrom- und Dibromthiophensulfosäure, allerdings in nur geringer Menge, enthält. Das Vorhandensein eines Dithienylderivates war nicht nachzuweisen.

Die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das Tribromthiophen verläuft also analog der Reaction auf Dibromthiophen; ohne Bildung eines Dithienylderivates findet eine Bromübertragung statt.

Tribromthiophen und concentrirte Schwefelsäure¹⁾.

Tribromthiophen ist gegen conc. Schwefelsäure ausserordentlich beständig; selbst nach 7 tägiger Einwirkung war dasselbe kaum angegriffen, auch längeres Erwärmen im Wasserbade hatte wenig Erfolg. Wir erhitzen daher Tribromthiophen mit conc. Schwefelsäure im Oelbade längere Zeit auf 170°. Nach 10 Stunden hatte sich in dem Kolbenhals wieder reichlich Tetrabromthiophen angesetzt, und aus dem dunklen aus der Schwefelsäure abgeschiedenen Product wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen derselbe Körper gewonnen.

Die Vermuthung, in dem Destillationsrückstand direct das Perbromdithienyl zu finden, bestätigte sich nicht, indessen konnten wir durch Bromiren des in heissem Eisessig löslichen Antheils ein krystallisirendes, zunächst bei ca. 200° schmelzendes Product gewinnen, welches sich als mit Tetrabromthiophen verunreinigtes Perbromdithienyl erwies.

¹⁾ Ueber die Einwirkung von geschmolzener Pyroschwefelsäure auf Tribromthiophen vgl. Rosenberg, diese Berichte 18, 1774.

524. M. Schöpff: Ueber Dihydrophenonaphtacridin und Phenonaphtacridin.

(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität zu Berlin.)
(Eingegangen am 18. October.)

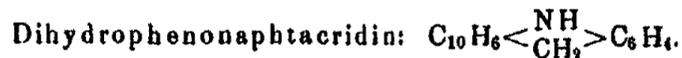
In einer früheren Mittheilung (diese Berichte, 26, 2594) habe ich die Darstellung von Phenonaphtacridon und einige Derivate dieser Verbindung, unter andern ein Destillationsproduct beschrieben, das beim Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhalten und als Phenonaphtacridin bezeichnet wurde. Ich habe diesen Körper, von dem ich damals nur geringe Mengen besass, nunmehr eingehender untersucht, da ich hoffte, durch Oxydation der Jodalkyladditionsproducte dieser Verbindung nach der bekannten, von Decker angegebenen Methode einen Beweis für die Constitution der alkylirten Phenonaphtacridone erbringen zu können. Bei näherer Untersuchung hat sich aber herausgestellt, dass jene Verbindung nicht, wie ich angenommen habe, Phenonaphtacridin, sondern bemerkenswerther Weise das entsprechende Dihydroproduct ist. Dies geht einerseits aus der jetzt vollständig durchgeführten Analyse dieser Verbindung, andererseits aus ihrem ganzen chemischen Verhalten hervor. Sie vermag nämlich eine Acetverbindung zu bilden, was unzweifelhaft auf das Vorhandensein einer Imidgruppe hindeutet. Das Vorliegen einer Dihydroverbindung folgt ferner aus dem Verhalten jener Verbindung gegenüber Oxydationsmitteln; diese führen sie in eine andere Verbindung über, die zwei Wasserstoffatome weniger enthält und sich in ihren chemischen Eigenschaften scharf von jener unterscheidet. Während erstere keine oder nur äusserst schwach basische Eigenschaften besitzt und sich darin den Dihydroacridinen analog verhält, hat letztere durchaus basische Eigenschaften und bildet mit Säuren krystallisirte Salze. Von dem salzauren Salz konnte auch eine Platinchloriddoppelverbindung erhalten werden. Mit Jodäthyl entsteht ein Additionsproduct, allerdings bedeutend schwieriger als bei andern Acridinderivaten.

Das Dihydrophenonaphtacridin ist indessen nicht das einzige Product, das bei der Zinkstaubdestillation des Phenonaphtacridons entsteht; in geringerer Menge bildet sich auch Phenonaphtacridin, das sich in den Chloroformmutterlaugen beim Umkrystallisiren des Dihydroproductes ansammelt, aber nur schwer in reinem Zustand daraus zu gewinnen ist.

Da die Gewinnung des Dihydrophenonaphtacridins aus dem Phenonaphtacridon und seine Ueberführung in Phenonaphtacridin auf dem angegebenen Wege umständlich und zeitraubend ist, versuchte ich, diese Verbindung durch Einwirkung anderer Reductionsmittel zu erhalten, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Durch gelinde Ein-

wirkung von Natriumamalgam auf Phenonaphtacridon in alkoholischer Lösung entstand zwar direct Phenonaphtacridin, aber das so gewonnene Product war nicht genügend rein zu erhalten.

Die Reduction mit Zinkstaub und Eisessig lieferte nur in geringer Menge Dihydroproduct; das Hauptproduct der Reaction war in diesem Fall Oxydihydrophenaphtacridin.



Die Gewinnung grösserer Mengen dieser Verbindung ist recht mühsam, da nicht mehr als 1 g Phenonaphtacridon, das mit 30 g vorher im Wasserstoffstrom reducirtem Zinkstaub innig gemischt wird, auf einmal verarbeitet werden kann. Um sie krystallisirt zu erhalten, ist es durchaus erforderlich von reinem Phenonaphtacridon auszugehen, da geringe Mengen fremder Stoffe die Krystallisationsfähigkeit des Destillationsproductes sehr beeinflussen. Das durch eine Reihe von Destillationen gewonnene Rohmaterial wird fein zerrieben, in Chloroform gelöst und die Lösung nach dem Filtriren eingeeengt. Das Dihydroproduct scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln aus, die von der Lösung getrennt werden, bis sie schneeweiss erscheinen. Ein mehrfach aus Chloroform umkrystallisirtes Product ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N$.
 Procente: C 88.31, H 5.62, N 6.06.
 Gef. » » 87.85, 88.41, » 5.78, 5.97, » 6.12.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag, wie schon früher angegeben, bei 287°. Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich; die geeignetesten sind Chloroform oder Alkohol. Von letzterem sind etwa 500 Th. bei Siedetemperatur erforderlich, um 1 Theil des Dihydroproductes in Lösung zu bringen. In verdünnten Säuren ist es unlöslich; in concentrirter Salzsäure löst es sich selbst beim Kochen nur spurenweis unter Rothfärbung, leicht aber in concentrirter Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe. Die Lösung wird bei längerem Stehen an der Luft violett. In heissem Eisessig löst es sich mit rother Farbe, beim Erkalten scheiden sich wieder farblose Nadeln des Dihydroproductes aus. Das Auftreten der Färbungen in den Lösungen ist die Folge einer Oxydation des Dihydroproductes die durch Hinzufügen eines Oxydationsmittels sofort herbeigeführt werden kann. Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf eine alkoholische Lösung des Dihydroproductes scheidet sich nach kurzer Zeit metallisches Silber theils an der Gefässwandung, theils in Flocken ab und die Lösung hat sich tief violett gefärbt.

Das Dihydrophenonaphtacridin ist nicht unzersetzt flüchtig; es geht hierbei unter Entwicklung braunrother Dämpfe grösstentheils in

das entsprechende Acridin über und verhält sich also genau wie Hydroacridin.

Infolge dieses Verhaltens war es höchst wahrscheinlich, dass auch bei der Zinkstaubdestillation des Phenonaphtacridons das von vorn herein erwartete Phenonaphtacridin entstanden wäre. In der That gab das Destillat mit conc. Schwefelsäure die intensiv violette Färbung des Phenonaphtacridins, das sich beim Umkrystallisiren in den Chloroformmutterlaugen des Dihydroproductes ansammelte. Um das Phenonaphtacridin aus diesen zu gewinnen, wurde zur Trockne verdampft und der dunkel gefärbte Rückstand in Alkohol gelöst. Die Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und nach dem Filtriren mit Wasser gefällt. Der so erhaltene braune Niederschlag wurde mehrfach in der gleichen Weise behandelt, schliesslich in alkoholischer Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Das Product zeigte nun den Schmelzpunkt des Phenonaphtacridins.

Acet-dihydro-phenonaphtacridin: $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} N(C_2H_5O) \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C_6H_4$

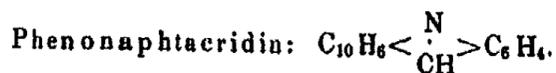
Das vorher beschriebene Dihydroproduct wird durch gelindes Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid in Lösung gebracht und diese unter Umrühren in Wasser gegossen. Es scheidet sich eine flockige Masse aus, die aus Aceton umkrystallisirt bei 181—181.5° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO$.

Procente: C 83.52, H 5.49, N 5.13.
Gef. » » 83.86, » 5.64, » 5.63.

Die Verbindung ist in Alkohol, Benzol, namentlich in Chloroform und Aceton leicht löslich und scheidet sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in schön ausgebildeten, farblosen Prismen aus.

Bereits früher habe ich erwähnt, dass die Darstellung einer Acetylverbindung des Acridons auf keine Weise gelungen ist. Es bot sich nun noch ein letzter Weg, diese Verbindung zu gewinnen: durch Oxydation der soeben beschriebenen Acetylverbindung. Da die alkoholische Lösung dieser Verbindung durch Silbernitrat nicht verändert wurde, führte ich die Oxydation mit einem geringen Ueberschuss von Chromsäure in Eisessig aus. Nach mehrstündigem Kochen wurde in Wasser gegossen, wodurch sich ein brauner Niederschlag ausschied, der abgesaugt und nach dem Trocknen zur Entfernung noch unveränderter Acetylverbindung mit Chloroform behandelt wurde. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Verdunsten erhielt ich glänzende, bei 303--304° schmelzende Blättchen; es war also lediglich Phenonaphtacridon entstanden. Demnach scheint ein Acetylderivat dieser Verbindung überhaupt nicht existenzfähig zu sein.



Beim Zusatz einer Auflösung von Silbernitrat in wenig Wasser zu einer alkoholischen Lösung des Dihydrophenonaphtacridins färbt sich die Flüssigkeit nach wenigen Augenblicken intensiv violett und es beginnt die Ausscheidung metallischen Silbers. Zur Beendigung der Reaction wird einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann das ausgeschiedene Silber abfiltrirt und der Alkohol zum Theil verdunstet. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich dunkelgefärbte Nadeln von salpetersaurem Acridin aus, während man durch Zusatz von Ammoniak Phenonaphtacridin erhält, das sich in orangegefärbten Flocken ausscheidet. Zur Reinigung wird die alkoholische Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit Wasser gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen in Chloroform gelöst und die Lösung langsam verdunstet. Die Verbindung scheidet sich in compacten, glänzenden Prismen aus, die aber beim Liegen an der Luft ihren Glanz verlieren.

Bequemer ist folgendes Verfahren: das Dihydroproduct wird in Alkohol suspendirt und theilweise gelöst, dann Amylnitrit oder besser Aethylnitrit hinzugefügt, wodurch völlige Lösung erfolgt; auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure tritt intensive Rothfärbung ein. Nachdem der Alkohol grösstentheils verjagt ist, füllt man mit Ammoniak und erhält das Phenonaphtacridin als orange gefärbten Niederschlag, der in der angegebenen Weise weiter gereinigt wird.

Das Phenonaphtacridin schmilzt bei 225–226° und gab folgende Zahlen bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}N$.

Procente: C 89.08, H 4.80.

Gef. » » 88.68, » 4.89.

Salze des Phenonaphtacridins: beim Stehen einer alkoholischen, mit Säure versetzten Lösung des Dihydroacridins an der Luft scheiden sich nach längerer Zeit die betreffenden Salze des Phenonaphtacridins in dunkelgefärbten Krystallen aus, die sich in Alkohol mit tieferer Farbe und bei genügender Verdünnung mit grünlich-blauer Fluorescenz lösen.

Das salpetersaure Salz scheidet sich, wie schon vorher bei der Darstellung des Phenonaphtacridins angegeben wurde in dunklen, fast schwarz aussehenden Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in verfilzten, dunkelviolett gefärbten Nadeln.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus einer alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Lösung des Phenonaphtacridins in dunklen Nadeln aus.

Auf Zusatz von Platinchloridlösung zur alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich ein in mikroskopischen Nadelchen krystallisirendes, violett gefärbtes Platindoppelsalz aus, das nach der Formel $(C_{17}H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ zusammengesetzt ist.

Analyse: Ber. Procente: Pt 22.64.
 Gef. » » 22.16.

Auffallend ist die intensive Färbung der Salze, die sich sehr zur Erkennung des Phenonaphtacridins eignet. Eine Spur dieses Körpers giebt schon mit concentrirter Schwefelsäure eine tief violette Färbung.

Die alkoholische Lösung des Phenonaphtacridins giebt mit alkoholischer Pikrinsäurelösung sofort einen braunen Niederschlag des Pikrates, das aus mikroskopischen, büschelförmig zusammengewachsenen Nadelchen besteht.

Aethylphenonaphtacridiniumjodid: diese Verbindung bildet sich nur schwierig und nicht in erheblicher Menge, wenn eine alkoholische Lösung von Phenonaphtacridin mit einem geringen Ueberschuss von Jodäthyl längere Zeit am Rückflusskühler gekocht wird. Die Lösung wurde so lange sich selbst überlassen, bis sich ein dunkler krystallinischer Niederschlag abgeschieden hatte. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt und aus Alkohol, in dem er sich mit tief dunkelrother Farbe löst, umkrystallisirt. Man erhält so dunkelgefärbte Nadeln, die folgende Zusammensetzung hatten:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}N.C_2H_5J$.
 Procente: J 32.99.
 Gef. » » 33.32.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenonaphtacridon.

Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Phenonaphtacridon mit Natriumamalgam nimmt die anfangs durch das Alkali intensiv roth gefärbte Flüssigkeit langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen eine braune Färbung an. Man unterbricht nun die Einwirkung; beim Stehen scheidet sich ein carminrother Körper aus, von dem ich aber zu geringe Mengen erhielt, um ihn näher untersuchen zu können. Er schmilzt noch nicht bei 360° . Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeengt und mit Wasser versetzt. Der hierdurch entstehende Niederschlag giebt die charakteristische Färbung des Phenonaphtacridins mit concentrirter Schwefelsäure, auf dessen Entstehung auch der Schmelzpunkt 220° hindeutet. In ganz reinem Zustand habe ich es aber nicht erhalten. Bei genügend langer Einwirkung von Natriumamalgam wird die alkoholische Lösung fast entfärbt und durch Wasser wird ein weisslichgrauer Körper niedergeschlagen, der sich an der Luft und in alkoholischer Lösung rasch verändert und noch nicht eingehender untersucht werden konnte.

Wesentlich anders verläuft die

Reduction von Phenonaphtacridon mit Zinkstaub und Eisessig.

Zur kochenden Lösung von Phenonaphtacridon in Eisessig wurden nach und nach kleine Mengen Zinkstaub hinzugefügt und hiermit so

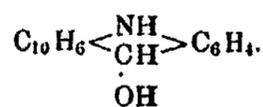
lange fortgefahren, bis die Lösung nur noch ganz schwache Färbung zeigte und beim Eingiessen in Wasser einen rein weissen Niederschlag gab. Dieser wurde abgesaugt und noch feucht in Alkohol gelöst. Die Lösung, die bei genügender Verdünnung mit Alkohol violette Fluorescenz hat, wurde eingeengt und schied beim Stehen kleine Nadelchen aus, die bei 320—325° schmolzen, während das Rohproduct nach dem Trocknen unscharf bei 287—310° schmolz. Die zur Analyse nochmals umkrystallisirte Substanz schmolz glatt bei 345° und ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO$.

Procente: C 82.59, H 5.26, N 5.67.

Gef. » » 82.46, » 5.51, » 5.97.

Hiernach liegt also der dem Acridon entsprechende Alkohol, das *ms*-Oxydihydrophenonaphhtacridin vor:



Das auffallend starke Ansteigen des Schmelzpunktes beim Umkrystallisiren dieser Verbindung ist wohl nicht durch eine theilweise Anhydrisirung, wie sie Rich. Meyer ¹⁾ beim Xanthidrol beobachtete, zu erklären, sondern auf die Gegenwart eines anderen Körpers, wahrscheinlich Dihydrophenonaphhtacridin zurückzuführen. Ich konnte es zwar nicht in analysenreinem Zustande gewinnen, da es von dem Oxyhydroacridin schwer zu trennen ist, seine Gegenwart folgt aber aus der Bildung von Phenonaphhtacridin durch Oxydation, das an seiner Farbenreaction zu erkennen war.

Das Oxydihydrophenonaphhtacridin ist in den meisten Lösungsmitteln selbst beim Erwärmen nur schwer löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe; in wässrigem Alkali ist es unlöslich, dagegen in alkoholischem mit brauner Farbe löslich. Die Verbindung ist nicht unzersetzt flüchtig; versucht man sie zu sublimiren, so erhält man, indem sich braurothe Dämpfe entwickeln, ein bräunliches Sublimat, das mit concentrirter Schwefelsäure die für Phenonaphhtacridin charakteristische Violetfärbung giebt.

¹⁾ R. Meyer und E. Saul, diese Berichte 26, 1277.

526. Alfred Werner: Ueber Hydroximsäurechloride und ihre Umwandlungsproducte.

(Eingegangen am 18. October.)

Um zu prüfen, ob die von mir in Gemeinschaft mit H. Buss beschriebene Ueberführung des Benzaldoxims in Benzhydroximsäurechlorid durch directe Chlorirung sich auch auf andere aromatische Aldoxime übertragen lässt, habe ich zunächst die Oxime der drei Nitrobenzaldehyde in dieser Richtung untersucht. Die Reaction verläuft in allen drei Fällen vollständig analog.

Wenn man trockenes, salzsäurefreies Chlor in die wasserfreie Chloroformlösung der drei Nitrobenzaldoxime einleitet, so scheidet sich ein weisses Product ab unter gleichzeitiger Grünfärbung der Lösung. Bei weiterem Einleiten von Chlor löst sich der weisse Niederschlag (wahrscheinlich salzsaure Salze der Aldoxime) wieder auf und zuletzt erhält man eine klare, stark salzsäurehaltige, gelbe Lösung.

Man lässt das Chloroform im Vacuum abdunsten, wobei die Hydroximsäurechloride krystallisirt zurückbleiben. Die Ausbeuten sind quantitativ.

Ich habe die Umsetzungsfähigkeit der Hydroximsäurechloride zunächst dazu benutzt, praktische Darstellungsmethoden zur Gewinnung im Benzolkern substituierter Benzenylamidoxime und symmetrisch substituierter Benzildioximhyperoxyde auszuarbeiten.

Die Methode der Gewinnung substituierter Benzenylamidoxime aus den Hydroximsäurechloriden, welche quantitative Ausbeuten ergibt, wird in allen den Fällen mit Vortheil angewandt werden, in denen die den Amidoximen entsprechenden Nitrile schwer zugänglich, die Aldehyde dagegen leicht zu erhalten sind. Die Anwendung auf Fälle, in denen die directe Anlagerung von Hydroxylamin an die Nitrile überhaupt versagt, soll in einer späteren Mittheilung besprochen werden.

Die Umwandlung der Hydroximsäurechloride in Amidoxime erfolgt, wie erwähnt, äusserst leicht und quantitativ. Man erwärmt zu diesem Zweck das Chlorid mit einer absolut alkoholischen Lösung von Ammoniak. Es scheidet sich dabei Chlorammonium ab, das abfiltrirt wird; die alkoholische Lösung des Amidoxims wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser, in dem die Amidoxime in der Wärme viel leichter löslich sind als in der Kälte, umkrystallisirt.

Ebenso einfach gestaltet sich die Gewinnung der substituirten Benzildioximhyperoxyde. — Die Hydroximsäurechloride werden mit mässig concentrirter Kalilauge überschichtet und über freier Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit verflüssigen sich dieselben, um nachher wieder zu erstarren. Sobald dies geschehen ist, ist die Umwandlung vollendet und man entfernt die Flamme. Man gewinnt zwischen 60 — 80 pCt. des Hydroximsäurechlorids an Hyperoxyd, die anderen

40—20 pCt. gehen als Hydroxamsäuren in Lösung und können diese Verbindungen aus der alkalischen Lösung (allerdings schwer rein) gewonnen werden.

Experimenteller Theil.

Orthonitrobenzhydroximsäurechlorid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(1)}{\text{CCl}} : \text{NOH}$.

Orthonitrobenzaldoxim wird mit Chlor, nach der im allgemeinen Theil gegebenen Vorschrift behandelt. Das beim Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Chlorid bildet feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die aus Chloroform umkrystallisirt werden können und den Schmp. 92—94° zeigen. Dieselben sind in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich, in Ligroin unlöslich.

Analyse: Ber. Procente: N 13.96.
Gef. » » 13.52.

metanitrobenzhydroximsäurechlorid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(1)}{\text{CCl}} : \text{NOH}$.
wurde genau, wie oben erwähnt, dargestellt. Es stellt grosse, derbe, flächenreiche Krystalle dar, vom Schmp. 94—95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: N 13.96.
Gef. » » 13.66.

Paranitrobenzhydroximsäurechlorid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(1)}{\text{CCl}} : \text{NOH}$.

In derselben Weise dargestellt, wie die isomeren Verbindungen, stellt dasselbe ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 115—117° dar. Dasselbe ist leicht löslich in kaltem Aether, Chloroform und Alkohol, ebenso leicht löslich in warmem Benzol, schwerer in kaltem, unlöslich in Ligroin. In Wasser ist dasselbe unlöslich, erwärmt man damit, so bemerkt man einen aromatischen Geruch und ein Theil der Substanz geht unter Veränderung in Lösung.

Analyse: Ber. Procente: N 13.96.
Gef. » » 14.10.

Orthonitrobenzenylamidoxim, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(1)}{\text{C}}(\text{NH}_2) : \text{NOH}$.

Die allgemeine Darstellungsweise der Amidoxime wurde oben beschrieben. Die gelbliche, vom Chlorammonium abfiltrirte alkoholische Lösung des Reactionsproductes hinterlässt beim Verdampfen des Alkohols einen gelblichen krystallinischen Rückstand, der aus Wasser umkrystallisirt wird.

Hellgelber, in schönen Nadeln krystallisirender Körper, der, sich hierin von den Isomeren unterscheidend, ein Molekül Krystallwasser enthält. Im Kapillarröhrchen erhitzt, erweicht derselbe gegen 80° (das Krystallisationswasser entweicht), erstarrt dann wieder und schmilzt nun bei 141—142°.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{NOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Procente: N 21.10.

Gef. » » 21.25.

Ziemlich löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in kaltem und warmem Ligroin, in der Wärme etwas löslich in Benzol. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, in warmem dagegen leicht.

In Alkali mit gelbbrauner Farbe löslich.

Metanitrobenzenylamidoxim, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(3)}{\text{C}}(\overset{(1)}{\text{NH}_2}) : \text{NOH}$.

Diese Verbindung ist schon auf anderem Wege dargestellt worden, und wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf Metanitrobenzhydroximsäurechlorid mit den angegebenen Eigenschaften erhalten.

Paranitrobenzenylamidoxim, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(4)}{\text{C}}(\overset{(1)}{\text{NH}_2}) : \text{NOH}$.

Nach dem früher erwähnten Verfahren dargestellt, bildet das Paranitrobenzenylamidoxim flache, gelbe Nadeln vom Schmp. 165—167°.

Analyse: Ber. Procente: N 23.20.

Gef. » » 23.07.

Wenig löslich in Aether, gut in Alkohol. In Benzol, Chloroform und Ligroin fast unlöslich, auch in der Wärme. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem. In Kalilauge mit stark rothbrauner Farbe löslich.

Metadinitrobenzildioximhyperoxyd,

(1) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$ (3)

(1) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$ (3)

Metanitrobenzhydroximsäurechlorid wurde mit Kalilauge (1 Th. conc. Kalilauge vermischt mit 1 Th. Wasser) überschichtet und erwärmt. Die Lauge färbt sich roth, das Chlorid wird teigig, um bald nachher wieder fest zu werden. Nachdem dies erfolgt ist, filtrirt man das feste Product ab, befreit es auf der Thonplatte von anhaftendem Harz und krystallisirt aus Eisessig um. Man erhält schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 183—185°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$.

Procente: N 16.47.

Gef. » » 17.06.

In Aether, Benzol, Ligroin, Alkohol und Wasser fast unlöslich auch in der Wärme. Unlöslich in kaltem Chloroform und nur wenig in warmem. In warmem Eisessig leicht löslich, viel weniger in kaltem.

Paradinitrobenzildioximhyperoxyd,

(1) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$ (4)

(1) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$ (4)

Paranitrobenzhydroximsäurechlorid wird mit conc. Kalilauge überschichtet und erwärmt. Die Lauge nimmt eine rothbraune Farbe an,

das Chlorid wandelt sich in eine zähe Masse um, die man so lange mit Kalilauge erwärmt, bis sich letztere nicht mehr färbt. Die halb-feste Masse wird nun abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Dabei bleibt ein pulveriger Körper zurück, der aus warmem Eisessig umkrystallisirt wird. Man erhält ihn in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 197—198°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}N_4O_6$.

Procente: N 16.47.

Gef. » » 16.83.

Die Verbindung ist fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin, Alkohol und Wasser. In Eisessig leicht löslich in der Wärme, schwer in der Kälte. — Versuche, auf analogem Wege Orthodinitrobenzildioximhydroxyd darzustellen, haben bis jetzt kein günstiges Resultat ergeben. —

o-Nitrobenzylpiperidoxim,

(1) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NC_5H_{10}) : NOH$ (2).

1 Mol. Orthonitrobenzhydroximsäurechlorid wird in absoluter ätherischer Lösung mit 2 Mol. Piperidin ebenfalls in ätherischer Lösung versetzt. Es scheidet sich salzsaures Piperidin ab und die Lösung färbt sich gelb. Das salzsaure Piperidin wird abfiltrirt und die ätherische Lösung verdunstet. Es bleibt ein mit Oel durchtränkter krystallinischer Rückstand zurück, der mit Wasser verrieben und aus stark wässrigem Alkohol 3 Mal umkrystallisirt wird. Es bildet gelbrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 132—133°.

Analyse: Ber. Procente: N 16.86.

Gef. » » 17.15.

In kaltem wie in warmem Wasser fast unlöslich; unlöslich in Ligroin auch in der Wärme. Leicht löslich in kaltem Benzol, Alkohol und Aether. Leicht löslich in einem warmen Gemisch von Alkohol und Wasser, schwer löslich in der Kälte.

m-Nitrobenzylpiperidoxim,

(1) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NC_5H_{10}) : NOH$ (3).

Ätherische Lösungen von *m*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid (1 Mol.) und von Piperidin (2 Mol.) zusammengegeben, reagiren sehr energisch. Man filtrirt vom salzsauren Piperidin ab, verdampft den Aether. Das zurückbleibende Oel wird zur Entfernung überschüssigen Piperidins mit Wasser gekocht, wobei sich ein fester, gelblich gefärbter Körper abscheidet, der aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Schwach schwefelgelb gefärbte kurze Nadeln vom Schmp. 159 bis 160°. Ausbeute fast quantitativ.

Analyse: Ber. Procente: N 16.86.

Gef. » » 16.98.

Fast unlöslich in kaltem sowie in warmem Wasser; unlöslich in kaltem und warmem Ligroin. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Benzol und Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

p-Nitrobenzoylpiperidoxim,

(1) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NC}_5\text{H}_{10}) : \text{NOH}$ (4).

Darstellung wie für die beiden Isomeren. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel wird mit Wasser gekocht, bis es fest ist. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in kurzen, gelben Nadeln vom Schmp. 166—167°.

Analyse: Ber. Procente: N 16.86.
Gef. » » 17.13.

Schwer löslich in kaltem Wasser und wenig mehr in heissem; unlöslich in Ligroin. Mässig löslich in Benzol in der Kälte, sehr gut in der Wärme. Leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem; in Aether leicht löslich.

Die Untersuchungen über Hydroximsäurechloride werden im hiesigen Laboratorium in verschiedener Richtung weitergeführt.

Hrn. Dr. Napieralsky, der mich bei dieser Untersuchung unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Universität Zürich, October 1894.

526. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Alkaloide der Granatwurzelrinde.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. October.)

Ueber die Derivate des Granatonins.

In unserer letzten Mittheilung über das Granatonin¹⁾ zeigten wir, wie aus diesem Körper durch schrittweise Reduction die folgenden Alkaloide, die sich mit den Abkömmlingen des Tropins völlig vergleichen lassen, entstehen:

Granatonin, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$.
Granatolin, $\text{C}_9\text{H}_{16}(\text{OH})\text{N}$,
Granatenin, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$.
Granatanin, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$.

Dieses letztere bildet sich bekanntlich aus dem Granatenin oder auch direct aus dem Granatolin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240°; gleichzeitig jedoch entsteht hierbei auch

¹⁾ Diese Berichte 26, 2738.

noch eine andere Base, die ein Methyl weniger enthält, das Norgranatanin, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$, dessen Studium wir indessen im vorigen Jahre nicht mehr fortsetzen konnten.

Norgranatanin.

Die Untersuchung dieser interessanten Verbindung haben wir nun wieder neu aufgenommen und geben im Folgenden eine eingehendere Beschreibung.

Um das Norgranatanin in etwas reichlicherer Menge zu erhalten, empfiehlt es sich, das Granatolin, anstatt nur bis 240° , bis zu 260° zu erhitzen. Wir beschickten jedes Rohr mit 2.5 g Granatolin, 1 g rothen Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure und erhitzen die so gefüllten Röhren während 6—8 Stunden. Nach dem Erkalten enthalten die Röhren oft braun gefärbte Krystalle. Ohne jedoch hierauf weiter Rücksicht zu nehmen, haben wir den Inhalt mit überschüssigem Alkali versetzt und sogleich mit Wasserdampf destillirt. Ist die Operation jeweilen gut verlaufen, so erstarrt eine grosse Menge des Destillats im Kühlrohr. Das Gesamtdestillat wird unter Abkühlen mit überschüssigem Kali versetzt und die abgeschiedene Base mit Aether entzogen. Aus dieser ätherischen Lösung, die mit festem Kali getrocknet und sodann genügend eingeengt wird, scheidet sich beim Einleiten von trockener Kohlensäure das Norgranatanin in Gestalt seines Carbamats ab. Die darüber stehende ätherische Lösung enthält immer ein Gemisch der zwei tertiären Basen, von denen indessen das Granatanin ausschliesslich überwiegt, denn dieser Rückstand geht immer zwischen 189 — 193° über. Der einmal destillirte ätherische Verdunstungsrückstand wird am besten behufs Darstellung von Norgranatanin von Neuem mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt. Bei Anwendung von 10 g Granatolin erhielten wir auf diese Weise etwa 6 g reiner Caramatverbindung. Dieselbe schmilzt bei 135 — 136° .

Das freie Norgranatanin erhielten wir durch Zersetzung seiner Salze, des Chlorhydrats oder des Carbamats, mittels überschüssiger concentrirter Alkalilösung, in Gestalt weisser Nadelchen, die leicht in Aether sich lösen und einen durchdringenden, unangenehmen Geruch aufweisen. Wegen der grossen Begierde, mit welcher sie Kohlensäure aus der Luft anziehen, war es uns unmöglich, mit Genauigkeit den Schmelzpunkt zu bestimmen; es scheint derselbe indessen zwischen 50 — 60° zu liegen.

In unserer früheren Mittheilung beschrieben wir nur das Chloraurat; wir untersuchten jetzt noch weiter das Chlorhydrat; dasselbe bildet eine farblose, krystallinische Masse, die sehr löslich in Wasser, an feuchter Luft nicht eigentlich zerfliesslich ist.

Das Chloroplatinat, $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, scheidet sich nach einiger Zeit ab, wenn man Platinchlorid zu einer nicht zu verdünnten

Lösung des Chlorhydrats zugeibt. Aus sehr verdünnter Salzsäure, worin es nicht sonderlich löslich ist, umkrystallisirt, bildet es gelbe Täfelchen, die bei 255° noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{32}N_2PtCl_6$.

Procente: Pt 29.49.

Gef. » » 29.17.

Obschon die Bildung der Carbamatverbindung beweist, dass das Norgranatanin eine secundäre Base sein muss, haben wir noch zur weiteren Bestätigung und auch um die Zusammensetzung der neuen Base über jeden Zweifel zu erheben, das Nitrosamin und die entsprechende Benzoylverbindung dargestellt und analysirt.

Das Nitrosonorgranatanin, $C_8H_{14}N.NO$, erhält man leicht beim Behandeln einer concentrirten Lösung des Chlorhydrats mit einer gleichfalls concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Natron bei Gegenwart von Salzsäure. Es entsteht sogleich eine Trübung, aus der sich sehr bald Krystalle abscheiden. Wir erhitzen das Gemisch noch kurze Zeit, bis die Lösung völlig klar geworden, und liessen dann abkühlen. Das in grosser Menge ankrystallisirte Nitrosamin wurde aus Petroleumäther weiter gereinigt. Die so erhaltenen, leicht gelblich gefärbten Schuppen schmolzen bei 148° und ergaben bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O$.

Procente: C 62.33, H 9.09, N 18.18.

Gef. » » 62.12, » 9.32, » 18.16.

Das Nitrosonorgranatanin löst sich ausserdem auch leicht in Aether, in Benzol und heissem Wasser. Die Liebermann'sche Reaction giebt es nicht; behandelt man es aber mit Zinn und Salzsäure, so erhält man leicht wieder die Base zurück, die wir, nach Entfernen des Zinns aus der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff, durch überschüssiges Kali abscheiden und, nach Aufnahme derselben in Aether und Behandlung dieser Lösung mit Kohlensäure, durch die bekannten, bei 136° schmelzenden Prismen der Carbamatverbindung charakterisiren konnten.

Das Benzoylnorgranatanin, $C_8H_{14}N.CO C_6H_5$, stellten wir nach der Methode von Baumann dar. Zu einem Gramm der Carbamatverbindung, die mit 10 procentiger Natronlösung versetzt war, wurde, ohne auf die krystallinisch abgeschiedene freie Base Rücksicht zu nehmen, Benzoylchlorid zugegeben und das ganze Gemisch heftig geschüttelt. Sobald die Reaction beendet, zieht man mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird zuerst mit sehr verdünnter Salzsäure, dann wieder mit Natronlösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdunsten des Aethers und Krystallisiren des Rückstandes aus Petroleumäther erhält man farblose, bei 111° schmelzende Nadeln, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{19}NO$.

Procente: C 78.60, H 8.30.

Gef. » » 78.30, » 8.40.

Umwandlung des Norgranatanins in α -Propylpyridin.

Das Norgranatanin ist isomer mit den Coniceinen von A. W. v. Hofmann¹⁾ und von Lellmann²⁾, aber es scheint mit keinem identisch zu sein; ungeachtet dessen muss seine Constitution bis zu einem gewissen Grade der dieser Basen entsprechen; denn wie das γ -Conicein giebt das Norgranatanin α -Propylpyridin³⁾. Diese Thatsache ist natürlich von grosser Wichtigkeit, da sie die tiefgehende Analogie, die zwischen Grauatolin und Tropin besteht, beweist: das Ladenburgsche Norhydrotropidin lässt sich bekanntlich in α -Aethylpyridin verwandeln.

Um zum α -Propylpyridin zu gelangen, bedienen wir uns der Hofmann'schen Methode, die schon in so vielen Fällen sich erprobte, um additionalen Wasserstoff aus Pyridin- und Chinolinderivaten zu entfernen. Wir lösten 3 g der Carbamatverbindung in verdünnter Salzsäure und destillirten das bei 110° getrocknete Salz mit überschüssigem Zinkstaub. Die Operation ging in einem Verbrennungsröhr, durch welches wir zu Anfang und bei Schluss des Versuchs einen Wasserstoffstrom streichen liessen, bei gelinder Wärme von Statten. Sobald die Reaction beginnt, entwickelt sich aus dem Zinkstaubgemisch in so genügender Menge Wasserstoff, dass die äussere Zufuhr desselben überflüssig wird. In der Vorlage sammelt sich ein öliges, pyridinartig riechendes Destillat an, dessen Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv röthen: es bilden sich nämlich, gleichzeitig mit dem Propylpyridin, in kleiner Menge Pyrrolverbindungen. Um diese zu entfernen, löst man den Vorlageinhalt in verdünnter Salzsäure und zieht mit Aether aus. Der nach dem Eindampfen bleibende salzsaure Rückstand ist stark gefärbt und wird zum Zweck der völligen Zerstörung der Pyrrolverbindungen mit concentrirter Salzsäure wieder aufgenommen und mehrere Stunden unter Druck bei 130° erhitzt. Um das Propylpyridin von der in geringer Menge vorhandenen unangegriffenen Base noch zu befreien, wird der salzsaure Rohrinhalt mit überschüssigem Kalihydrat destillirt, das Destillat mit Aether erschöpft und diese ätherische Lösung nach genügendem Trocknen und Concentration mit Kohlensäure behandelt. Wir zogen vor, die Pyridinbase in Form ihres Chloroplatinats zu charakterisiren und entzogen deshalb der ätherischen Lösung, die von dem in sehr geringer Menge krystallinisch abgeschiedenen Norgranata-

¹⁾ Diese Berichte 18, 7 und 112.

²⁾ Diese Berichte 22, 1000; 23, 2141. — Ann. d. Chem. 259, 193.

³⁾ Diese Berichte 23, 680.

nincarbat getrennt war, die erstere durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure. Das dann durch Abdampfen erhaltene, noch schwach gefärbte salzsaure Salz wurde mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle kalt geschüttelt und die nun völlig farblose Lösung nach genügender Concentration mit Platinchlorid versetzt. Die sich abscheidenden Krystalle hatten sogleich den Schmelzpunkt 170° und veränderten denselben auch nicht, nachdem sie mehrmals noch aus Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisiert wurden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{24}N_2PtCl_6$.

Procente: C 29.47, H 3.68, Pt 29.85.

Gef. » » 29.44, » 3.89, » 29.82.

Ladenburg¹⁾ giebt für das Chloroplatinat des α -Propylpyridins den Schmelzpunkt $159-160^{\circ}$ an; Lellmann und Müller²⁾ jedoch, die diese Base aus dem γ -Conicein erhielten, fanden gleich uns einen höheren Schmelzpunkt für das Chloroplatinat, und zwar 172° . Diese beiden letzten Chemiker erklären nun diese verschiedenen Beobachtungen durch die Annahme zweier verschiedener α -Propylpyridine, wir hingegen glauben, dass diese Verschiedenheit eine durchaus zufällige sei, denn die von Hrn. Prof. Negri mit unserm Product ausgeführten krystallographischen Messungen stimmen vollständig mit den von Wleugel und Liweh für das Ladenburg'sche Präparat gemachten, d. h. für das bei $159-160^{\circ}$ schmelzende Chloroplatinat, überein.

Wir geben hier nachstehend die von Hrn. Prof. Negri uns freundlichst mitgetheilten Daten wieder und stellen denselben zum Vergleich die der beiden oben erwähnten Autoren gegenüber. In dem vorliegenden Fall erweist sich die krystallographische Bestimmung von besonderer Wichtigkeit, da durch einen merkwürdigen Zufall auch das α -Isopropylpyridinchloroplatinat nach Ladenburg³⁾ bei 170° schmilzt.

Winkel	Wleugel		Liweh	Mittel	Negri		n	ber.
	ber.	gem.			ber.	gem.		
001 : 100	—	$87^{\circ} 13'$	$87^{\circ} 01'$	$87^{\circ} 17'$	$87^{\circ} 10\frac{1}{2}'$	$87^{\circ} 23'$	8	$87^{\circ} 11'$
111 : 111	—	$80^{\circ} 54'$	$80^{\circ} 50'$	$80^{\circ} 55'$	$80^{\circ} 38'$	$81^{\circ} 09'$	14	—
001 : 111	—	$63^{\circ} 04'$	$63^{\circ} 01'$	$63^{\circ} 04'$	$62^{\circ} 49'$	$63^{\circ} 31'$	13	—
001 : 012	$37^{\circ} 29'$	$37^{\circ} 28'$	—	$37^{\circ} 31'$	$37^{\circ} 20'$	$37^{\circ} 37'$	15	$37^{\circ} 30'$
001 : 111	$66^{\circ} 11'$	$66^{\circ} 08'$	$66^{\circ} 54'$	$66^{\circ} 12'$	$66^{\circ} 02'$	$66^{\circ} 19'$	7	$66^{\circ} 15'$
111 : 111	$50^{\circ} 45'$	$50^{\circ} 41'$	$50^{\circ} 36'$	$50^{\circ} 38'$	$50^{\circ} 27'$	$51^{\circ} 07'$	7	$50^{\circ} 43'$
100 : 111	$50^{\circ} 43'$	—	$50^{\circ} 48'$	$50^{\circ} 46'$	$50^{\circ} 33'$	$50^{\circ} 54'$	9	—
100 : 111	$52^{\circ} 39'$	$52^{\circ} 44'$	$52^{\circ} 40'$	$52^{\circ} 39'$	$52^{\circ} 31'$	$52^{\circ} 54'$	9	$52^{\circ} 39'$
111 : 012	$41^{\circ} 01'$	$41^{\circ} 05'$	—	$41^{\circ} 59'$	$41^{\circ} 45'$	$41^{\circ} 13'$	10	$41^{\circ} 03'$
111 : 111	$83^{\circ} 32'$	$83^{\circ} 30'$	$83^{\circ} 45'$	$82^{\circ} 30'$	$83^{\circ} 20'$	$83^{\circ} 40\frac{1}{2}'$	4	$83^{\circ} 31'$

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 20.

²⁾ Diese Berichte 23, 681—682.

³⁾ Ann. d. Chem. 247, 23.

Aus den mit einem Stern versehenen Winkeln berechnete Hr. Prof. Negri die folgenden Constanten:

$$a : b : c = 1.0625 : 1 : 1.5368$$

$$\beta = 87^{\circ} 11'$$

die kaum mit den Angaben Wleugel's differiren:

$$a : b : c = 1.0622 : 1 : 1.5356$$

$$\beta = 87^{\circ} 13'$$

Hr. Prof. Negri hat überdies noch weitere 4 Winkel gemessen, für die gleichfalls eine vollständige Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung besteht. Wie Wleugel beobachtete er ferner durch (001) den Ausgang zweier optischer Axen, deren Ebene normal zu (010) ist. Die Axen erscheinen am äusseren Rand des Feldes unter Bildung eines sehr kleinen Winkels. Es besteht eine starke Dispersion mit $\rho > \nu$. Prof. Negri beobachtete auch eine ziemlich vollständige Spaltbarkeit nach (001), die sowohl Wleugel wie auch Liweh entgangen ist.

Der krystallographische Vergleich beweist also deutlich, dass die aus dem Norgranatanin erhaltene Base α -Propylpyridin ist.

Norgranatolin, $C_8H_{13}NO$.

Beim vorsichtigen Oxydiren des Granatolins in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali geht eine Methylgruppe heraus und es entsteht eine secundäre Base. Wie man sieht, ist auch in diesem Fall die Analogie im Verhalten des Granatolins und des Tropins eine vollständige, denn bekanntlich erhielt Merling¹⁾ bei der Oxydation des Letzteren mit Chamäleonlösung eine secundäre Base, die er Tropigenin nannte, die unserer neuen Base, welche wir Norgranatolin nennen werden, entspricht.

Tropin: $C_7H_{12}ONCH_3$. Granatolin: $C_8H_{14}ONCH_3$.

Tropigenin: $C_7H_{12}ONH$. Norgranatolin: $C_8H_{14}ONH$.

Behufs Darstellung der neuen Verbindung lösten wir 5 g Granatolin in 200 ccm Wasser und gaben, nachdem wir noch eine Lösung von 5 g Kalihydrat in 50 ccm Wasser hinzugefügt hatten, nach und nach unter beständigem Schütteln 550 ccm einer 2 procentigen Permanganatlösung hinzu. Die Oxydation vollzieht sich leicht in der Kälte, und nach ungefähr 2 Stunden ist die rothe Farbe völlig verschwunden. Nach dem Filtriren und wiederholten Auswaschen des Manganschlammes mit kaltem Wasser wurden die mit Salzsäure versetzten Filtrate auf dem Wasserbad eingedampft. Der fast farblos hinterbleibende Salzrückstand enthält das Chlorhydrat der neuen Base, und erhält man dieselbe ohne Schwierigkeit und sogleich genügend rein, indem man den Rückstand in wenig Wasser löst, überschüssiges

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 343.

festes Kali hinzugibt und sodann mit Aether auszieht. Die Base scheidet sich in Form von weissen, in Aether nur wenig löslichen Nadeln ab. Wiederholt man jedoch öfter die Behandlung der höchst concentrirten kalischen Lösung mit Aether, so gelingt es, derselben die Base, die sich beim Concentriren der ätherischen Lösungen krystallinisch an den Wänden des Kolbens ausscheidet, völlig zu entziehen.

Die weitere Reinigung der so in Aether nur wenig löslichen Base bietet nun keine Schwierigkeiten dar, denn es genügt ein einfaches Waschen der erhaltenen Krystalle mit kaltem Aether, um dieselben vollständig rein zu erhalten. Die Ausbeute ist eine sehr gute: aus 5 g Granatolin erhielten wir 4 g reinstes Product. Das Norgranatolin schmilzt bei 134° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}ONH$.

Procente: C 68.08, H 10.63.

Gef. » » 67.72, » 10.81.

Das Norgranatolin ist ziemlich löslich in Wasser und Alkohol; aus Aether, worin es sich in der Wärme nur schwer löst, krystallisirt es in Nadeln oder farblosen Prismen. Beim Stehen an der Luft zerfliesst es langsam unter Kohlensäure-Anziehung.

Das Chlorhydrat ist ein krystallinisches, zerfliessliches Salz.

Das Chloraurat, $C_8H_{16}NO.HAuCl_4$, erhält man sogleich als einen aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag, der, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, abgeflachte, hellgelbe, bei 215° schmelzende, kleine Prismen liefert.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}NOAuCl_4$.

Procente: Au 41.04.

Gef. » » 40.79.

Das Chloroplatinat ist sehr löslich; man erhält es nur durch Verdunsten der mit Platinchlorid versetzten concentrirten salzsauren Lösung der Base.

Das Nitrosonorgranatolin, $C_8H_{14}ON.NO$, beweist, dass die Base secundärer Natur ist. Setzt man zu einer concentrirten Lösung der Base salpetrigsaures Natron, so entsteht sogleich eine Trübung, aus der sich dann ölige Tropfen abscheiden. Kocht man die Lösung kurz und lässt dann erkalten, so nimmt diese Abscheidung der öligen Tropfen noch zu. Dieselben werden wiederholt mit Aether, worin sie nur wenig löslich sind, ausgezogen. Der Aetherrückstand, sodann aus Wasser umkrystallisirt, liefert breite, fast farblose Blättchen, die bei $72-73^{\circ}$ schmelzen. Dieselben enthalten Krystallwasser, das sie bei längerem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure verlieren. Die wasserfreie Verbindung zeigt den Schmp. 125° .

Die Wasserbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O_2 + H_2O$.

Procente: H_2O 9.58.

Gef. » » 9.06.

Die Stickstoffbestimmung wurde mit wasserfreier Substanz ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O_2$.

Procente: N 16.42.

Gef. » » 16.27.

Weder die wasserhaltige Verbindung, noch die über Schwefelsäure gelegene gaben die Liebermann'sche Reaction, beide verhalten sich also in dieser Hinsicht genau wie das Nitrosonorgranatin.

Destillation des Chlorhydrats über Zinkstaub.

Auch das Norgranatolin verliert bei der Behandlung mit Zinkstaub den additionellen Wasserstoff; an Stelle eines Pyridinderivates jedoch erhält man direct Pyridin. Die Seitenkette wird also in diesem Falle abgespalten. Wir destillirten das aus 2 g Base stammende, bei 110° getrocknete Chlorhydrat über Zinkstaub, wie wir dies oben beim Norgranatin beschrieben haben. Die Reaction geht nicht so regelmässig wie in diesem Falle von statten. Das Destillationsproduct, von intensivem Pyridingeruch, löst sich nicht vollständig in Salzsäure; auch in diesem Falle beobachteten wir die Bildung von Pyrrolderivaten. Wir erhitzen daher das basische Destillat mit concentrirter Salzsäure unter Druck auf 130° und verarbeiteten dann das weiter gereinigte Chlorhydrat auf das entsprechende Chloroplatinat. Letzteres, aus wenig Wasser umkrystallisirt, lieferte uns orangerothe, bei $236-237^\circ$ schmelzende Prismen von der Zusammensetzung des Pyridinchloroplatinats: $(C_5H_5N)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2PtCl_6$.

Procente: C 21.15, H 2.11.

Gef. » » 21.20, » 2.38.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Norgranatolin.

Da das Norgranatolin noch die Hydroxylgruppe enthält, so verhält es sich der Jodwasserstoffsäure gegenüber wie das Granatolin; erhitzt man es mit dieser Säure unter Druck auf 140° , so verwandelt es sich in das Jodür, $C_8H_{14}JN \cdot HJ$, das seinerseits unter Einwirkung von Kalilauge in die dem Granatinen entsprechende Base $\text{»}C_8H_{13}N\text{«}$, die wir Norgranatinen nennen werden, übergeht.

In gleicher Weise, wie wir dies seinerzeit mit dem Granatolin ausführten, erhitzen wir je 4 g der Base, während etwa 20 Stunden mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 1 g rothen Phosphor in Röhren auf 140° . Da die Jodwasserstoffsäure in diesem Fall einfach verseifend wirkt, zeigen die Röhren beim Oeffnen niemals Druck.

Das Reactionsproduct stellt eine Flüssigkeit dar, in der man neben dem unverändert gebliebenen Phosphor farblose Krystalle beobachtet. Wird der ganze Röhrinhalt mit wenig Wasser versetzt und erwärmt, so lösen sich dieselben und man kann den Phosphor durch Filtration entfernen. Aus dem sauren Filtrat scheiden sich dann nach 24 stündigem Stehen farblose Prismen ab, die, für sich getrennt und aus Wasser, worin sie auch in der Wärme nicht leicht löslich sind, umkrystallisirt, bei 221° unter Zersetzung schmelzen. Dieselben besitzen die Zusammensetzung des Jodürs, $C_8H_{15}NJ_2$.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NJ_2$.

Procente: C 25.33, H 3.96, J 67.02.

Gef. » » 25.15, » 4.15, » 67.07.

Die saure Lösung, aus der sich die eben beschriebenen Krystalle ausgeschieden haben, liefert beim Versetzen mit überschüssigem Kalihydrat eine ölige Base von wenig intensivem aber unangenehmem Geruch, die sich durch Aether erschöpfen lässt. Lässt man durch diese ätherische, vorher mit Kali getrocknete und genügend concentrirte Lösung einen trockenen Kohlensäurestrom streichen, so scheiden sich an den Wänden des Gefässes farblose, bei $104 - 106^{\circ}$ schmelzende Prismen ab.

Aus 4 g Norgranatolin erhielten wir in oben beschriebener Weise: 0.5 g des Jodürs, $C_8H_{15}NJ_2$ und 3.6 g der Carbatverbindung.

Die freie Base, die man so durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Norgranatolin erhält, haben wir nicht näher untersucht: es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass dieselbe das Norgranatenin von der Formel: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ darstellt.

Wir bedienen uns vielmehr der oben erwähnten krystallinischen, bei $104 - 106^{\circ}$ schmelzenden Verbindung, die wir als Norgranatenincarbat auffassen müssen, als Ausgangspunkt für die Darstellung einiger Salze.

Das Chlorhydrat des Norgranatenins stellt Prismen dar, die an feuchter Luft langsam zerfließen; bei 250° sind dieselben noch nicht geschmolzen.

Das Chloraurat des Norgranatenins, $C_8H_{13}N.HAuCl_4$, stellt eine gelbe Fällung dar, die aus verdünnter Salzsäure in gelben, glänzenden, bei 186° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NAuCl_4$.

Procente: C 20.78, H 3.03, Au 42.43.

Gef. » » 21.18, » 3.25, » 42.62.

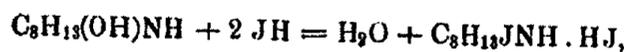
Das Chloroplatinat des Norgranatenins, $(C_8H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt in gelbrothen Täfelchen, die bei 260° noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{26}N_2PtCl_6$.

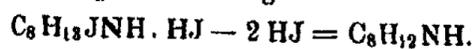
Procente: Pt 30.32.

Gef. » » 30.36.

Norgranatolin giebt also mit Jodwasserstoffsäure das Jodhydrat des entsprechenden Jodürs:



das seinerseits durch Einwirkung von Kalilauge leicht Jodwasserstoff unter Bildung von Norgranatenin abgiebt:



Die vollständige Reihe der Basen, die wir, von Granatonin ausgehend, erhalten haben, wäre also die folgende:

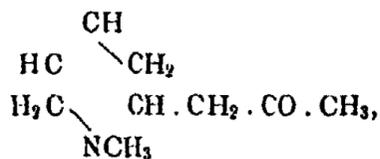
Granatonin, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ONCH}_3$.	
Granatolin, $\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{OH})\text{NCH}_3$	Norgranatolin, $\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{OH})\text{NH}$
Granatenin, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NCH}_3$	Norgranatenin, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NH}$
Granatanin, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NCH}_3$	Norgranatanin, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NH}$.

Am Schluss unserer letzten Abhandlung sahen wir absichtlich noch von einer näheren Erörterung unserer Anschauung über die Structur der vorliegenden Alkaloide ab. Unser damaliges Zurückhalten war mehr wie angezeigt, denn es fehlte uns damals noch die Kenntniss einer Thatsache von grundlegender Wichtigkeit: der Uebergang des Norgranatanins in α -Propylpyridin. Diese Umwandlung weist nun deutlich hin auf die zwischen unsern Alkaloiden und den Derivaten des Atropins bestehenden Beziehungen. Die so in ihrem ganzen chemischen Verhalten zu Tage tretenden Analogien zwischen dem Tropin und dem Granatolin, denen wir wieder in allen ihren Derivaten begegnen, liessen eine tiefe Aehnlichkeit in der Constitution dieser beiden Gruppen von Basen voraussagen, eine Aehnlichkeit, die ihren Hauptausdruck in der Thatsache findet, dass, während das Norhydrotropidin in α -Aethylpyridin übergeht, unser Norgranatanin auf demselben Wege in α -Propylpyridin verwandelt werden kann.

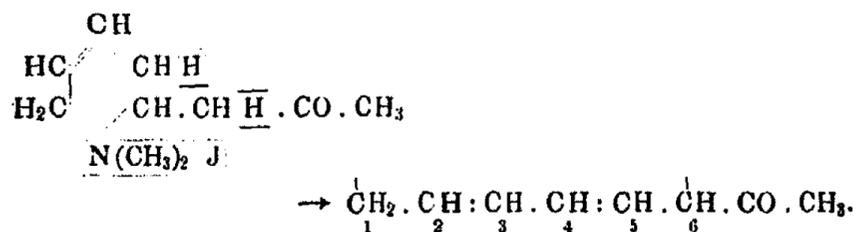
Das Granatolin ist also als das nächst höhere Homologe des Tropins aufzufassen, und auch die Stellung des Methyls, wodurch es sich von diesem letzteren unterscheidet, ist bis zu einem gewissen Punkt vorgeschrieben. Versucht man nun jedoch auf Grund dieser Aehnlichkeiten eine Structurformel für das Granatonin und seine Derivate aufzustellen, so stösst man sehr bald auf Schwierigkeiten, die eben beweisen, dass die bisher gefundenen Thatsachen noch nicht völlig genügen, diese Frage zu lösen. Wir möchten daher auch unter diesen Umständen unsere Aeusserungen über diese Frage nur mit dem grössten Vorbehalt machen.

Die bisher feststehenden und wichtigsten Thatsachen, auf die wir Rücksicht zu nehmen haben, sind zwei: die Bildung der Phenylglyoxylsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH})$, bei der Oxydation des Granatons,

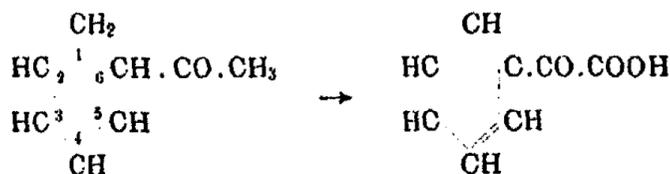
»C₈H₁₀O«, und der oben erwähnte Uebergang des Norgranatans in α-Propylpyridin. Was das Granaton anbetrifft, so ist dasselbe, obwohl seine Constitution noch nicht festgestellt ist, wahrscheinlich als ein Dihydroacetophenon anzusprechen. In Rücksicht hierauf und auf die zwischen dem Tropin und Granatolin bestehende Analogie, liesse sich nun für das Granatonin die folgende Constitutionsformel aufstellen:



dieselbe würde der Formel entsprechen, die Ladenburg ¹⁾ jetzt dem Tropin zuschreibt. Mit Hilfe derselben liesse sich ohne Schwierigkeit die Umwandlung des Norgranatans in α-Propylpyridin erklären und gäbe dieselbe uns auch bis zu einem gewissen Punkt Rechenschaft über die Spaltung des Granatoninjodmethylats in Dimethylamin und Granaton beim Kochen mit Barythydrat:



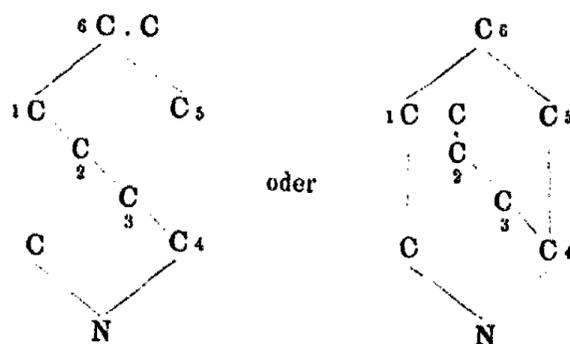
Aus diesem letzteren entstände dann bei der Oxydation Phenylglyoxylsäure:



Bekanntlich steht aber bezüglich der Constitution des Tropins der Ladenburg'schen Auffassung jene von Merling entgegen, welche auch mit den von Eykman untersuchten optischen Eigenschaften der Tropinbasen im Einklang steht.

Nimmt man nun die Merling'schen Formeln für das Tropin und seine Derivate an, so müsste man den von uns studirten Alkaloiden eines der folgenden Schemata zu Grunde legen:

¹⁾ Diese Berichte 26, 1065 und Ann. d. Chem. 270, 351.



um die Bildung des α -Propylpyridins aus dem Norgranatin zu erklären; bei dieser Annahme stösst man jedoch auf die Schwierigkeit, die Bildung der Phenylglyoxylsäure aus dem Granaton zu deuten. Denn es ist klar, wenn man auch von der Constitution dieses letzteren und der Lage und Function des Sauerstoffatoms im Granatonin absieht, dass, nach obigen Formeln, bei der Spaltung des Granatonin-jodmethylats unter Abgabe von Dimethylamin in ungezwungener Weise die Bildung eines in Orthostellung (1-2 oder 1-6) bisubstituirten Benzolderivates zu erwarten wäre, während man thatsächlich zu der Phenylglyoxylsäure gelangt.

Die Merling'schen Formeln erweisen sich also in unserem Falle als unzureichend, wobei allerdings zu bemerken ist, dass erst weitere Versuche zeigen müssen, ob die gegenwärtigen Schwierigkeiten nicht beseitigt werden können.

Bologna, 15. October 1894.

527. A. Pinner: Ueber Nicotin.

[Achte Mittheilung.]

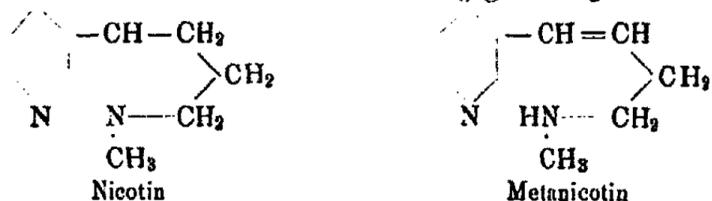
(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 23. Juli.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich mittheilen können, dass das durch Erhitzen von Nicotin mit Benzoylchlorid auf ca. 200° entstehende von Étard oberflächlich untersuchte sogen. Benzoylnicotin die Benzoylverbindung einer dem Nicotin isomeren Base ist, welche ich als Metanicotin bezeichnet habe. Es wurde damals bereits erwähnt, dass das Benzoylmetanicotin sehr wahrscheinlich seine Entstehung verdankt dem sehr leicht sich bildenden von Wolfenstein und mir vor mehreren Jahren beschriebenen²⁾ Additionsproduct von Benzoylchlorid mit Nicotin, von welchem wir nachgewiesen hatten, dass es nicht salzsaures Benzoylnicotin ist. Eine Erörterung darüber, wie ein derartiges Additionsproduct constituirt sein könnte, haben wir

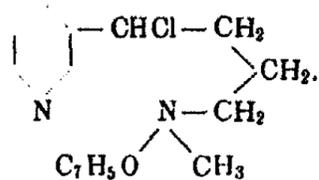
¹⁾ Diese Berichte 27, 1053. ²⁾ Diese Berichte 24, 1376.

nicht gemacht, weil damals über das Nicotin selbst zu wenig Thatsächliches bekannt war. Jetzt ist auch dieser Theil der Untersuchung wieder aufgenommen worden und hat recht interessante Resultate geliefert.

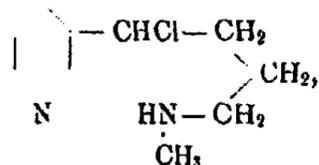
Erhitzt man nämlich das Benzoylchlorid-Nicotin mit starker Salzsäure auf 100°, so zerfällt es glatt in Nicotin und Benzoesäure; kocht man es dagegen mit Natriumalkoholat, so liefert es neben Chlornatrium Benzoylmetanicotin. Beide Thatsachen sind leicht verständlich, wenn man sich die von mir vorgeschlagene Constitutionsformel für Nicotin und für Metanicotin vergegenwärtigt:



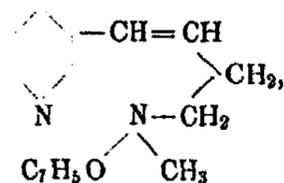
Nicotin ist Methyl- β -Pyridyl-pyrrolidin, Metanicotin dagegen Methyl- β -Pyridyl- δ -butylenamin. Erwärmt man Nicotin mit Benzoylchlorid, so spaltet der Pyrrolidinring auf und es entsteht unter Addition von Benzoylchlorid das Benzoyl-Methyl- β -Pyridyl-Chlorbutylamin,



Wird aus dieser Verbindung, wie es mittels Salzsäure thatsächlich geschieht, zuerst die Benzoylgruppe abgespalten, so entsteht zunächst



welches sofort Salzsäure (aus dem CHCl und dem NHCH₃) abspaltet und in Nicotin übergeht. Wird dagegen, wie es bei der Einwirkung von Natriumalkoholat geschieht, zuerst Salzsäure aus dem Benzoylchlorid-Nicotin abgespalten, so entsteht



welches bei der Entbenzoylirung lediglich Metanicotin liefern kann.

Ferner wurde constatirt, dass beim Erhitzen von Nicotin mit Essigsäureanhydrid auf 160—170° Acetylmetanicotin entsteht, aus welchem Metanicotin bequem zu gewinnen ist.

In meiner letzten Mittheilung habe ich bei Besprechung der Constitutionsformel des Metanicotins die Möglichkeit erwähnt, dass im Metanicotin vielleicht das Pyridyl-Piperidin vorliegt, dass also die Methylgruppe in den Pyrrolidinring gewandert sei und diesen zum Piperidinring erweitert habe, wie ja aus Pyrrol Pyridin gewonnen werden kann! Diese schon damals als nicht wahrscheinlich hingestellte Möglichkeit ist nach den weiteren Untersuchungen des Metanicotins vollkommen ausgeschlossen. Abgesehen von den Ergebnissen meiner eigenen Versuche ist diese Thatsache von den HHrn. L. Ciamician und J. Herzig constatirt worden.

Hr. Ciamician hat durch in seinem Laboratorium von Garelli ausgeführte kryoskopische Versuche ebenfalls festzustellen vermocht, dass das Nicotin kein Dipyridylderivat sein könne, weil es in Diphenyllösung normale Gefrierpunktserniedrigung zeigt¹⁾. Aber auch das Metanicotin zeigt laut brieflicher Mittheilung des Hrn. Ciamician in Diphenyllösung normale Gefrierpunktserniedrigung; es kann deshalb ebenso wenig wie das Nicotin als Pyridylpiperidin aufgefasst werden.

Desgleichen hat Hr. J. Herzig vor Kurzem mitgetheilt²⁾, dass die jodwasserstoffsäuren Salze derjenigen Alkaloide, welche am Stickstoff gebundenes Methyl enthalten, beim Erhitzen glatt und quantitativ Jodmethyl abspalten. Hr. Herzig hat nach seiner Methode auch das Metanicotin darauf untersucht, ob es ein NCH₃ besitzt, und wie er mir freundlichst mittheilte, 8.42 pCt. CH₃ statt der berechneten 9.25 pCt. gefunden³⁾.

Aber ich selbst habe mit aller Sicherheit feststellen können, dass auch im Metanicotin ein NCH₃ enthalten ist. Schon bei der Darstellung des Metanicotins aus dem Nicotin erhält man nicht destillirbare Rückstände, welche in Wasser nicht mehr in allen Verhältnissen löslich sind und weniger Stickstoff enthalten als Metanicotin. Bei der Destillation etwas grösserer Mengen von rohem Metanicotin beobachtet man auch die Entstehung von ammoniakalisch riechenden Dämpfen. Das Metanicotin wird nämlich im Gegensatz zum Nicotin beim Erhitzen mit starken Basen zersetzt in Methylamin und eine Verbindung C₉H₉N, welche als dicke, nicht mehr fließende, aber

¹⁾ vergl. Zeitschr. f. physik. Chem., 13, 4.

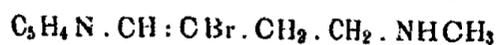
²⁾ Diese Berichte 27, 219.

³⁾ Ich verfehle nicht, beiden Herren an dieser Stelle für ihr Interesse an der Aufklärung der Constitution des Metanicotins meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

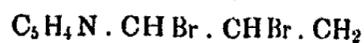
auch bisher nicht zum Krystallisiren zu bringende, vollkommen durchsichtige Masse erhalten wird. Beim Erhitzen von Metanicotin mit heiss gesättigter Barytlösung auf 180° zerlegt sich die Base fast vollständig in diese beiden Bestandtheile:



Einen wesentlichen und sehr interessanten Unterschied zwischen Nicotin und Metanicotin zeigt auch das Verhalten beider Basen gegenüber Brom. Während das Nicotin mit Brom, wie ich früher gezeigt habe, zunächst nur ein Perbromid liefert und dann in bromwasserstoffsäures Dibromcotininperbromid, $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot 2HBr \cdot Br_2$, schliesslich in bromwasserstoffsäures Dibromticonin, $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot 2HBr$, übergeht, giebt das Metanicotin sofort ein sauerstofffreies Additionsproduct der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}Br_2N_2 \cdot 2HBr \cdot Br_2$, also ein Perbromid des bromwasserstoffsäuren Metanicotindibromids, in welchem mit Leichtigkeit constatirt werden konnte, dass 2 Br darin als Perbromid, 2 Br als 2 HBr und die letzten 2 Br fest gebunden enthalten sind, denn beim Titriren mit schwefliger Säure werden genau 2 Br reducirt, nach der Reduction mit schwefliger Säure werden durch Fällen mit Silbernitrat 4 HBr niedergeschlagen und erst nach Zerstörung des Moleküls (Glühen mit Kalk) erhält man sämtliches in der Substanz enthaltene Brom. Dieses Perbromid spaltet nach Reduction mit schwefliger Säure mit Alkalien schon in der Kälte HBr ab und liefert ein Monobrommetanicotin. Durch nasgirenden Wasserstoff hatte ich gehofft, aus dem Metanicotindibromid oder aus dem Monobrommetanicotin entweder zum Dihydro-nicotin oder zum racemischen Nicotin zu gelangen. Allein in beiden Fällen erhielt ich lediglich Metanicotin zurück. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass das Monobromnicotin die Constitution



besitzt, obwohl es etwas auffallend ist, dass beim Metanicotindibromid



keine Ringschliessung zwischen dem ersten CHBr und dem NHCH₃ unter Abspaltung von HBr eintritt.

¹⁾ In Lieb. Ann. 128, 285 befindet sich eine Angabe von Kraut, wonach Nicotin nach dem Erhitzen mit Baryumhydrat auf 170° eine Base liefert, deren Platindoppelsalz vom Nicotinplatinchlorid abweicht. Von mir mit Nicotin und Metanicotin angestellte Parallelversuche haben ergeben, dass das Nicotin völlig unverändert bleibt, wenn das Metanicotin fast vollständig zersetzt ist. Wie ich wiederholt hervorgehoben habe, eignet sich das Platinsalz wegen seiner Veränderlichkeit wenig zur Constatirung des Nicotins, wohl aber die Pikrinsäure.

Benzoylchloridnicotin wurde wieder in der Weise dargestellt, dass Nicotin mit 2 Mol. Benzoylchlorid $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt wurde, alsdann das Reactionsproduct zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids etc. mit verdünnter Salzsäure versetzt und mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, die von nicht basischen Stoffen befreite saure Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und darauf mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt wurde. Dadurch wurde etwa nicht verändertes Nicotin zurückgehalten und nur die Benzoylchloridverbindung in die ätherische Lösung übergeführt. Nach Verjagung des Aethers hinterbleibt das Benzoylchloridnicotin als eine dicke etwas braun gefärbte Masse, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Salzsäure, schwer löslich in Aether und in Essigsäure ist. Die salpetersaure Lösung reagirt nicht mit Silbernitrat, wohl aber nach Zersetzung der Verbindung mit Kalk. Die alkoholische Lösung polarisirt schwach nach links: $\alpha_D = -4.7^\circ$. Erhitzt man die Verbindung mit starker Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° , so spaltet sie Benzoësäure ab und geht in Nicotin über, welches durch sein bei 218° schmelzendes charakteristisches Pikrat leicht constatirt werden konnte.

Kocht man es am Rückflusskühler dagegen mit Natriumalkoholat, so spaltet es Salzsäure ab und geht in Benzoylmetanicotin über, welches ebenfalls durch sein bei 128° schmelzendes Pikrat und zum Ueberfluss durch eine Stickstoffbestimmung als solches mit Sicherheit festgestellt wurde.¹⁾

Ber. Procento: N 14.14.
Gef. » » 14.28.

Acetylmetanicotin. Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man Nicotin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid 10 bis 12 Stunden lang auf 170° . Das dunkelbraun gefärbte Reactionsproduct wird durch Destillation von der grössten Menge des überschüssigen Anhydrids befreit, dann mit Kaliumcarbonat bis zur beginnenden alkalischen Reaction versetzt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Wie das Benzoylmetanicotin und wie viele andere Nicotinderivate ist auch das Acetylmetanicotin zwar schwer löslich in Aether, aber die beigemengten schwarzen, schmierigen Massen sind vollkommen unlöslich in Aether, sodass dieses Lösungsmittel zugleich ein vorzügliches Reinigungsmittel bildet. Der Aether hinterlässt die Verbindung als dicken, gelben Honig, der keine Neigung zum

¹⁾ Zur Zersetzung des Benzoylchloridnicotins wurde Natriumalkoholat in der Hoffnung gewählt, vielleicht dadurch das Chlor durch Oxäthyl ersetzen zu können. Der Erfolg lehrte, dass das Natriumalkoholat nicht anders wirkte als Natronlauge.

Krystallisiren besitzt. Da das Acetylmetanicotin ein ziemlich lösliches, anfangs öliges, wenig charakteristisches Pikrat und ein amorphes Platindoppelsalz gab, wurde es direct analysirt und gab auch leidlich stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N \cdot C_2H_3O$.

Procente: C 70.59, H 7.84, N 13.72.

Gef. » » 69.62, » 8.65, » 13.51.

Die Verbindung wird nur schwer verseift. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° und mit Barytwasser auf ca. 140° wird sie nur unvollkommen zerlegt und liefert hierbei Metanicotin, wie durch das Pikrat mit Leichtigkeit constatirt werden konnte.

Zersetzung des Metanicotins. Bei der Darstellung einer etwas grösseren Menge Metanicotin, wobei in der Weise verfahren wurde, dass Benzoylmetanicotin mit starker Salzsäure bei 100° zersetzt, die von der abgeschiedenen Benzoësäure abfiltrirte Lösung verdampft und der Rückstand zur Sicherheit, dass sämmtliche Benzoylverbindung zerlegt sei, einige Zeit mit Natronlauge gekocht und mit Aether ausgeschüttelt wurde, konnte die Beobachtung gemacht werden, dass das nach dem Verjagen des Aethers verbleibende Oel nur zum grösseren Theil bei 275° destillirte und einen nicht ohne völlige Zersetzung bei weit höherer Temperatur destillirenden Rückstand liess. Auch als ein anderer Theil zuerst im Vacuum destillirt wurde, hinterblieb ein solcher Rückstand, der zwar in Salzsäure, nicht aber in Wasser leicht löslich war. Es wurde versucht, diesen Rückstand mit Quecksilberchlorid zu reinigen, wodurch zwar die färbenden Beimengungen entfernt, aber keine einheitliche Substanz gewonnen werden konnte. Bei der Analyse eines solchen Rückstandes wurde weniger Stickstoff gefunden, als Metanicotin enthält.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2$.

Procente: N 17.28.

Gef. » » 12.72.

Aber zugleich wurde beobachtet, dass das zuerst übergehende Metanicotin ammoniakalisch roch, während reines Metanicotin ohne jede Zersetzung destillirt. Es wurde deshalb mit Erfolg versucht, das Metanicotin durch Erhitzen mit Basen zu zersetzen und zwar wurde auch hier heiss gesättigtes Barytwasser genommen und 10 bis 12 Stunden mit dem Alkaloïd auf 170° erhitzt. Dabei scheidet sich ein gelbes dickes Oel ab, während die Flüssigkeit deutlich den Geruch nach flüchtigen Aminbasen annimmt. Man destillirt den Röhreninhalt, um die Aminbasen zu entfernen und fängt das Destillat in Salzsäure auf.

Beim Abdampfen der salzsauren Lösung des Destillats hinterbleibt in Alkohol leicht lösliches Salz, welches durch sein charakte-

riatisches, bei ca. 220° schmelzendes Platinsalz mit Sicherheit als Methylaminsalz erkannt werden konnte. Der Destillationsrückstand wird ausgeäthert, die ätherische Lösung zur Entfernung von unverändertem Metanicotin mehrere Male mit stark verdünnter Essigsäure ausgeschüttelt und nach dem Trocknen verdampft. Es hinterbleibt eine durchsichtige, gelb gefärbte, beim Erwärmen leicht flüssig werdende Masse, welche wenig in Wasser sich löst, auch in stark verdünnter Essigsäure schwer, leicht in Salzsäure löslich ist. Die Substanz wurde direct analysirt und gab Zahlen, aus denen sich die Formel C_9H_9N berechnen lässt, aber sie scheint etwas fest gebundenes Wasser (ca. 2 pCt.), vielleicht als $C_9H_{11}NO$, zu enthalten. Dagegen gab das Pikrat gut stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für C_9H_9N .

Procente: C 82.44, H 6.87, N 10.68.

Gef. » » 80.47, 80.17, » 7.38, 7.33, » 10.43, 10.26.

Das Pikrat, $C_9H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$, erhält man, wenn man zu der warmen Lösung der Base in sehr verdünnter Salzsäure eine warme Pikrinsäurelösung setzt und sogleich von dem ausgeschiedenen Harz filtrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich allmählich kleine gelbe Warzen aus, welche kaum in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Spiritus sich lösen und glatt bei 151° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 50.0, H 3.33, N 15.55.

Gef. » » 50.31, » 3.76, » 15.30.

Wie man aus dem Verhalten der Base gegen Essigsäure ersieht, besitzt die Verbindung C_9H_9N nur schwach basische Eigenschaften. Ihre physikalische Beschaffenheit zwingt zu der Annahme, dass ihr Molekül ein mehrfaches von C_9H_9N , vielleicht $C_{18}H_{18}N_2$ u. s. w. ist.

Einwirkung von Brom auf Metanicotin.

Wie früher gezeigt worden ist¹⁾, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Nicotin in eisessigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das Perbromid des Dibromcotinins, $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot HBr \cdot Br_2$, und in bromwasserstoffsaurer Lösung bei 100° das Bromhydrat des Dibromcotinins, $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HBr$. Beide Verbindungen entstehen nur langsam. Fügt man hingegen Brom zu eisessigsaurer Lösung des Metanicotins, so scheidet sich unter starker Erwärmung ein gelbrothes, langsam krystallisirendes Oel ab, dergleichen wenn man zu einer bromwasserstoffsaurer Lösung der Base Brom hinzufügt. Setzt man aber zu dem Reactionproduct einen Krystallsplitter, so findet augenblicklich unter Erwärmung Krystallisation des Oels statt. Die Krystalle sind das Perbromid einer sauerstofffreien Base. Die Brombestimmungen wurden, wie oben bereits erwähnt, 1. durch Titiren mit

¹⁾ Diese Berichte 25, 2807; 26, 292.

im ersten Falle musste Bromnicotin, im zweiten Brommetanicotin entstehen, die Entscheidung war mit Sicherheit durch Entbromung mittels Zink und Salzsäure herbeizuführen, im ersten Fall musste Nicotin, im zweiten Metanicotin entstehen. Das Experiment entschied für den zweiten Fall. Wird das Brommetanicotin in Salzsäure gelöst und Zinkstaub eingetragen, schwach erwärmt und das Filtrat in das Pikrat übergeführt, so erhält man das so charakteristische Pikrat des Metanicotins, keine Spur von Nicotin.

Endlich wurde noch versucht, ob vielleicht aus dem Metanicotindibromid $C_{10}H_{14}Br_2N_2$ durch Behandlung mit Zink und Salzsäure das Dihydrometanicotin $C_{10}H_{16}N_2$ gewonnen werden könnte. Es wurde deshalb das durch schweflige Säure reducirte Perbromid direct mit Zink und Salzsäure längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, hierbei aber ebenfalls ausschliesslich Metanicotin erhalten, wie durch das Pikrat und das Goldsalz festgestellt werden konnte.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass das Drehungsvermögen des Cotinins, des Dibromcotinins und des Dibromticonins bestimmt wurde. Das Cotinin wurde in wässriger, die beiden anderen in alkoholischer, sämtlich in 10 procentiger Lösung untersucht. Das Cotinin ist linksdrehend $\alpha_D = -56$, das Dibromcotinin ist rechtsdrehend $\alpha_D = +95.5$, das Dibromticonin ist ebenfalls rechtsdrehend $\alpha_D = +13.6$. Die Messungen geschahen mit einem Halbschattenapparat bei ca. $20^\circ C$.

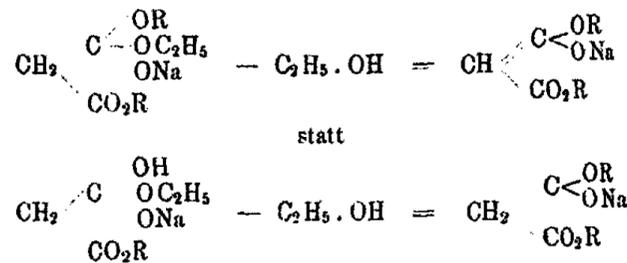
Bei dieser Untersuchung habe ich mich der vortrefflichen Hülfe des Hrn. N. Caro zu erfreuen gehabt.

Berichtigungen:

Jahrgang 26, Register, S. 1127, Spalte 1, Z. 32 v. o. ist nach R 848 einzuschalten: »s. a. Krüss, G.«

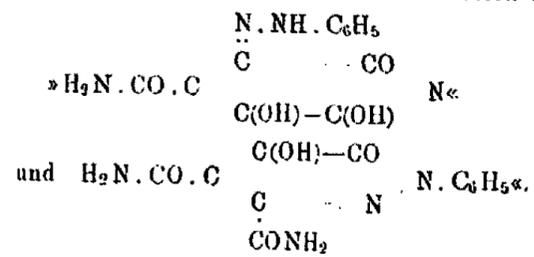
» 26, » » 1314, Spalte 1, Z. 12 v. o. und Z. 27 v. o., sowie S. 1365, Spalte 2, Z. 10 v. u. lies: »F. W. Schmidt« statt »F. Schmidt«.

27, Heft 2, S. 292, Z. 13 v. o. lies:



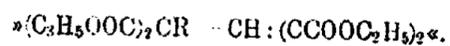
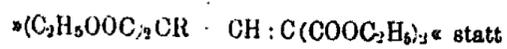
Jahrgang 27, Heft 9, S. 1269, Tabelle lies: »Diketodihydroxyisonicotinamid« statt »Diketodihydroxypyridin«.

» 27. » 9, » 1270 sind die Formeln zu verändern in

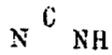
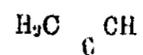


Jahrgang 27, Heft 12, S. 1635, Z. 10 v. u. lies: »0.5 g« statt »ca. 5 g«.

» 27. » 12, » 1658, » S v. o. lies:



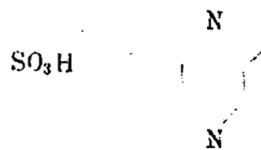
» 27. » 14, S. 2257 ist die Formel zu verändern in



» 27. » 14, » 2366, Z. 4 v. o. lies: »Chlorkalium« statt »Chlorecalcium«.

» 27. » 14, » 2366, Z. 16 v. o. lies: »dieselbe« statt »dasselbe«.

» 27. » 14, » 2367, Z. 5 v. o. muss die Formel lauten:



Inhaltsangabe zu No. 16.

	Seite		Seite
Sitzung vom 29. October 1894	2871	539. Freund, Martin, Untersuchungen über das Thebain	2961
Mittheilungen:		540. Widman, O., Ueber das α -Acetphenylhydrazid	2964
528. Landolt, H., Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion mit Hilfe von Strahlenfiltern	2872	541. Hantzsch, A. u. Freese, H., Weiteres über den Schwefelgehalt und die Chlorkalkreaction des Anilins und Para-Amidophenols	2968
529. Möhlau, Richard, u. Koch, P., Zur Kenntniss der Fluoresceinstoffe	2887	542. —, Zur Bildung von Farbstoffen aus stereoisomeren Diazoverbindungen und zur Configuration von Diazoäthern	2968
530. Busch, Max, Ueber α -Amidobenzylhydrazine. Synthese von siebengliedrigen Stickstoffkohlenstoffringen	2897	543. Heffter, A., Ueber zwei Cacteenalkaloide	2975
531. Cohn, Rudolf, Ueber das Verhalten einiger Pyridin-, Naphthalin- und Chinolinderivate im thierischen Organismus	2904	544. Schunck, E. u. Marchlewski, L., Zur Kenntniss der Carminsäure	2979
532. Eberhard, O., Ueber das α -Dithienyl	2919	545. Fischer, Emil, Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme	2985
533. v. Pechmann, H. u. Runge, P., Oxydation der Formazylverbindungen	2920	546. Henriques, Rob., Ueber Thioderivate des β -Naphthols	2993
534. Bamberger, Eug., Ueber die stereomeren benzoldiazosulfonsauren Salze	2930	547. Michaelis, A. u. Luxembourg, K., Ueber die angebliche Nichtexistenz des Isopropylenamidophenols	3005
535. Bischoff, C. A. u. Walden, P., Ueber die Aethylenester der Glycol- und Oxalsäure und die Anhydride α -halogenisierter Fettsäuren	2939	548. Liebermann, C. u. Michaelis, P., Analysen alizaringefärbter Baumwollstoffe	3009
536. Ladenburg, A., Ueber das Methylglyoxalidin oder Lysin	2952	549. Klages, A. u. Knoevenagel, E., Synthese von <i>m</i> -Chlortoluol und <i>s</i> -Chlorxytol mittels Acetessigesters	3019
537. — u. Scholtz, M., Synthese der Piperinsäure und des Piperins	2958	Berichtigung	3025
538. Einhorn, Alfred, Ueber die technische Darstellung des Cocains aus seinen Nebenalkaloiden	2960	Referate: Siehe nachstehend.	
		Bericht über Patente von Ulrich Sachse: Siehe nachstehend.	

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bamberger, E. 2930.	Heffter, A. 2975.	Michaelis, A. 3005.
Bischoff, C. A. 2939.	Henriques, R. 2993.	Michaelis, P. 3009.
Busch, M. 2897.	Klages, A. 3019.	Möhlau, R. 2887.
Cohn, R. 2904.	Knoevenagel, E. 3019.	v. Pechmann, H. 2920.
Eberhard, O. 2919.	Koch, P. 2887.	Runge, P. 2920.
Einhorn, A. 2960.	Ladenburg, A. 2952. 2958.	Scholtz, M. 2958.
Fischer, E. 2985.	Landolt, H. 2872.	Schunck, E. 2979.
Freese, H. 2966.	Liebermann, C. 3009.	Walden, P. 2939.
Freund, M. 2961.	Luxembourg, K. 3005.	Widman, O. 2964.
Hantzsch, A. 2966. 2968.	Marchlewski, L. 2979.	

Referate.

	Seite		Seite
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.			
Kuster, F. W., Beiträge zur Moleculargewichtsbestimmung an »festen Lösungen«	701	Cohen, E., Die Bestimmung von Umwandlungspunkten auf elektrischem Wege und die elektromotorische Kraft bei chemischer Zersetzung	708
Löwenherz, R., Ueber gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid	702	Nickel, E., Ueber graphochemisches Rechnen. VIII.	709
Linobarger, C. E., Ueber die Bestimmung kleiner Dissociationsspannungen, speciell krystallwasserhaltiger Salze	702	Paul, Th., Untersuchungen über fractionirte Fällung	709
Hantzsch, A., Die Geschwindigkeit des Ueberganges von Aldoximen in Säurenitrile	702	van Deventer, Ch. M. u. Cohen, E., Ueber Salzbildung in alkoholischer Lösung	710
Nernst, W., Dielektricitätsconstante und chemisches Gleichgewicht	703	Buckingham, E., Ueber einige Fluorescenzerscheinungen	710
—, Erwiderung auf eine Bemerkung des Hrn. Retgers	704	Trevor, J. E. u. Kortright, F. L., Reaktionsgeschwindigkeit und Siedepunkt	710
Jakovkin, A. A., Ueber die Dissociation von Kaliumtrijodid in wässriger Lösung	704	Natanson, L., Thermodynamische Deutung des Maxwell'schen Gesetzes	710
Tammann, G. u. Hirschberg, W., Ueber die Wärmeausdehnung einiger Lösungen in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff	705	Nernst, W., Zur Dissociation des Wassers	711
Lovén, J. M., Ueber die Affinitätsgrößen einiger schwefelhaltiger Substitutionsderivate von der Essigsäure und der Propionsäure	705	Lehmann, O., Ueber Sedimentation und Farbstoffabsorption	711
de Hemptinne, A., Ueber die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester	705	Strindberg, N., Ueber die Aenderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters	711
Goodwin, H. M., Studien zur Volta'schen Kette	706	Tammann, G., Correspondirende Lösungen	711
van der Waals, J. D., Thermodynamische Theorie der Capillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung	707	Wiedeburg, O., Zur Frage nach dem Grundgesetz der Elektrolyse	712
Thomsen, J., Ueber den wahrscheinlichsten Werth der aus den von Stas durchgeführten Untersuchungen sich ableitenden Atomgewichte	707	Neumann, B., Ueber das Potential des Wasserstoffs und einiger Metalle	712
van Laar, J. J., Die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats durch Wasser und deren Minimalwerth	707	Wildermann, M., Die Methode von Kohlrausch in ihrer Anwendung zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociirter Stoffe	713
Retgers, J. R., Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus. IX.	707	—, Ueber eine weitere Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociirter Stoffe	713
		Schlamp, A., Zur Dissociationstheorie der Lösungen	714
		Thwing, Ch. B., Eine Beziehung zwischen Dielektricitätsconstante und chemischer Constitution des Dielektricum	714
		Lehmann, O., Ueber elektrische Convection, Sedimentation und Diffusion	714

Seite	Seite
Kohlrausch, F. u. Heydweil- ler, Ad., Ueber reines Wasser	die wahrscheinliche Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösungen
715	719
Schuncke, J., Ueber die Löslich- keit des Aethyloxydes in Wasser und wässriger Salzsäure	Schiff, H., Phosphorpentachlorid und Wolframtrioxyd
715	720
Jones, H. C., Ueber die Lösungs- tension von Metallen	Smith, E. F. u. Maas, Ph., Ver- suche mit den Oxyden von Niob und Tantal
715	721
Thorpe, T. E. u. Rodger, J. W., Ueber die Beziehung zwischen der innern Reibung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur	Seubert, K. u. Rohrer, R., Ueber die Einwirkung von Ferrisulfat auf Jodkalium und Jodwasserstoff
715	721
Luggin, H., Ueber eine licht- empfindliche Elektrode	Gurcman, A., Zur Kenntniss der Elektrolyse der Nitrosylschwefel- säure in schwefelsaurer Lösung
715	721
Goldschmidt, H. u. Freund, St., Ueber den Einfluss der Stellungs- isomerie auf das Drehungsver- mögen optisch activer Körper	Arctowski, H., Untersuchungen über die Flüchtigkeit des Queck- silberchlorids
715	721
Ewan, Th., Ueber den osmotischen Druck von Lösungen von end- licher Concentration	Rosenheim, A., Ueber schweflig- molybdän-saure Salze
716	722
Löb, W., Ueber Moleculargewichts- bestimmung von in Wasser lös- lichen Substanzen mittels der rothen Blutkörperchen	Fileti, M., Ueber das Molecular- gewicht des Quecksilberchlorids
716	722
Tammann, G., Ueber den Einfluss des Drucks auf die Eigenschaften von Lösungen	Jackson, H., Beobachtungen über die Natur der Phosphorescenz
717	723
Bakker, G., Zur Theorie der Flü- ssigkeiten und Gase. II.	Behrens, H. u. van Linge, A. R., Ueber Cementstahl, Chrom- eisen, Wolframeisen, Chromstahl und Wolframstahl
717	723
—, Thermodynamische Ableitung der Zustandsgleichung von van der Waals für Flüssigkeiten und Gase	Le Roy, G. A., Ueber die Ent- wicklung photographischer latenter Bilder mittels Alkalisuperoxyden
717	723
Ruppin, E., Volumänderungen bei der Neutralisation starker Säuren und Basen	Ioannis, A., Wirkung des Phos- phorwasserstoffs auf Kalium- und Natriumammonium
717	723
Brauner, B., Fluorplumbate und freies Fluor	Emich, F., Ueber die Einwirkung des Stickoxyds auf einige Metalle bei höherer Temperatur
717	724
Gooch, F. A. u. Kreider, G. A., Darstellung von Chlor für Labo- ratoriumszwecke	Prelinger, O., Ueber Stickstoff- verbindungen des Mangans
717	725
Sörensen, S. P. L., Kritische Prä- paratenstudien II. Darstellung von Ammoniumnitrit	Delannoy, Ueber die Zahl der möglichen Isomeren in einem kohlenstoffhaltigen Moleküle
718	725
Smith, E. F. u. Hibbs, J. G., Ueber die Einwirkung von Salz- säuregas auf vanadinsäures Natron	Freundler, Ueber einige Ester der Weinsäure mit secundären Ketten —, Ueber einige Weinsäureäther mit aromatischen Radicalen
718	725
Bradbury, R. H., Ueber die Re- action zwischen Molybdän-säure und einfach- und zweifach-chrom- saurem Kalium	Gore, G., Ueber die Zersetzung von Lösungen durch Berührung mit pulverförmiger Kieselsäure
719	726
Smith, E. F. u. Shinn, O. L., Ueber die Einwirkung von Mo- lybdändioxyd auf Silbersalze	Clowes, F., Die Zusammensetzung von Atmosphären, in welchen Flammen verlöschen
719	726
Lea, M. C., Ueber den Prioritäts- anspruch von Prof. Spring	Linebarger, C. E., Die Siede- punkte von verdünnten Lösungen des Wassers in Alkohol und Aether
719	726
Spring, W., Erwiderung auf vor- hergehende Zeilen von M. C. Lea	Hughes, R. E. u. Soddy, F., Die Einwirkung von trockenem Am- moniak auf trockenes Kohlendi- oxydgas
719	726
Krüss, G. u. Thiele, E., Ueber den Lösungszustand des Jods und	Liversidge, A., Ueber die Ent- stehung von Moos-Gold
719	727

	Seite
Liversidge, A., Ueber den Zustand des Goldes in Quarz und Calcitgängen	727
Lord Rayleigh, Ueber eine Anomalie, welche bei der Bestimmung der Dichtigkeit des Stickstoffes beobachtet wurde	727
Linobarger, C. E., Einige Änderungen an Beckmann's Ebulioskop	727
Warren, H. N., Die physikalischen Eigenschaften von Graphiten, welche aus verschiedenen Metallen durch Auflösung derselben mit verdünnten Säuren erhalten wurden	728
Phillips, F. C., Untersuchungen über die Erscheinungen der Oxydation und die chemischen Eigenschaften der Gase	728
Senderens, J. B., Ueber eine eigenthümliche Bildung eines metallischen Niederschlages	728
Combes, A., Ueber einige Punkte der Stereochemie; Antwort an Hrn. Bouveault	729
Franck, L., Einwirkung des Aluminiums auf Kohlenstoff und seine Verbindungen	729
Freundler, Ueber das Rotationsvermögen gelbster Körper	729

Organische Chemie.

Broche, C., Ueber Tribromacetonitril und einige Abkömmlinge des polymeren Trichloracetonitrils	730
Lederer, L., Eine neue Synthese von Phenolalkoholen	731
v. Rothenburg, R., Pyrazolon und Isopyrazolon	731
—, Ueber Phenylisoxazolimid	732
Claus, A. u. Howitz, H., Ueber β -Bromchinolin und γ -Bromchinolin	732
—, Ueber die beiden isomeren Formen des Diazobenzokaliumsulfits	733
Perkin jun., W. H., Die Cis- und Trans-Formen der 1.2-Tetramethylendicarbonsäure und der 1.2-Pentamethylendicarbonsäure	733
Haworth, E. u. Perkin jun., W. H., Hexamethylendibromid und die Einwirkung von Natrium und von Natriummalonäureester auf dasselbe	735
Poleck, T., Ueber das Jalapin (Scammonin)	736

	Seite
Adolphi, W., Zur Kenntniss des Espen-Theeress	736
Holleman, A. F., Beobachtungen über das Oxalendiamidoxim	736
Hoogewarff, J. u. van Dorp, W. A., Ueber zwei substituirte Isoimide der Phtalsäure	737
Lobry de Bruyn, C. A., Beitrag zur Kenntniss der nitrirten aromatischen Verbindungen. V. Vergleichendes Studium der drei Dinitrobenzole	737
— u. van Leent, F. H., VI. Ueber das symmetrische Trinitrobenzol und das 1.3.5-Dinitrooxybenzol	738
Schmidt, E., Ueber Cholin und verwandte Verbindungen, mit besonderer Berücksichtigung des Muscarins von Günther Nothnagel	738
Vorländer, D., Ueber Aethylester zweibasischer Säuren und Phenole	739
Kirchhoff, H., Zur Kenntniss der disubstituirten Bernsteinsäuren	740
van der Riet, B. de St. J., Ueber gechlorte Bernsteinsäuren und Chlormaleinsäure	741
Tambach, R., Ueber Thiohydantoinessigsäure	742
Weinig, M., Zur Kenntniss der α -Brompropionsäure	742
—, Ueber Dimethacrylsäure	743
Ariff, M., Ueber $\alpha\beta$ -Dibromisovaleriansäure	743
Nef, J. U., Ueber die Constitution der Salze der Nitroparaffine	743
—, Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom	744
Lachowicz, B., Zur Einwirkung der Anilinbasen auf Benzofn	746
Lieben, A., Bemerkungen über die Constitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze	747
Johanny, G., Ueber die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen; II. Mittheilung	747
Skraup, Z. H., Ueber die Constitution der Verbindungen von Chinaalkaloiden mit Aethyljodid	747
Gregor, G., Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium	748
Pum, G., Ueber das Verhalten von Hydrojodcinchonin zu Wasser	748
Wenzel, F., Synthese des Kynurins	748
Pollak, F., Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure	749

	Seite
Malbot, H. u. A., Ueber die Bildung des Mannites in den Weinen	750
Giraud, Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohle	750
Desgrez, A., Hydratation des Allylens $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$ (Methylacetylen, Propin)	750
Tanret, C., Reclamation bezüglich des Pseudopelletierin	751
Reychler, A., Die Ylang-Ylang-Essenz	752
Guérbat, Ueber das Campholen	752
—, Darstellung der Campholsäure	752
—, Ueber einige Metallsalze der Campholsäure	753
—, Aether der Campholsäure	753
Thomas-Mamert, R., Ueber die Derivate der Aminosumarsäure	754
Genvresse, P., Ueber die aromatischen Sulfone	756

Physiologische Chemie.

Pichard, P., Assimilirbarkeit des Kalis in armen Kieselböden unter dem Einflusse von Nitraten	756
Onimus, E., Erscheinungen bei der Dialyse von Bierhefezellen	756
Trillat, A., Antiseptische Wirkungen der Formal- (Formaldehyd-) Dämpfe	757
Hamburger, H. J., Ueber die Bestimmung der osmotischen Tension eiweisshaltiger Flüssigkeiten durch Gefrierpunktniedrigung	757

Analytische Chemie.

Gooch, F. A. u. Kreider, D. A., Nachweis von überchlorsauren Alkalien bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten	757
Penfield, S. L., Ueber einige Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes	758
Smith, E. F. u. Heyl, P., Ueber die Verwendung von Quecksilberoxyd bei der Analyse	758

	Seite
Gooch, F. A. u. Phelps, J. K., Ueber die Reduction der Arsenikure durch Einwirkung von Salzsäure und Bromkalium	759
—, u. Mosely, H. P., Nachweis und annähernde Bestimmung geringer Mengen von Arsen im Kupfer	759
—, u. Howland, J., Jodometrische Bestimmung der Tellursäure	759
Browning, P. E., Reduction der Vanadinsäure durch Einwirkung von Weinsäure und Titration derselben in alkalischer Lösung von Jod	759
Schür, E., Ueber die alkaloidähnlichen Reactionen des Acetanilids	760
Boot, J. C., Ueber einige Verbesserungen des Romyn'schen Apparates zur Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser	760
Gaud, F., Ueber eine neue Gewichtsbestimmung der Glucose	760
Kratschmer, Fl. u. Wiener, E., Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft [Vorläuf. Mittheilung]	761
Cameron, A., Die Bestimmung der Kieselsäure	761
Warren, H. N., Die Darstellung von Cyaniden	761
de Koninck, L. L., Nachweisung des Ammoniaks mit Nessler's Reagens	761
Richmond, H. D., Die Bestimmung des Gehaltes der Schwefelsäure	761
Warren, H. N., Eine verbesserte Form des Ozonisirungsapparates	762
Daw, F. W., Ein rasches Verfahren zur Bestimmung des Flüssigkeitsgrades von Schmierölen bei verschiedenen Temperaturen	762
Barillé, A., Bestimmung der Salpetersäure in Wässern als Stickstoffoxyd	762
Maquenne, M., Ueber ein neues Laboratorium-Barometer	762
Barillot, E., Ueber eine neue Reaction des Colchicins	762
Barthe, L., Neues Verfahren zur Bestimmung der Salicylsäure und der Salicylate	763

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Adolphi, W. 786.	Barillé, A. 762.	Boot, J. C. 760.
Aretowski, H. 721.	Barillot, E. 762.	Bradbury, R. H. 719.
Ariff, M. 748.	Barthe, L. 768.	Brauner, B. 717.
Bakker, G. 717.	Behrens, H. 728.	Broche, C. 730.

Browning, P. E. 759.
 Buckingham, E. 710.
 Cameron, A. 761.
 Claus, A. 782. 783.
 Clowes, F. 726.
 Cohen, E. 708. 710.
 Combes, A. 729.
 Daw, F. W. 762.
 Delannoy 725.
 Desgrez, A. 750.
 van Deventer, Ch. M. 710.
 van Dorp, W. A. 787.
 Emich, F. 724.
 Ewan, Th. 716.
 Fileti, M. 722.
 Freund, St. 715.
 Freundler 725. 729.
 Franck, L. 729.
 Gaud, F. 760.
 Giraud 750.
 Genvresse, P. 755.
 Gooch, F. A. 717. 757.
 759.
 Goldschmidt, H. 715.
 Goodwin, H. M. 706.
 Gore, G. 726.
 Gregor, G. 748.
 Guerbet 752. 758.
 Gurcman, A. 721.
 Hamburger, H. J. 757.
 Hantzsch, A. 702.
 Haworth, E. 785.
 de Hemptinne, A. 705.
 Heydweiller, Ad. 715.
 Hayl, P. 758.
 Hibbs, J. G. 718.
 Hirschberg, W. 705.
 Holleman, A. F. 786.
 Hoogeworff, J. 787.
 Howitz, H. 782.
 Howland, J. 759.
 Hughes, R. E. 726.
 Ioannis, A. 728.
 Jackson, H. 728.
 Jakovkin, A. A. 704.
 Johnny, G. 747.
 Jones, H. C. 715.
 Kirchoff, H. 740.
 Kohlrausch, F. 715.
 de Koninck, L. L. 761.
 Kortright, F. L. 710.
 Kratschmer, Fl. 761.
 Kreider, G. A. 717. 757.
 Krtas, G. 719.
 Küster, F. W. 701.
 van Laar, J. J. 707.
 Lachowicz, B. 746.
 Lea, M. C. 719.
 Lederer, L. 781.
 van Leent, F. H. 788.
 Lohmann, O. 711. 714.
 Lieben, A. 747.
 Linebarger, C. E. 702.
 726. 727.
 van Linge, A. 728.
 Liversidge, A. 727.
 Lobry de Bruyn, C. A.
 787. 788.
 Löb, W. 716.
 Löwenherz, R. 702.
 Lovén, J. M. 705.
 Luggin, H. 715.
 Maas, Th. 721.
 Malbot, A. 750.
 Malbot, H. 750.
 Maquenne, M. 762.
 Mosely, H. P. 759.
 Natanson, L. 710.
 Nef, J. U. 748. 744.
 Nernst, W. 708. 704. 711.
 Neumann, B. 712.
 Nickel, E. 709.
 Onimus, E. 756.
 Paul, Th. 709.
 Penfield, L. L. 758.
 Perkin jun., W. H. 783.
 786.
 Phelps, J. K. 759.
 Phillips, F. C. 728.
 Pichard, P. 756.
 Poleck, T. 786.
 Pollak, F. 749.
 Prelinger, O. 725.
 Punn, G. 748.
 Rayleigh 727.
 Retgers, J. R. 707.
 Reychler, A. 751.
 Richmond, H. D. 761.
 van der Riet, B. de St. J.
 741.
 Rodger, J. W. 715.
 Rohrer, R. 721.
 Rosenheim, A. 722.
 v. Rothenburg, R. 781. 782.
 Le Roy, G. A. 728.
 Ruppin, E. 717.
 Schär, E. 760.
 Schiff, H. 720.
 Schlamp, A. 714.
 Schmidt, E. 788.
 Schuncke, J. 715.
 Senderens, J. B. 728.
 Seubert, K. 721.
 Shinn, O. L. 719.
 Skraup, Z. H. 747.
 Smith, E. F. 718. 719.
 721. 758.
 Soddy, F. 726.
 Sörensen, S. P. L. 718.
 Spring, W. 719.
 Strindsbeg, N. 711.
 Tambach, R. 742.
 Tammanu, G. 705. 711.
 717.
 Tanret, C. 751.
 Thiele, E. 719.
 Thomas-Mamert, R. 754.
 Thomsen, J. 707.
 Thorpe, T. E. 715.
 Thwing, Ch. B. 714.
 Trevor, J. E. 710.
 Trillat, A. 757.
 Vorländer, D. 739.
 van der Waals, J. D. 707.
 Warren, H. N. 728. 761.
 762.
 Weinig, M. 742. 743.
 Wenzel, F. 748.
 Wiedeburg, O. 712.
 Wiener, E. 761.
 Wildermann, M. 718.

Bericht über Patente.

	Seite		Seite
von der Wayde, H., in London. Verfahren zur Herstellung von Blockeis mit vorgebildeten Spaltflächen. (D. P. 74676/1898)	763	Haarmann & Reimer in Holzminden. Verfahren zur Umwandlung von Verbindungen der Citralreihe (Geranialreihe) in Isomere. (D. P. 75062/1898)	768
Wende, W., in Breslau. Berieselungskühler. (D. P. 74998/1898)	764	—, Verfahren zur Darstellung neuer Riechstoffe aus Citral und den Homologen des Acetons, sowie aus Citronellon und Aceton. (D. P. 75120/1898)	768
Bauer, C. Fr., in Zwickau (Sachsen). Sandwaschmaschine. (D. P. 74802/1898)	764	Tobias, G., in Berlin. Verfahren zur Darstellung von β -Naphthylamin, $\beta_1\alpha_1$ -Naphthylaminsulfosäure und β -Naphthylschwefelsäure aus $\beta_1\alpha_1$ -Naphtholsulfosäure (β -Naphthylschwefelsäure). (D. P. 74688/1898)	768
Koch, L., in Nordhausen (Harz). Gefrierverfahren zum Abteufen von Schächten im schwimmenden Gebirge. (D. P. 74518/1898)	764	Hermann, J., in Köln a. Rh. Bleiweisskammer. (D. P. 74719/1898)	769
Mc Coy, J., in Little Lever bei Bolton-Le-Mors (Lancaster) und Deane, A., in Black-Moos (Radcliffe; Lancaster, England). Einrichtung zur Verhinderung des Austritts der Explosionsflamme aus Bohrlöchern. (D. P. 74707/1898)	764	Kinzelberger & Co. in Prag. Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten Diazofarbstoffen der Congogruppe, welche Naphthylglycin als Componente enthalten. (D. P. 74775/1891)	769
Lyte, J. F. M., in London. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse unter Benutzung glockenförmiger Zersetzungszellen. (D. P. 74580/1893)	765	Leonhardt, A. & Co., in Mülheim a. M. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl- <i>m</i> -amidop- <i>kresol</i> und Diaminen der Benzolreihe. (D. P. 74918/1892)	769
Tresidor, T. J., in Sheffield (England). Brauseapparat zum Härten von Panzerplatten. (D. P. 74566/1898)	765	Cassella, L. & Co., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidonaphtholdisulfosäure R. (D. P. 75015/1890)	769
Holl, C. A., in Frankfurt a. M. Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer Metallniederschläge auf galvanoplastischem Wege. (D. P. 74904/1892)	765	Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der am Azinstickstoff alkylirten Induline. (D. P. 75017/1892)	770
von Hardtmuth, Fr. u. Benze, L., in Wien. Verfahren zur Darstellung von Alkalicarbonaten. (D. P. 74987/1898)	766	Leonhardt, A. & Co., in Mülhausen a. M. Verfahren zur Darstellung blauer, basischer Farbstoffe aus Dialkyl- <i>m</i> -amidophenolen. (D. P. 75018/1892)	770
—, Verfahren zur Darstellung von Aetzkalken. (D. P. 74976/1898)	766	Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Tetramethyl- <i>p</i> -diamidodiphenyl- $\beta_1\beta_4$ -naphthylendiamin. (D. P. 75044/1898)	770
—, Verfahren zur Darstellung von Aetzkalken. (D. P. 75272/1898)	766		
Rigaud, J. B. F., in Paris. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Doppelsalzen des Chinins. (D. P. 74821/1892)	767		
Knorr, L., in Jena. Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methylpyrazolon und dessen Acetyl- und Benzoylderivaten. (D. P. 74912/1898)	767		

Seite	Seite
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe aus Rhodamin und Dinitrochlorbenzol. (D. P. 74071/1892)	Meyer, J., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Zerlegung von Wollfett in seine Bestandtheile. (D. P. 74882/1898)
770	774
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung alkylirter stickstoffhaltiger Alizarinfarbstoffe. (D. P. 75076/1898)	Simonin, Ch. F., und Simonin, I. M., in Philadelphia, V. St. A. Verfahren und Apparat zur Behandlung von Unrath. (D. P. 74015/1892)
771	775
—, Verfahren zur Darstellung einer α_1 -Amidodioxynaphtalinsulfosäure aus α_1 -Naphthylamin- $\alpha_4\beta_2\beta_3$ -trisulfosäure. (D. P. 75097/1891)	Göppinger Papierfabrik G. Krum in Göppingen. Verfahren zur Darstellung von weichem lederartigen Papier auf der Papiermaschine. (D. P. 74780/1893)
771	775
Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus <i>p</i> -Amidobenzolazo- α -amidonaphtalin. (D. P. 75099/1893)	Bayer, A. und Herold, C., in Brunn. Verfahren zur Reinigung von Pechwolle. (D. P. 74777/1892)
771	776
Steuding & Goldstein in Charlottenburg. Verfahren zum Färben von Plüsch und von Fellen in verschiedenen Farbschattirungen. (D. P. 74396/1898)	Günther, B., in Aachen. Apparat zum Imprägniren von Leder. (D. P. 74709/1893)
771	776
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Polyzofarbstoffen auf der Faser. (D. P. 74726/1892)	Wendling, Fr., in München. Verfahren zur Conservirung von Nahrungsmitteln. (D. P. 75168)
772	776
Koepf, R. & Co., in Oestrich (Rheingau) und Kertész, A., in Mainz bei Frankfurt a. M. Verfahren zum Beizen und Färben in kupfernen Gefäßen. (D. P. 74824/1892)	Pfaudler Vacuum Fermentation Co. in Rochester (Staat New York, V. St. A. Apparat zum Imprägniren von Bier mit Kohlensäure. (D. P. 74746/1892)
772	776
Harburger Gummikamm-Compagnie in Hamburg. Herstellung von mit Metallen durchsetztem Hartgummi. (D. P. 74491/1892)	Pröber, G., in Braunschweig. Rotirender Maischapparat für Zuckerfüllmasse u. dergl. (D. P. 74543/1898)
773	776
Verch & Flothow in Charlottenburg. Herstellung von Rosetten, Urnen, Vasen, Tellern u. dergl. aus Filz. (D. P. 74700/1898)	Fichet et Heurtey in Paris. Apparat zum Ueberhitzen von Wasserdampf und Luft. (D. P. 74982/1893)
778	776
Hutchinson, R., in Cowlairs (Grafschaft Lawark, Schottland). Behandlung von Guttapercha oder Gummi mit Wollcholesterin. (D. P. 74928/1893)	Actiengesellschaft Dynamit-Nobel in Wien. Verfahren zur Nitriren von Cellulose. (D. P. 74736/1893)
778	777
Arends, R., in Forchheim. Verfahren und Apparat zum Entfetten von Knochen und anderen fett-haltigen Materialien. (D. P. 74432/1893)	Reissig, W., in München. Verfahren zur Herstellung von Reliefs nach plastischen Gegenständen mit Hilfe der Photographie. (D. P. 74622/1898)
774	777
Keemann, W., in Hannover. Verfahren zur Herstellung einer wasserfreien Lösung von Wollfett in Benzin oder dergl. (D. P. 74646/1892)	Spitzer, A., in Wien. Verfahren zum Rothfärben von Glas mittels Selenite und Selenate. (D. P. 74565/1893)
774	777
	Löhr, B., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von Cement-Asphaltplatten. (D. P. 75129/1892)
	778
	Grove, D., in Berlin. Wassersterilisirapparat. (D. P. 74952/1898)
	778
	Schaal, E., in Feuerbach b. Stuttgart. Verfahren zur Herstellung von Harzsäureestern nach Patent 32088. (D. P. 75119/1890)
	778
	—, Verfahren zur Herstellung von Harzsäureestern. (D. P. 75126/1891)
	779

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrication 770.771.	Göppinger Papierfabrik Krum, G. 776.	Löhr, B. 778.
Actiengesellschaft Dynamit-Nobel 777.	Guäther, B. 775.	Lyte, J. F. M. 766.
Arends, R. 774.	Haarmann & Reimer 768.	Meyer, J. 774.
Badische Anilin- und Soda-fabrik 770.	Harburger Gummikamm-Compagnie 778.	Pfandler Vacuum Fermentation Co. 776.
Bauer, C. Fr. 764.	Hardtmuth, Fr. von 766.	Pröber, G. 776.
Bayer, A. 776.	Hermann, J. 769.	Reissig, W. 777.
Benze, L. 766.	Herold, C. 775.	Rigaud, J. B. F. 767.
Cassella, L. & Co. 769.	Holl, C. A. 765.	Schaal, E. 778. 779.
Deane, A. 764.	Hutchinson, R. 773.	Simonin, Ch. F. 775.
Mac Coy, J. 764.	Koemann, W. 774.	Simonin, I. M. 775.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning 770.	Kortész, A. 772.	Spitzer, A. 777.
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 771. 772.	Kinzelberger & Co. 769.	Studing & Goldstein 771.
Fichet et Hourtey 776.	Knorr, L. 767.	Tobias, G. 768.
Grove, D. 778.	Koch, L. 764.	Tresider, T. J. 765.
	Koopp, R. & Co. 772.	Verch & Flothow 778.
	Leonhardt, A. & Co. 769. 770.	Wende, W. 764.
		Wending, Fr. 776.
		van der Woyde, H. 768.

Sitzung vom 29. October 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Bodewig, Dr. A., Biobrich;
Ward, W. Delancy, { New York;
Woltereck, H. C., {
Jansen, Dr. Rob., Manchester;
Künnmann, Otto, { München;
Beermann, Heinr., {
Gerichten, E. E. Heinrich, Strassburg i. E.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Larsson, Axel, { Univ.-Laborat. Upsala
Scheele, Carl von, { (durch J. A. Bladin und N. A.
Strömholm, David, { Langlet);
Ruff, Otto, Ziegelstr. 30 II, Berlin N. (durch E. Fischer
und G. Lemme);
Levy, L., Lützowstr. 85 A, Berlin W. (durch C. Lieber-
mann und A. Bistrzycki);
Meinecke, C., Werftstr. 5 a, { Berlin NW.
Frank, A., { Johannisstr. 8 III, { (durch C. D. Harries
Herborn, H., { und W. Traube);
Speyer, A., Georgenstr. 35,

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

606. Day, David T. Mineral resources of the United States. Calendar year 1893. Washington 1894.
745. Kreuzler, U. Einführung in die qualitative chemische Analyse. Bonn 1894.
396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 64 und 65. (Verwandtschaft — Weinsäure). Breslau 1894.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

528. H. Landolt: Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion mit Hilfe von Strahlenfiltern.

(Eingegangen am 18. October: vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das Drehungsvermögen activer Substanzen wird gegenwärtig fast ausschliesslich mit Hilfe der Halbschattenapparate von Laurent oder Lippich ermittelt, wobei als Lichtquelle die Natriumflamme dient. Um die Ablenkungswinkel für verschiedene Strahlen zu messen, hat man die Broch'sche Methode, welche durch G. Wiedemann, v. Lang, Soret und Sarasin, Lippich u. A. mehrfachen Abänderungen unterworfen und hauptsächlich zur Bestimmung der Rotationsdispersion des Quarzes angewandt wurde. Für den Gebrauch in chemischen Laboratorien ist dieselbe zu umständlich, denn die Verbindung des Polarimeters mit dem Spectrometer bildet einen ziemlich complicirten Apparat, welcher als Vorarbeit die Aichung mit Fraunhofer'schen oder künstlichen Spectrallinien erfordert und ausserdem starker Lichtquellen (Sonne oder Drummond'sches Licht) bedarf. Dasselbe ist der Fall bei den zur Messung der Dispersion besonders construirten Instrumenten von Wild¹⁾, Seyffart²⁾ und Glan³⁾, sowie der Methode von Lommel⁴⁾. In Folge dieser Verhältnisse sind bis jetzt wenige Substanzen, von organischen nur Rohrzucker, Traubenzucker, Weinsäure und Tartrate, einige Terpene, Gallenstoffe, endlich das Santonin und Derivate desselben auf das Drehungsvermögen für verschiedene Lichtstrahlen untersucht worden.

Aber auch die Anwendung des Natriumlichtes zeigt Uebelstände. Die Lampen, welche construirt wurden, um Flammen von genügender Helligkeit zu erzeugen, verlangen alle häufige Erneuerung des Kochsalzes, und man ist nicht selten genöthigt, hierfür die Beobachtungen zu unterbrechen. Mittels Bromnatrium, welches v. Fleischl⁵⁾ empfahl, lässt sich zwar eine erheblich grössere Lichtstärke erhalten, allein dasselbe verdampft noch rascher, und zudem treten aus der Flamme Bromdämpfe aus. Das Natriumlicht ist endlich nicht vollständig homogen und muss von andern Farbstrahlen befreit werden, was am besten nach dem Lippich'schen Verfahren⁶⁾ geschieht, indem man es durch zwei Glaströge hindurchleitet, welche Lösungen von Kaliumbichromat und Uranosulfat enthalten.

¹⁾ Wild, Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg, 28, 408 (1883).²⁾ Seyffart, Wied. Ann. 41, 113 (1890).³⁾ Glan, Wied. Ann. 43, 441 (1891).⁴⁾ Lommel, Wied. Ann. 36, 731 (1889).⁵⁾ v. Fleischl, Wied. Ann. 38, 675 (1889).⁶⁾ Lippich, Zeitschrift f. Instr.-Kunde, Jahrg. 1892, 340.

In Folge dieser Umstände habe ich versucht, das Natriumlicht zu ersetzen durch weisses Licht, aus welchem mittels absorbirender Medien alle Strahlen bis auf die gelben weggenommen werden sollten. Es zeigte sich, dass dies in der That bis zu einem gewissen Grade möglich ist und man auf diesem bekannten Wege auch zu anderen farbigen Lichtarten von ziemlich homogener Beschaffenheit gelangen kann, welche zur Bestimmung der Rotationsdispersion geeignet erschienen¹⁾.

Um die Methode möglichst einfach zu gestalten, wählte ich als Lichtquelle für den Polarisationsapparat die Auer'sche Glühlampe. Gewöhnliche Gaslampen sowie Petroleumbrenner sind unbrauchbar, da deren Licht arm an blauen Strahlen ist. Betreffs der absorbirenden Medien war es rathsam, farbige Gläser ganz auszuschliessen, weil man nicht sicher ist, dieselben immer von gleicher Beschaffenheit zu erhalten; ich habe daher Lösungen angewandt, und zwar solcher Körper, welche im Handel leicht rein zu finden sind. Mittels eines auf Wellenlängen geachteten Spectralapparates wurden eine grosse Zahl Lösungen von gefärbten anorganischen Salzen sowie Theerfarbstoffen auf ihr Absorptionsvermögen untersucht, wozu Glaströge von 15 mm und 20 mm Weite dienten, und die Combinationen sowie der Gehalt der Flüssigkeiten so lange geändert, bis eine möglichst homogene sowie für das Polarimeter noch hinreichend lichtstarke Farbe erreicht war. Nach vielen Versuchen blieb ich bei fünf Strahlenfiltern, welche roth, gelb, grün, hellblau und dunkelblau durchlassen. Die benutzten organischen Präparate verdanke ich den HH. Prof. C. Liebermann und Dr. G. Schultz; der letztere hatte mir zahlreiche Farbstoffe der hiesigen Actiengesellschaft für Anilinfabrication zur Verfügung gestellt.

Die gewählten fünf Combinationen sind auf folgende Arten erhalten worden.

Roth. Zur Erzeugung dieser Farbe dient am besten das Chlorhydrat des Hexamethylpararosanilins, welches im Handel unter dem Namen Krystallviolet 5BC vorkommt, und zwar sind die wasserfreien cantharidengrünen Krystalle zu nehmen. Löst man 0.05 g derselben zuerst in wenig Alkohol und verdünnt mit Wasser auf 1 L, so giebt diese Flüssigkeit in einem Troge von 20 mm Weite ein Spectrum, das aus einem rothen Bande und einem breiten blauvioletten Theile besteht. Letzterer lässt sich durch Vorschaltung einer 20 mm dicken Schicht von Kaliummonochromatlösung mit 10 g in 100 ccm vollständig wegschaffen. Der übrig bleibende rothe Streif beginnt auf der schwächer gebrochenen Seite, welche verwaschen ist,

¹⁾ Durch Combination von farbigen, meist aus Mineralkrystallen geschliffenen Platten hat schon seit längerer Zeit Freiherr v. Seherr-Thoss in Berlin eine Sammlung von Strahlenfiltern hergestellt, welche monochromatisches Licht von einer grossen Zahl verschiedener Wellenlängen erzeugen.

mit ungefähr der Wellenlänge $718 \mu\mu$, und endigt auf der anderen scharf bei 639. Diese Zahlen gelten wenn, wie es immer der Fall war, der Spalte des Collimatorrohres am Spectralapparate eine Breite von 0.25 mm gegeben wird; bei grösserer Oeffnung nimmt der Umfang des Bandes noch etwas zu. Im Halbschattenpolarimeter ergibt sich beim Einstellungspunkte eine vollständig gleiche Färbung der beiden Felder, wodurch eine sehr genaue Beobachtung erreichbar wird. Zugleich lässt die Lichtstärke nichts zu wünschen übrig.

Gelb. Die Herstellung homogenen gelben Lichtes von genügender Helligkeit erwies sich als sehr schwierig, und ich musste nach manchen Abänderungen schliesslich folgende Combination beibehalten. Eine Auflösung von 30 g krystallisiertem Nickelsulfat zu 100 ccm absorbiert in 20 mm dicker Schicht nur die rothen Strahlen und lässt alle andern hindurch. Fügt man eine 15 mm weite Zelle hinzu, welche Kaliummonochromatlösung mit 10 g in 100 ccm enthält, so wird blau nebst violet weggenommen, und es bleibt noch orange, gelb und grün. Die letzte dieser Farben kann durch weitere Vorschaltung einer 15 mm dicken Schicht Kaliumpermanganatlösung von der Concentration 0.025 g in 100 ccm ausgelöscht werden. Das Spectrum ist hierdurch auf ein schmales orangegelbes Band reducirt, das aber auf der schwächer gebrochenen Seite noch etwas rothes Licht zeigt und die Wellenlängen 614 bis $574 \mu\mu$ umfasst. Weitere Absorptionsmittel, welche zur Entfernung des Restes rother Strahlen versucht wurden, brachten immer zugleich eine solche Schwächung des gelben Lichtes hervor, dass dasselbe für den Polarisationsapparat nicht mehr brauchbar war. In dem letzteren giebt das erwähnte, aus drei Schichten bestehende Strahlenfilter eine gleichmässige gelbe Färbung, wenn die Drehungswinkel nicht mehr als etwa 20° betragen. Andernfalls erscheint das eine Feld etwas röthlich, das andere gelb; der Wechsel der Beschattung ist indess immer leicht wahrzunehmen und eine gute Einstellung möglich. Da die drei Absorptionsflüssigkeiten eine ziemliche Schwächung des Lichtes verursachen, ist man genöthigt, das drehbare Polarisatorprisma gegen das feste um einen Winkel von 8° bis 10° zu verschieben. In Bezug auf Helligkeit steht allerdings das gelbe Strahlenfilter gegen eine kräftige Natriumflamme erheblich zurück.

Grün. Hierfür ist die Combination von Kupferchlorid mit Kaliummonochromat verwendbar. Am geeignetsten hat sich eine Auflösung von 60 g $\text{CuCl}_2 + 2\text{aq}$ zu 100 ccm erwiesen, welche in 20 mm dicker Schicht fast nur grüne und blaue Strahlen durchlässt. Die letzteren können durch 20 mm Kaliummonochromatlösung mit 10 g in 100 ccm weggenommen werden, und es bleibt dann ein breites grünes Band, dessen Rand aber noch geringe Reste blauer Strahlen zeigt. Dasselbe enthält die Wellenlängen von 540 bis $505 \mu\mu$. Im Polarimeter liefert die Combination vollständig genügende Helligkeit.

Beim Einstellungspunkte erscheinen die beiden Felder gleichmässig grün, wenn die Rotationswinkel nicht mehr als etwa 20° betragen; grössere Drehung und Dispersion verursacht geringe Farbenunterschiede, welche aber für die Beobachtung nicht hinderlich sind.

Hellblau. Dem Zwecke, ein möglichst reines Hellblau herzustellen, entsprach am besten die im Handel unter dem Namen Doppelgrün SF vorkommende Verbindung von Chlormethylhexamethylpararosanilinchlorhydrat (Methylgrün) mit Chlorzink, welche ein bronceglänzendes krystallinisches Pulver darstellt. Eine wässrige Lösung von 0.02 g des Farbstoffes in 100 ccm giebt bei Anwendung des 20 mm Troges ein Spectrum, welches aus einem schmalen rothen Bande und einem breiten grünen, nebst hellblauen Theile besteht. Dunkelblau ist absorbirt. Mittels Kupfervitriollösung von der Concentration 15 g in 100 ccm und 20 mm Dicke lässt sich der rothe Streif auslöschen, aber es ist nicht gelungen, den grünen Theil so zu entfernen, dass bloss hellblaues Licht von genügender Intensität übrig bleibt. Ich habe daher die ganze Parthie bestehen lassen, welche sich zusammensetzt aus grünen Strahlen von der Wellenlänge 526 bis ungefähr $494 \mu\mu$ und hellblauen von 494 bis $458 \mu\mu$, beide Theile besitzen demnach nahezu die gleiche Ausdehnung. In Folge der Nichthomogenität des Lichtes erhält man im Polarisationsapparat keine Gleichfarbigkeit des Gesichtsfeldes, die eine Hälfte bleibt grün, die andere blau, aber trotzdem lässt sich der Wechsel der Beschattung beim Hin- und Herdrehen des Analysators leicht wahrnehmen.

Dunkelblau kann erzeugt werden durch Combination der Lösungen von Krystallviolett 5 BO¹⁾ mit 0.005 g in 100 ccm und Kupfervitriol mit 15 g in 100 ccm, beide in Zellen von 20 mm Weite. Die letztere Flüssigkeit absorbirt die rothen Strahlen, welche der Anilinfarbstoff durchlässt, und es bleibt nur dunkelblaues Licht von den Wellenlängen 478 bis $410 \mu\mu$. Im Polarimeter bietet die Beobachtung wegen der geringen Lichtstärke grössere Schwierigkeiten als die früher erwähnten Farben, es muss ein grosser Polarisatorwinkel angewandt werden, und man ist bei den Einstellungen zu einem gewissen Tasten genöthigt, in Folge dessen nicht selten Differenzen von 0.5° auftreten können. Dessen ungeachtet fallen die Mittel aus 10 Beobachtungen in genügendem Grade übereinstimmend aus.

Für die Strahlenfilter habe ich in der optischen Werkstätte von Schmidt & Haensch hierselbst cylindrische Glaströge von 4 cm Durchmesser herstellen lassen, welche aus Ringen und aufgekitteten Platten bestehen. Die eine Art enthält zwei Abtheilungen von je

¹⁾ Die beiden Farbstoffe Doppelgrün SF und Krystallviolett 5 BO sind von der Actiongesellschaft für Anilinfabrication, Berlin SO., erhältlich.

20 mm innerer Länge, sie dient für die rothe, grüne, hellblaue und dunkelblaue Combination; die andere für Gelb bestimmte besitzt drei Zellen von 20, 15 und 15 mm Länge. Jede Abtheilung ist zum Einfüllen der Flüssigkeiten mit einer Oeffnung versehen, welche durch Glas- oder Korkstöpsel geschlossen wird. Die Tröge lassen sich in eine Metallfassung einschieben, die an den Ecken viereckige Platten trägt, um das Rollen zu verhindern.

Die Absorptionsflüssigkeiten halten sich mit Ausnahme der Chamaeleonlösung unverändert, doch wird es rathsam sein, die Vorrathsfaschen für die Lösungen der beiden Anilinfarbstoffe im Dunkeln aufzubewahren, und die Tröge zeitweise neu damit zu füllen. Dagegen muss die Kaliumpermanganatlösung häufig frisch hergestellt werden, indem sie durch hineingefallene Staubtheilchen sowie durch die organische Substanz des Kittes der Tröge allmählich zersetzt wird, was sich leicht daran erkennen lässt, dass ihre violette Farbe in eine röthliche übergeht. Durchaus nöthig ist es ferner, die vorgeschriebenen Concentrationen innezuhalten, indem schon kleine Aenderungen derselben zu merklich abweichenden Drehungswinkeln führen können. Ebenso muss die Weite der Tröge bis auf ± 0.2 mm richtig sein. Vernachlässigt man diese Punkte, so liefern besonders die Strahlenfilter für Grün und Hellblau andere Farbenmischungen, welche zu Beobachtungen führen, die mit den nachfolgend festgestellten Constanten nicht mehr stimmen.

Als Polarimeter muss bei dem vorliegenden Verfahren ein Halbschattenapparat mit Lippich'schem Polarisator angewandt werden; das Instrument von Laurent mit seiner dem Natronlicht angepassten Quarzplatte ist hierzu nicht brauchbar. Bekanntlich ist das eine Glan'sche Prisma des Lippich'schen Polarisators gegen das andere etwas drehbar und es lassen sich die Winkel, welche die Hauptschnitte der beiden Prismen mit einander bilden, an einer Theilung in Kreisgraden ablesen. Mit der Verkleinerung dieses Winkels φ erhöht sich die Genauigkeit der Einstellung; für Natriumlicht nimmt man ungefähr $\varphi = 3^\circ$, bei den obigen Strahlenfiltern muss aber wegen der geringeren Helligkeit für das rothe, grüne und hellblaue etwa 5° , für das gelbe und dunkelblaue 10° gewählt werden. Da bei Anwendung nicht ganz monochromatischen Lichtes die abweichenden Färbungen der beiden Hälften des Gesichtsfeldes etwas andere Töne annehmen können, wenn der Polarisatorwinkel φ verschieden gestellt wird, so war zu prüfen, ob hierdurch Differenzen in den Beobachtungen entstehen. Aus den nachfolgend mitgetheilten Versuchsreihen mit Quarzplatten, wobei φ mehrfach variirt wurde, hat sich ergeben, dass dies nicht merkbar ist. Selbstverständlich muss, da mit jeder Aenderung von φ auch der Nullpunkt wechselt, letzterer jedesmal bestimmt werden. Ferner lag die Möglichkeit vor, dass bei ungleicher Färbung der beiden

Felder verschiedene Augen einen etwas abweichenden Einstellungspunkt wählen. Ich habe daher Hrn. Dr. Rimbach ersucht, einen Theil der Beobachtungen zu wiederholen; dabei ergab sich eine sehr befriedigende Uebereinstimmung mit den meinigen. Wie weit die Einstellungen zweier Beobachter von einander abweichen können, ist aus den später für Zuckerlösung mitgetheilten Zahlen ersichtlich.

Was schliesslich die Auer'sche Glühlampe betrifft, so stülpt man über das Zugglas derselben einen Cylinder aus undurchsichtigem Material, welcher mit runder Oeffnung für den Lichtaustritt versehen ist¹⁾. Die Lampe muss sich auf einem Fusse vertical verschieben lassen, und wird in solcher Entfernung vom Polarisatorrohr aufgestellt, dass die in letzterem befindliche Convexlinse ein Bild der Flamme auf dem Diaphragma erzeugt, welches an der Lichteintrittsstelle des Analysators befindlich ist. Hierzu hält man an diesen Punkt ein Blättchen weisses Papier. Bei den Apparaten von Schmidt & Haensch beträgt die Entfernung etwa 2 dm. Das Strahlenfilter wird unmittelbar vor der Polarisatoröffnung auf ein Tischchen gestellt und zwischen demselben und der Lampe ein Papp- oder Blechrohr zur Abhaltung seitlichen Lichtes eingeschaltet. Im Uebrigen muss das Zimmer verfinstert werden; mittels zweier kleiner verdeckter Gasflammen und Spiegelreflectoren beleuchtet man einerseits die Ablesestelle am Theilkreis, andererseits das Notizbuch. Der Glühkörper der Auer'schen Lampe ist von Zeit zu Zeit zu erneuern, da seine Leuchtkraft bekanntlich abnimmt.

Beobachtungen.

I. Quarz.

Zunächst wurden die Drehungen der von den Strahlenfiltern gelieferten Lichtarten für Quarz bestimmt, wozu drei rechtsdrehende Platten von folgenden Dicken²⁾ dienten:

A	B	C
2.547 mm	1.575 mm	0.519 mm.

Die Rotationswinkel α sind bei verschiedenen Einstellungen des Polarisators auf die Winkel φ ermittelt worden; jeder derselben ist das Mittel aus 10 Beobachtungen mit und 10 ohne eingelegte Platte, für die rothe Farbe genügte die Hälfte. Die von Hrn. Dr. Rimbach ausgeführten Messungen finden sich mit * bezeichnet. Zur Feststellung des Endresultats wurden die mit der dünnsten Platte erhaltenen Zahlen nicht berücksichtigt, weil deren Fehler sich bei der Berechnung des Werthes für 1 mm Quarzdicke vergrössern.

¹⁾ Die Firma Schmidt & Haensch liefert hierfür geeignete Porzellankörper.

²⁾ Dickere Platten als die obigen wurden nicht zugezogen, weil es zweckmässig schien, innerhalb der Drehungswinkel zu bleiben, welche bei der Untersuchung activer organischer Substanzen auftreten.

Roth.

Quarzplatte A			Quarzplatte B			Quarzplatte C		
φ	" beobachtet	" für 1 mm	φ	" beobachtet	" für 1 mm	φ	" beobachtet	" für 1 mm
10°	42.72°	16.77°	5°	26.38°	16.75°	5°	8.69°	16.74°
10	42.72	16.77	5	26.46	16.80	5	8.72°	16.80°
5	42.73	16.78	5	26.46	16.80	5	8.74	16.84
5	42.73	16.78	5	26.41	16.77	5	8.74	16.84
5	42.65	16.75	5	26.43	16.78	3	8.75	16.86
5	42.71	16.77	3	26.50	16.82	3	8.78	16.92
5	42.66	16.75	3	26.50	16.82			
3	42.85	16.82			16.791			16.833
3	42.80°	16.80°						
		16.777						

Mittel aus A und B: 16.784°.

Gelb.

Quarzplatte A			Quarzplatte B			Quarzplatte C		
φ	" beobachtet	" für 1 mm	φ	" beobachtet	" für 1 mm	φ	" beobachtet	" für 1 mm
12°	54.67°*	21.46°*	12°	33.86°	21.50°	10°	11.23°	21.64°
10	54.75	21.50	10	33.87	21.51	10	11.17	21.52
10	54.77	21.50	10	33.88	21.51			
10	54.84	21.53	10	33.80	21.46			
10	54.68	21.47	10	33.81	21.47			
8	54.70°	21.48°	8	33.80	21.46			
5	54.73	21.49	7	33.82	21.47			
		21.490			21.483			

Mittel aus A und B: 21.487°.

Grün.

Quarzplatte A			Quarzplatte B			Quarzplatte C		
φ	" beobachtet	" für 1 mm	φ	" beobachtet	" für 1 mm	φ	" beobachtet	" für 1 mm
8°	68.47°	26.88°	8°	42.30°	26.86°	5°	13.91°	26.80°
8	68.44°	26.87°*	8	42.30°	26.86°	3	13.98	26.93
5	68.32	26.82	5	42.20	26.79	3	13.99	26.96
5	68.31	26.82	5	42.18	26.78			
3	68.68	26.97	3	42.27	26.84			
3	68.47°	26.88°*	3	42.45°	26.95°			
3	68.24	26.79			26.847			
		26.861						

Mittel aus A und B: 26.854°.

Hellblau.

Quarzplatte A			Quarzplatte B			Quarzplatte C		
φ	beobachtet	für 1 mm	φ	beobachtet	für 1 mm	φ	beobachtet	für 1 mm
8°	82.65°	32.45°	8°	51.00°	32.38°	5°	16.91°	32.58°
5	82.51°	32.40°	8	51.12°	32.46°	5	17.00°	32.78°
5	82.43	32.36	5	51.26°	32.55°	5	16.76	32.29
5	82.16	32.26	5	51.00	32.38			
5	82.16	32.26	5	51.10	32.44			
3	82.48	32.38	3	51.03	32.40			
3	82.41°	32.36°	3	51.15°	32.48°			
		32.336			32.441			

Mittel aus A und B: 32.390°.

Dunkelblau.

Quarzplatte A			Quarzplatte B			Quarzplatte C		
φ	beobachtet	für 1 mm	φ	beobachtet	für 1 mm	φ	beobachtet	für 1 mm
10°	99.51°	39.07°	12°	61.52°	39.06°	10°	20.19°	38.90°
10	99.48	39.06	10	62.04	39.39	10	20.23	38.98
10	99.53	39.08	10	61.83	39.26	10	20.25	39.01
8	98.95	38.85	10	61.86	39.28	8	20.36	39.23
8	98.73	38.76	8	61.37	38.97			39.050
8	98.74	38.77	5	61.69°	39.17°			
5	99.21°	38.95°			39.187			
		38.934						

Mittel aus A, B und C: 39.050°.

Vergleicht man die mittels der fünf Farbenfilter erhaltenen Drehungswinkel einer 1 mm dicken Quarzplatte mit denjenigen, welche nach dem Verfahren von Broch für verschiedene Fraunhofer'sche Linien beobachtet worden sind,¹⁾ so tritt, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, eine nahe Uebereinstimmung mit C, D, E, F, G zu Tage.

Farbenfilter	Fraunhofer'sche Linien	Verhältniss α_1
roth (rt)	C 17.31°	1.0316 $\alpha_{rt} = \alpha_c$
gelb (gb)	D 21.71	1.0102 $\alpha_{gb} = \alpha_d$
grün (gr)	E 27.54	1.0257 $\alpha_{gr} = \alpha_e$
hellblau (hb)	F 32.76	1.0114 $\alpha_{hb} = \alpha_f$
dunkelblau (db)	G 42.59	1.0907 $\alpha_{db} = \alpha_g$

¹⁾ Die in die Tabelle aufgenommenen Werthe sind die Mittel der zwei von Sorot und Sarasin (C. R. 95, 637—1882) mitgetheilten Versuchsreihen. Die Zahl $\alpha_p = 21.71$ ist das Mittel aus den Beobachtungen für die Linien D₁ und D₂.

Es lassen sich daher mit Hilfe der in letzter Columne angegebenen Factoren die mittels der Strahlenfilter gefundenen Drehungswinkel auf diejenigen umrechnen, welche den genannten Fraunhofer'schen Linien entsprechen, und zwar kann das immer geschehen, wenn die active Substanz nahezu das gleiche Dispersionsvermögen besitzt wie der Quarz, oder wenn es sich nur um kleine Drehungswinkel handelt. Am kleinsten ist der Factor zur Umrechnung von α_{D} auf α_{F} , und es genügt in den genannten Fällen, den ersteren Winkel einfach um 1 Procent seines Werthes zu erhöhen. Auf diese Weise haben sich z. B. folgende Uebereinstimmungen mit direct für Natriumlicht beobachteten Drehungen ergeben

	beobachtet α_{F}	berechnet α_{D}	beobachtet α_{N}
Quarzplatte A	54.74 ⁰	55.29 ⁰	55.295 ⁰
„ B	33.85	34.19	34.19
„ C	11.15	11.26	11.27
Weinsäure in Wasser	7.92	8.00	8.02
Terpentinöl	15.77	15.93	15.94
Campher in Alkohol	26.26	26.52	26.70

Aus den mittels der Strahlenfilter erhaltenen Drehungswinkeln α für 1 mm Quarz lassen sich weiter die Wellenlängen λ der Lichtarten finden, welche den Einstellungen auf die fünf verschiedenen Farben entsprechen. Hierzu kann die zuerst von Boltzmann¹⁾ für die Rotationsdispersion des Quarzes gegebene Formel $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$ dienen, welche sich mit den Constanten:

$$\alpha = \frac{7.108293}{10^6 \cdot \lambda^2} + \frac{0.1477086}{10^{12} \cdot \lambda^4}$$

eng an die Beobachtungen von Soret und Sarasin²⁾ anschliesst. Darin ist λ in Millimetern genommen. Berechnet³⁾ man mittels derselben die Wellenlängen, welche die gefundenen Drehungswinkel erzeugen, so resultirt

für:	roth	gelb	grün	hellblau	dunkelblau
aus: $\alpha =$	16.78 ⁰	21.49 ⁰	26.85 ⁰	32.39 ⁰	39.05 ⁰
$\lambda =$	665.9	591.9	533.0	488.5	448.2 $\mu\mu$

¹⁾ Boltzmann, Pogg. Ann. Jubelbd. S. 128 (1874).

²⁾ Soret u. Sarasin, C. R. 95, 637 (1882).

³⁾ Die Wellenlänge in Milliontel-Millimetern ($\mu\mu$) ergibt sich, wenn $\frac{A}{\alpha} = a$ und $\frac{B}{\alpha} = b$, ferner $\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + b} = c$ gesetzt wird, aus $\lambda = 10^3 | c$.

Wie Lippich¹⁾ bemerkt, ist die einem bestimmten Drehungswinkel zugehörige Wellenlänge nur abhängig von der relativen Helligkeitsverteilung im Spectrum der Lichtquelle, dagegen hat die Verschiedenheit der Rotationsdispersion der Substanzen sowie eine ungleiche Länge der activen Schicht keinen Einfluss. Es ist daher blos darauf zu sehen, dass die Strahlenfilter immer genau auf die gleiche Weise hergestellt werden.

II. Rohrzucker.

Die spezifische Drehung des Rohrzuckers für verschiedene Strahlen ist mittels der Broch'schen Methode von mehreren Beobachtern bestimmt worden, so dass hierdurch das Strahlenfilterverfahren einer Prüfung unterzogen werden kann.

Zu den Versuchen diente eine Lösung, welche 20 Procent oder in 100 ccm von 20^o 21.693 g Zucker enthielt; Länge der Polarisationsröhre 2.001 dm, Temperatur der Flüssigkeit 20^o. Die Beobachtungen sind von mir und von Hrn. Dr. Rimbach angestellt worden; ich führe in der folgenden Tabelle die Einzelablesungen an, um ein Bild der auftretenden Differenzen zu geben.

Erste Beobachtungsreihe:

Landolt.

roth		gelb		grün		hellblau		dunkelblau	
$\varphi = 5^\circ$		$\varphi = 10^\circ$		$\varphi = 6'$		$\varphi = 6''$		$\varphi = 10'$	
Nullp.	Lösung	Nullp.	Lösung	Nullp.	Lösung	Nullp.	Lösung	Nullp.	Lösung
5.75°	28.13°	3.10°	31.82°	5.20°	41.18°	5.15°	48.55°	3.15°	55.40°
75	24	05	56	22	09	22	66	38	47
77	23	18	64	23	09	19	40	23	40
72	19	05	63	19	17	19	41	36	35
81	13	11	51	20	17	18	26	33	47
79	20	04	69	20	13	23	65	32	40
75	17	11	69	16	06	16	37	17	35
73	18	10	80	29	15	17	40	23	35
77	20	07	65	20	11	18	25	37	35
74	15	14	65	18	08	18	45	17	37
5.758	28.132	3.095	31.664	5.207	41.123	5.185	48.440	3.271	55.391
$\alpha = 22.424$		23.569		35.916		43.255		52.120	
$[\alpha] = 51.66'$		65.82°		82.74°		99.65°		120.07°	

¹⁾ Lippich, Wiener Ber. 99, II, 695. — Zeitschrift für Instr.-Kunde, Jahrg. 1882, 333.

Zweite Beobachtungsreihe:
Rimbach.

roth $\varphi = 5^\circ$		gelb $\varphi = 10^\circ$		grün $\varphi = 6^\circ$		hellblau $\varphi = 6^\circ$		dunkelblau $\varphi = 10^\circ$	
Nullp.	Lösung	Nullp.	Lösung	Nullp.	Lösung	Nullp.	Lösung	Nullp.	Lösung
5.73°	28.05°	3.08°	31.77°	5.22°	41.08°	5.18°	48.75°	3.13°	56.05°
73	14	07	64	18	0.99	20	71	09	5.94
72	08	08	69	16	1.13	22	60	19	5.86
74	09	05	57	20	1.12	15	60	11	5.82
75	09	10	72	16	1.08	22	79	25	5.80
73	06	11	67	19	1.06	21	60	30	5.61
76	10	09	62	21	1.11	14	61	23	5.77
73	09	11	65	20	1.03	21	77	29	5.75
74	08	11	57	19	1.13	16	59	25	5.74
77	13	05	66	19	1.06	18	61	28	5.69
5.740	28.091	3.085	31.656	5.190	41.079	5.187	48.663	3.212	55.803
$\alpha = 22.351$		28.571		35.889		43.476		52.591	
$[\alpha] = 51.49^\circ$		65.82°		82.68°		100.16°		121.15°	

Berechnet man zuerst aus einer dieser Beobachtungsreihen, z. B. der ersten, das Verhältniss der Drehungswinkel der Zuckerlösung (Z) zu denjenigen einer 1 mm dicken Quarzplatte (Q), so ergibt sich:

	roth	gelb	grün	hellblau	dunkelblau
Z	22.42	28.57	35.92	43.26	52.12
Q	16.78	21.49	26.85	32.39	39.05
Z/A	1.336	1.329	1.338	1.336	1.335.

Aus der nahen Uebereinstimmung dieser Quotienten folgt, was schon längst bekannt ist, dass Rohrzucker und Quarz das gleiche Dispersionsvermögen besitzen. Es können demzufolge zur Umrechnung der gefundenen specifischen Drehungen auf die den Fraunhofer'schen Linien C, D, E, F, G entsprechenden die früher gegebenen Factoren ($\alpha_C = 1.0316 \alpha_D$ u. s. w.) benutzt werden. Man erhält dann folgende Werthe, welche ich mit den von Seyffart¹⁾, Stefan²⁾ und Arndtsen³⁾ nach dem Broch'schen Verfahren erhaltenen Beobachtungen zusammenstelle. Die Zahlen Seyffart's sind nach der von ihm für eine 20 procentige Zuckerlösung gegebenen Dispersionsformel:

$$[\alpha] = \frac{2.160357}{10^5 \cdot \lambda^2} + \frac{5.472762}{10^{13} \cdot \lambda^4}$$

berechnet worden, welche sich auf λ in Millimetern ausgedrückt bezieht.

¹⁾ Seyffart, Wied. Ann. 41, 131 (1890).

²⁾ Stefan, Wiener Sitzungsber. 52, II, 496 (1887).

³⁾ Arndtsen, Ann. chim. phys. (3) 54, 403 (1858).

	C	D	E	F	G
Landolt	53.29°	66.49°	84.87°	100.79°	130.96°
Rimbach	53.12	66.49	84.81	101.30	132.14
Seyffart	53.12	66.77	84.92	101.23	132.36
Stefan	52.70	66.41	84.56	101.18	131.96
Arndtsen	53.41	67.07	85.41	101.38	—

Man sieht, dass die nach der Strahlenfiltermethode erhaltenen Drehungswinkel sich einordnen in diejenigen, welche das Verfahren von Broch geliefert hat.

III. Santonin.

Um das Verfahren bei einer Substanz zu prüfen, deren Rotationsdispersion sehr von derjenigen des Quarzes abweicht, habe ich Santonin gewählt, welches von Nasini¹⁾ nach der Broch'schen Methode untersucht worden ist.

Eine Lösung reinen Santonins in Chloroform, Procentgehalt 9.391, spezifisches Gewicht $d_4^{20} = 1.4455^2$), somit der Concentration 13.575 g in 100 ccm entsprechend, gab in einer Röhre von 2.001 dm Länge bei der Temperatur 20° folgende Ablenkungswinkel und daraus berechnete spezifische Drehungen:

	roth	gelb	grün	hellblau	dunkelblau
α	— 34.88°	— 46.72°	— 61.61°	— 76.51°	— 102.41°
$[\alpha]$	— 128.4	— 172.0	— 226.8	— 281.7	— 377.0

Berechnet man zunächst das Verhältniss der Drehungswinkel zu demjenigen einer 1 mm dicken Quarzplatte, so ergeben sich die Quotienten für:

	roth	gelb	grün	hellblau	dunkelblau
	2.079	2.174	2.295	2.362	2.623.

Aus dem Anwachsen derselben folgt, dass das Dispersionsvermögen des Santonins erheblich grösser als das des Quarzes ist, und daher die aus dem letzteren abgeleiteten Factoren zur Umrechnung auf die Fraunhofer'schen Linien sich nicht anwenden lassen. Somit muss zur Interpolation die Formel: $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$ benutzt werden. Aus den Wellenlängen für die fünf Farben sowie den entsprechenden spezifischen Drehungen ergab sich unter Zuziehung aller Beobachtungen:

$$[\alpha] = \frac{41.874}{10^6 \cdot \lambda^2} + \frac{6.4473}{10^{12} \cdot \lambda^4},$$

wobei λ in Millimetern zu nehmen ist.

¹⁾ Nasini, R. Acc. dei Lincei. Anno 279 (1881.82).

²⁾ Das von mir benutzte Chloroform war etwas alkoholhaltig und demzufolge das spezifische Gewicht der Lösung kleiner, als dasjenige der ungefähr gleich concentrirten Lösungen von Nasini, für welche er 1.457 bis 1.458 gefunden hatte.

Hieraus berechnen sich für die Wellenlängen der Strahlen, deren Drehung Nasini bestimmt hatte, die folgenden spezifischen Rotationen, welche ich zusammenstelle mit drei Versuchsreihen dieses Beobachters. Dieselben beziehen sich nahezu auf die gleiche Concentration (C) wie die von mir angewandte.

λ in $\mu\mu$	Spectral- linie	Nasini			
		C = 13.575 [α]	C = 13.377 [α]	C = 13.526 [α]	C = 13.651 [α]
656.2	C	132.0°	135.1°	135.4°	135.8°
589.2	D	174.1	174.0	176.3	175.9
526.9	E	234.5	231.5	236.1	234.5
518.3	b ₁	245.2	241.5	246.7	247.0
486.1	F	292.7	287.6	294.3	294.3
438.3	—	392.7	391.2	404.7	408.0

Wie ersichtlich, fallen die mittels der Strahlenfilter erhaltenen Werthe mit Ausnahme des ersten zwischen die Beobachtungen von Nasini, welche unter sich ziemlich stark abweichen, was aber in Anbetracht der bedeutenden Grösse der Winkel nicht auffallend ist.

Schliesslich gebe ich noch eine Tabelle über die Herstellung der Farbenfilter, nebst den Drehungswinkeln für 1 mm Quarz und ihren entsprechenden Wellenlängen.

Farbe	Dicke der Schicht in mm	Wässrige Lösungen von:	Gramme Subst. in 100 ccm Lösung	Drehung für 1 mm Quarz	Wellen- länge in $\mu\mu$
roth	20	Krystallviolett 5 BO	0.005	16.78°	665.9
	20	Kaliummonochromat	10		
gelb	20	Nickelsulfat NiSO ₄ + 7 aq	30	21.49°	591.9
	15	Kaliummonochromat	10		
	15	Kaliumpermanganat	0.025		
grün	20	Kupferchlorid Cu Cl ₂ + 2 aq	60	26.85°	533.0
	20	Kaliummonochromat	10		
hellblau	20	Doppelgrün SF	0.02	32.39°	488.5
	20	Kupfersulfat CuSO ₄ + 5 aq	15		
dunkelblau	20	Krystallviolett 5 BO	0.005	39.05°	448.2
	20	Kupfersulfat CuSO ₄ + 5 aq	15		

Nachtrag.

Versuche mit Zirkonlicht.

Wendet man statt der Auer'schen Lampe eine stärkere Lichtquelle an, so lässt sich die Concentration oder anderseits die Schicht der Absorptionsflüssigkeiten vermehren, und dadurch eine grössere Homogenität der durchgelassenen Strahlen erreichen. Unter Benutzung von Zirkonlicht habe ich zunächst versucht, ein gelbes Farbenfilter herzustellen, welches im Polarisationsapparat genau die gleichen Ablenkungen erzeugt, wie die Natriumflamme. Dies lässt sich erreichen durch Combination folgender Schichten:

40 mm Nickelsulfatlösung	mit 22 g	Salz in 100 cem.
15 » Kaliummonochromatlösung	» 10 g	» » » »
15 » Kaliumpermanganatlösung	» 0.025 g	» » » »

Man kann hierbei den früher erwähnten dreitheiligen Absorptionstrog (20, 15, 15 mm) benutzen, und noch eine Zelle von 20 mm Dicke hinzufügen, welche mit der Nickelsulfatlösung gefüllt wird.

Diese Combination lässt von durchfallendem Zirkonlicht nur ein schmales gelbes Band übrig, welches aber noch einen kleinen Rest rother Strahlen enthält, und im Ganzen die Wellenlängen 614—578 $\mu\mu$ umfasst. Im Polarisationsapparat beobachtet man beim Einstellungs-punkte vollständige Gleichfarbigkeit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes, wenn unter 20° drehende Quarzplatten eingeschaltet werden; dickere Platten erzeugen eine röthliche Färbung des einen Feldes, welche aber den Wechsel der Beschattung noch deutlich erkennen lässt.

Bei der Vergleichung der mittels des Strahlenfilters erhaltenen Drehungswinkel mit denjenigen, welche Natriumlicht giebt, wurde das letztere stets nach dem Verfahren von Lippich mit Kaliumbichromat und Uranosulfatlösung gereinigt¹⁾. Zur Erzeugung des Zirkonlichtes diente ein mit Leuchtgas und Sauerstoff gespeister Linnemann'scher Brenner von Schmidt und Haensch, und Zirkoncyylinder von

¹⁾ Wie die folgenden Versuche zeigen, liefert das ungereinigte Natriumlicht immer etwas grössere Drehungswinkel als das gereinigte.

		Natriumlicht		
		Ungereinigt	Gereinigt	
Quarzplatten	Dicke	2.547 mm	55.45°	55.32°
	»	1.575	34.25	34.16
	»	0.519	11.30	11.25
Zuckerlösungen	Concentration	21.69	28.90	28.79
	»	10.85	14.47	14.40
	»	5.42	7.20	7.16
Weinsäurelösung	—	—	7.23	7.20

M. Wolz in Bonn ¹⁾. Die folgende Tabelle giebt eine Reihe theils von mir, theils von Hrn. Dr. Rimbach erhaltener Versuchszahlen, von welchen jede aus 10 Einstellungen ohne und 10 mit activer Schicht abgeleitet ist, sowie ferner unter Variation des Polarisatorwinkels φ .

A. Quarzplatten.

Natriumlicht			Strahlenfilter für D		
φ	Beobachteter Drehungswinkel	Drehungswinkel für 1 mm	φ	Beobachteter Drehungswinkel	Drehungswinkel für 1 mm
I. Quarzplatte von 2.547 mm Dicke.					
4°	55.25°	21.69°	3°	55.09°	21.63°
4	55.33	21.72	5	55.14	21.65
4	55.28	21.70	5	55.41	21.75
5	55.35	21.73	5	55.43	21.76
5	55.32	21.72	5	55.39	21.75
Mittel: 21.712			Mittel: 21.708		
II. Quarzplatte von 1.575 mm Dicke.					
4°	34.14°	21.68°	3°	34.11°	21.66°
4	34.19	21.71	5	34.15	21.68
5	34.17	21.70	5	34.08	21.64
5	34.19	21.71	5	34.07	21.63
5	34.16	21.69	6	34.16	21.69
Mittel: 21.698			Mittel: 21.660		
III. Quarzplatte von 0.519 mm Dicke.					
4°	11.240°	21.66°	3°	11.269°	21.71°
4	11.268	21.71	5	11.250	21.68
4	11.264	21.70	5	11.252	21.68
5	11.262	21.70	6	11.248	21.67
5	11.252	21.68	10	11.257	21.69
Mittel: 21.690			Mittel: 21.686		

B. Flüssigkeiten. (Länge der Schicht 2.001 dm.)

	Concentration in 100 cem	Natriumlicht	Strahlenfilter für D
Wässrige Rohrzucker-Lösungen	21.693 g	28.79°	28.82°
	10.847	14.40	14.50
	10.847	14.39	14.52
	5.423	7.16	7.18
Weinsäurelösung	34.824	7.20	7.23
Rechts-Terpentinöl	—	9.68	9.70

¹⁾ Die neuerdings von dieser Werkstatt gelieferten Zirkonplatten erwiesen sich trotz grösserer Lichtintensität für den Polarisationsapparat weniger geeignet als die Cylinder, weil die Helligkeitsvertheilung auf der glühenden Fläche nicht so gleichmässig bleibt, wie bei den letzteren.

Wie man sieht, lässt sich das Strahlenfilter mit Sicherheit an Stelle von Natriumlicht verwenden. Dies ist um so mehr der Fall, je geringere Drehung und Dispersion die active Schicht besitzt. Treten in Folge starker Dispersion Farben im Gesichtsfelde auf, so nehmen die Differenzen in Einstellungen zu, und es ist dann zweckmässiger, die Natriumflamme anzuwenden. Zu der letzteren wird man auch greifen, wenn es sich nur um wenige Beobachtungen handelt, während bei Arbeiten, die eine grosse Zahl von polarimetrischen Messungen erfordern, das Strahlenfilter entschieden vorzuziehen ist.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

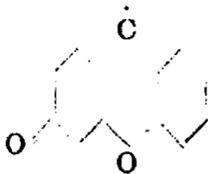
529. Richard Möhlau und P. Koch: Zur Kenntniss der Fluoresceinfarbstoffe.

(Eingegangen am 11. October.)

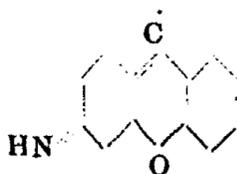
Als Fluoresceinfarbstoffe lassen sich gegenwärtig vier Gruppen von Farbstoffen zusammenfassen: das Fluoresceïn mit seinen Abkömmlingen, die Rhodamine, die Rosamine und die Pyronine.

Die beiden ersteren Gruppen stehen zu einander in der Beziehung von Phenolen zu den entsprechenden Aminen; das Rosamin findet sein phenolartiges Analogon im Resorcinbenzeïn; dasjenige des Pyronins gelang uns, aus dem Methylendiresorcin zu erhalten. Es kann als einfachstes Fluoresceïn oder als Formofluoresceïn aufgefasst werden. Mit einigen seiner Homologen und verwandten Gliedern der Pyroniareihe bildet es den Gegenstand dieser Untersuchung.

Um die Nomenclatur dieser Verbindungen einheitlich zu gestalten, schlagen wir vor, die Körper mit dem Atomcomplex



als Fluorone, diejenigen mit dem Atomcomplex

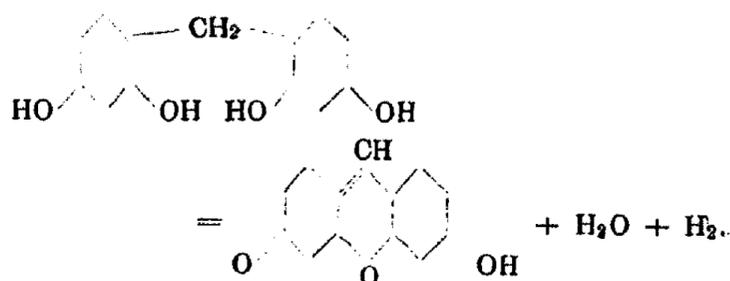


als Fluorine zu bezeichnen.

Für den Fall der Umwandlung der Imido- in die Ammoniumgruppe adoptiren wir den Vorschlag Nietzki's¹⁾, die Endung »im« mit »inium« zu vertauschen. In dieser Form lässt sich die Nomenclatur auf die meisten Fluoresceinfarbstoffe in Anwendung bringen, wenn man noch das Radical, welches die vierte Affinität des in vorstehenden Formeln mittelständigen Kohlenstoffs absättigt, zusammen mit diesem in der Weise berücksichtigt, dass man diese Atomgruppe stets an erster Stelle und zwar durch die Namen derjenigen Carbonsäure oder desjenigen Aldehyds ausdrückt, welche am Aufbau des betreffenden Moleküls betheiligt sind. Es würde demnach z. B. das gewöhnliche Rhodamin Phtalsäuretetraäthylfluorimumchlorid, das Resorcinbenzeïn Benzaldehydoxyfluoron zu nennen sein.

Formaldehydoxyfluoron.

Die Synthese dieses Körpers war aus dem Methylendiresorcin voraussichtlich dadurch zu bewirken, dass man letzterem ein Molekül Wasser und ein Molekül Wasserstoff entzog.



Das Methylendiresorcin ist vor einigen Jahren von N. Caro²⁾ beschrieben worden. Nach dessen Angaben wird ein Gemisch von 3 Theilen Resorcin, 1 Theil 40procentiger Formaldehydlösung und 20 Theilen verdünnter Salzsäure (1 : 5) einige Stunden stehen gelassen. Da wir hierbei nur eine Ausbeute von etwa 30 pCt. erhielten, so suchten wir dieselbe zu verbessern und es gelang uns, sie durch folgendes Verfahren zu einer fast quantitativen zu gestalten. 10 g Resorcin wurden in einem erkalteten Gemisch von 65 g Wasser und 35 g concentrirter Schwefelsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden 3.5 g 40procentige Formaldehydlösung hinzugegeben. Nach wenigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit unter Erwärmung, der man durch Kühlung möglichst vorbeugt, da dieselbe zur Entstehung eines in Alkalien und Alkohol unlöslichen Polymerisationsproductes Veranlassung giebt, und nach ungefähr einstündigem Stehen ist die Reaction beendet.

Zur Durchführung der Synthese des Formaldehydoxyfluorons erschien zunächst concentrirte Schwefelsäure am geeignetsten, da diese

¹⁾ Diese Berichte 25, 2994.

²⁾ Diese Berichte 25, 947.

durch Zerfall in schweflige Säure, Wasser und Sauerstoff gleichzeitig oxydirend wirken konnte.

10 g Methylendiresorcin wurden in 60 g concentrirter Schwefelsäure eingetragen und unter Rühren 15 Minuten auf 140—150° erwärmt. Die anfangs rothbraune Lösung wird bei 100° dickflüssig und entwickelt bei 130—140° lebhaft schweflige Säure, ein Zeichen der vor sich gehenden Oxydation. Sobald eine Probe in Wasser braungelbe Flocken abscheidet und dasselbe nur noch wenig anfärbt, ist die Reaction beendet.

Die erkaltete Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Fluoresceïn in dichten, braungelben Flocken abschied. In besser filtrirbarem Zustande erhielten wir es, als wir die schwefelsaure Lösung 2 bis 3 Tage lang in flachen Schalen an feuchter Luft stehen liessen. Es hatte sich alsdann in Form braunschwarzer, krystallinischer Körnchen abgeschieden.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe. Die Lösung zeigt beim Verdünnen, besonders beim Eingiessen in Wasser, eine intensive grüne Fluorescenz. In Alkohol und Phenol löst sie sich gleichfalls leicht auf, während sie sich den übrigen Lösungsmitteln gegenüber ziemlich indifferent zeigt. Durch Aufnehmen in verdünntem Alkali, Ausfällen mit Salzsäure, Auflösen des gewaschenen Niederschlages in Alkohol und Fällen mit Aether wurde das Product gereinigt, lieferte jedoch, eines nicht völlig zu beseitigenden Schwefelgehaltes wegen, wenig befriedigende Resultate bei der Analyse:

Ber. für $C_{13}H_8O_3$.

Procente: C 73.6, H 3.8.

Gef. » » 71.6, » 3.8.

Wir griffen daher zu einem anderen wasserentziehenden Mittel und wählten Chlorzink mit einem Zusatz von Chloraluminium, da wir fanden, dass die Schmelze dadurch in Alkohol, Aceton und Anilin leicht löslich wurde. 5 g Methylendiresorcin wurden mit 10 g Chlorzink und 1 g Chloraluminium gemischt und unter stetem Rühren während einer Stunde auf 130—140° erhitzt. Unter lebhaftem Schäumen entwickelte die dunkle Schmelze Wasserdampf und Salzsäure. Man erkennt das Ende der Reaction am besten daran, dass die alkalische Lösung einer Probe statt anfangs rothstichig, nun gelbstichig braun ist. Die Aufarbeitung der Schmelze geschah wie vorher beschrieben.

Das Product wurde schliesslich aus Aceton umkrystallisirt und bei 130° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8O_3$.

Procente: C 73.6, H 3.8.

Gef. » » 71.0, » 4.1.

Es war demnach auch auf diesem Wege nicht gelungen, das Formaldehydoxyfluoron rein darzustellen. Da die Möglichkeit, einen Körper, welcher fast nur mikrokristallinisch erhalten werden kann, von anderen ihn begleitenden Körpern mit ganz ähnlichen Eigenschaften zu trennen, eine sehr geringe ist, so führten auch weitere Versuche mit Phosphorsäureanhydrid nicht zum Ziel. Gleichwohl unterliegt es kaum einem Zweifel, dass die Producte verschiedener Darstellung in der Hauptsache aus Formaldehydoxyfluoron bestanden, da bei der Zinkstaubdestillation stets Xanthen (Methylendiphenylenoxyd) erhalten wurde. Eine willkommene Bestätigung dieser Annahme erblicken wir in der Darstellbarkeit des Formaldehydotolufluorons aus

Methylendiorcin.

Dasselbe ist bisher noch nicht bekannt. Betreffs seiner Darstellung ist zu bemerken, dass es im Allgemeinen dem Methylendiresorcin analog erhalten werden kann, indessen vollzieht sich die Condensation von Formaldehyd und Orcin bei Gegenwart geringer Mengen Säure mit quantitativer Ausbeute.

10 g Orcin wurden in einem erkalteten Gemisch von 145 g Wasser und 5 g Schwefelsäure gelöst und mit 4 g 40procentiger Formaldehydlösung versetzt. Alsbald fällt das Methylendiorcin in kleinen, weissen Kryställchen aus und wird nach einiger Zeit abgesaugt. Da es sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht gelb anfärbt, so wurde gleich das gut ausgewaschene Reactionsproduct, bei 110° getrocknet, der Analyse unterworfen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}O_4 = CH_2(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (OH)_2)_2$.

Procente: C 69.2, H 6.2.

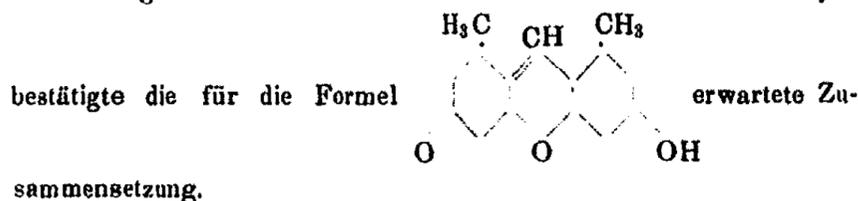
Gef. » » 69.3, » 6.1.

Das Methylendiorcin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol und Aether, zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, schmilzt aber unter Wasser und beim Liegen in feuchtem Zustande zu einer teigartigen Masse zusammen und polymerisirt sich leicht zu einem indifferenten, orangegelben Körper.

Formaldehydotolufluoron.

Man erhält dasselbe, indem man 10 g Methylendiorcin mit 20 g Chlorzink und 4 g Chloraluminium ungefähr eine Stunde auf 150 bis 170° erhitzt, bis die alkalische Lösung einer Probe nicht mehr rothstichig, sondern gelbbraun ist. Die metallisch glänzende Schmelze wird hierauf in Wasser gegossen, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und in Natronlauge gelöst. Aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure das Fluoron in krystallinischem Zustande aus. Durch Umlösen aus Methylalkohol erhält man es in Form dunkelbrauner, krystallinischer Körnchen, welche in Wasser und den meisten organischen Sol-

ventien unlöslich, in Aethylalkohol, Methylalkohol, Alkalien leicht, in kohlen-sauren Alkalien schwer löslich sind. Die alkalische Lösung zeigt gleich derjenigen des Formaldehyoxyfluorons in verdünntem Zustande gelbgrüne Fluorescenz. Da das so erhaltene Product sich als ziemlich hygroskopisch erwies, so wurde es bei 130° im Platinschiffchen getrocknet und im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Analyse



Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$.

Procente: C 75.0, H 5.0.

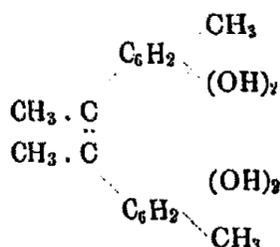
Gef. » » 74.9, » 5.0.

Die nahe liegende Vermuthung, das Formaldehyoxytolufluoron sei mit dem von H. Schwarz¹⁾ durch Erhitzen von Orcin mit Chloroform und Alkali dargestellten Homofluoresceïn identisch, hat sich nicht als zutreffend erwiesen.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Resorcin.

Von den Condensationen von Aldehyden mit Phenolen sind vorzugsweise diejenigen mit Formaldehyd und Benzaldehyd untersucht worden. Sehr verschiedene und mangelhafte Litteraturangaben dagegen liegen bis jetzt über die gleichen Reactionen mit Acetaldehyd vor.

A. Baeyer²⁾ und A. Michael und Comey³⁾ erwähnen zwar ein Condensationsproduct von Acetaldehyd und Resorcin, machen über dasselbe aber keine genauen Angaben. Ferner beschreiben A. Michael und Comey³⁾ einen Körper, $C_{18}H_{20}O_4$, welcher aus Acetaldehyd und Orcin erhalten wurde und dem die Formel



zukommen würde. Darnach würden sich also 2 Moleküle Acetaldehyd mit 2 Molekülen Orcin condensirt haben, obwohl der Formaldehyd sich zu 1 Molekül mit 2 Molekülen Phenol condensirt.

¹⁾ Diese Berichte 18, 543.

²⁾ Diese Berichte 5, 25, 280, 1094.

³⁾ Diese Berichte 17, Ref. 21.

Dagegen haben Jäger¹⁾, ter Meer²⁾, Fabinyi³⁾ und A. Steiner⁴⁾ gefunden, dass sich Acetaldehyd und Chloral mit Phenol und Thymol nach demselben Verhältniss wie der Formaldehyd condensiren. Dasselbe bestätigen A. Claus und E. Trainer⁵⁾ welche das Aethylidendiphenol näher untersucht haben. Durch dasselbe Verhalten des Acetaldehyds bei Condensationen mit β -Naphthol und β -Naphthylamin kommt L. Claisen⁶⁾ zu der Ansicht, dass sich beim Acetaldehyd wahrscheinlich stets auch 1 Molekül Aldehyd mit 2 Molekülen Phenolen verbindet, und dass die von Michael und Comey dargestellten Condensationsproducte keine Ausnahme bilden.

So abweichend von der Reactionsweise anderer Aldehyde auch die Anschauung von Michael und Comey ist, so gewinnt sie doch an Wahrscheinlichkeit durch die Beobachtungen Baeyer's⁷⁾ und Michael's⁸⁾, dass sich Benzaldehyd auch in dem Verhältniss von 2 Molekülen Aldehyd zu 2 Molekülen Phenol verbindet.

Um nun beide Ansichten zu prüfen, stellten wir uns das Condensationsproduct von Acetaldehyd mit Resorcin dar und aus diesem das entsprechende Fluoron. Hierbei zeigte sich schon eine Verschiedenheit in der Reactionsweise. Die Schmelze mit Chlorzink und Aluminiumchlorid wurde unter Wasser nicht fest, sondern blieb teigartig, und dann löste sie sich in Alkali mit einer rothen bis rothbraunen Farbe. Die weiteren Untersuchungen ergaben, dass hier nicht nur ein Fluorescein erhalten wird, sondern ein Gemisch von zwei in alkalischer Lösung fluorescirenden Körpern, von denen der eine gelbbraune und der andere eine rothbraune alkalische Lösung zeigt.

Die Condensation von Acetaldehyd mit Resorcin wurde folgendermaassen ausgeführt. 10 g Resorcin wurden in 100 g Wasser und 50 g concentrirter Salzsäure im Druckkolben gelöst und mit 2–5 g Acetaldehyd (Sdp. 21°) versetzt. Hierauf wurde im verschlossenen Kolben gut durchgeschüttelt, wobei sich die Flüssigkeit ziemlich stark erwärmte. Nach wenigen Minuten trübte sich dieselbe, und es begann die Ausscheidung eines weissen krystallinischen, zuweilen harzartigen Körpers, welche nach einigen Stunden vollständig war.

Gut ausgewaschen bildet dieses Condensationsproduct weisse Kryställchen, welche in Alkali, kohlensaurem Alkali, Alkohol und Aether leicht löslich sind und keinen Schmelzpunkt zeigen.

Bei 120° getrocknet lieferten bei der Verbrennung Substanzen verschiedener Darstellung folgende Zahlen.

Analyse: Gef. Procento: C 70.0, 69.1, H 5.9, 5.9.

¹⁾ Diese Berichte 7, 1197.

²⁾ Diese Berichte 11, 283.

³⁾ Diese Berichte 19, 3004.

⁴⁾ Diese Berichte 5, 280, 1094.

⁵⁾ Diese Berichte 7, 1201.

⁶⁾ Diese Berichte 11, 287.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 237, 261.

⁸⁾ Diese Berichte 17, 20.

Es verlangen nun: a) das Condensationsproduct von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Resorcin $C_{14}H_{14}O_4$.

Procente: C 68.3, H 5.7.

b) das Condensationsproduct von 2 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Resorcin $C_{16}H_{16}O_4$.

Procente: C 70.6, H 5.9.

Es liegen also die gefundenen Werthe zwischen beiden Möglichkeiten und wir sind dadurch, sowie durch das gleiche Resultat bei Anwendung von Orcin zu der Ansicht gekommen, dass sich Acetaldehyd gleichzeitig in verschiedenen Verhältnissen mit Phenolen condensirt, welche Producte aber durch die Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften nicht zu trennen sind. Wir halten aber nicht für ausgeschlossen, dass es durch Aenderung der Darstellungsweise gelingen kann, den einen oder den anderen Körper in dem Gemisch so anzureichern, dass die Analyse durch die Gegenwart des zweiten Körpers nur wenig beeinflusst wird.

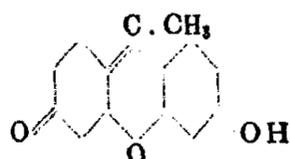
Acetaldehydoxyfluoron.

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht ganz analog derjenigen des Formaldehydotolufluorons. Der mehrmals ausgekochte harzige Kuchen wird in Alkali gelöst, es resultirt eine rothe, fluorescirende Lösung. Beim Fällen derselben mit verdünnter Salzsäure scheidet sich das Fluoron in Flocken aus, welche aber beim Erwärmen der Lösung sich bald krystallinisch absetzen. Nachdem gut ausgewaschen ist, wird mit Methylalkohol aufgenommen und diese Lösung eingedunstet. Erhitzt man nun den Rückstand mit Aceton, so zeigt sich, dass ein im Aceton unlöslicher Körper zurückbleibt, der sich in Alkali mit rother Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz löst (A). Aus der Lösung in Aceton dagegen resultirt ein braungelber Körper, welcher sich in Alkali mit braungelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz löst (B). Körper B gleicht in seinen Eigenschaften den früher beschriebenen Fluoronen und gab bei 130° getrocknet folgende Analysenwerthe:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$.

Procente: C 74.3, H 4.4.
Gef. » » 74.1, 74.2, » 4.6.

Körper B stellt daher das Acetaldehydoxyfluoron dar.



Die für den Körper A gefundenen Analysenwerthe (C 71.6 pCt., H 5.3 pCt.) gestatteten keinen Schluss auf seine Constitution.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Orcin.

Die Einwirkung von Acetaldehyd auf Orcin erfolgt unter denselben Verhältnissen wie auf Resorcin und man erhält ein Condensationsproduct, welches bei 120° getrocknet bei der Analyse auch Mittelwerthe zu denjenigen der beiden möglichen Condensationsproducte lieferte.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}O_4$	Ber. für $C_{18}H_{20}O_4$
Procente: C 70.1, H 6.6.	Procente: C 72.0, H 6.7.
Gef. » » 70.6, » 6.6.	

Hierzu möchten wir noch bemerken, dass dieses Condensationsproduct sich bei 100° nicht zersetzt, sondern bei 135° ohne Zersetzung schmilzt, während A. Michael¹⁾ angiebt, dass sich Aethylenorcin bei 100° zersetzt. Es löst sich leicht in Alkali, Alkohol, Aether und Aceton und verhält sich sonst ebenso wie die entsprechende Methylenverbindung.

Beim Schmelzen mit Zinkchlorid und Aluminiumchlorid liefert es ein Fluoron, welches dem Acetaldehydoxyfluoron ganz ähnlich ist, aber noch nicht ganz analysenrein erhalten werden konnte.

Einwirkung von Formaldehyd und Acetaldehyd auf *m*-Amidophenole.

Man durfte erwarten, die geschilderte Methode der Gewinnung einfacher Fluoresceinfarbstoffe mit Erfolg auch auf die *m*-Amidophenole in Anwendung zu bringen, um dabei unter anderen auch zu dem einfachsten Pyronin, dem Formaldehydamidofluorin, zu gelangen.

Allein schon bei dem Versuch, das Methylendi-*m*-amidophenol darzustellen, stießen wir auf Schwierigkeiten, da bei der Einwirkung von Formaldehyd auf salzsaures *m*-Amidophenol ein gelber krystallinischer Körper erhalten wurde, welcher zufolge seiner Unlöslichkeit in verdünnten Säuren die gewünschte Verbindung kaum sein konnte. Es liegt nahe, in ihm das Anhydroformaldehyd-*m*-amidophenol zu vermuthen. Dasselbe hätte jedoch in das (säurelösliche) Diamidodioxydiphenylmethan überführbar sein müssen. Diese Umwandlung haben wir aber nicht beobachten können, auch wurde der Körper beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure kaum verändert.

In erwünschter Weise verläuft indessen die Einwirkung von Aldehyden auf dialkylierte *m*-Amidophenole.

Die Condensationsproducte aliphatischer Aldehyde, speciell des Formaldehyds, mit dialkylierten *m*-Amidophenolen finden bekanntlich seit einiger Zeit technische Verwendung zur Herstellung der als rothe Farbstoffe bekannten Pyronine, scheinen aber wie letztere selbst noch nicht Gegenstand näherer Untersuchung gewesen zu sein.

¹⁾ Diese Berichte 17, Ref. 21.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Dimethyl-*m*-amidophenol.

Werden 20 g Dimethyl-*m*-amidophenol in 300 g Wasser und 50 g concentrirter Salzsäure gelöst, mit 10 g Acetaldehyd versetzt und im Druckkolben während einer Stunde im Wasserbad erwärmt, so scheidet Sodalösung nach dem Erkalten das gebildete Aethylidentetramethyl-di-*m*-amidophenol als braunviolette Kryställchen aus. Versuche, den Körper durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton zu reinigen, ergaben ihn als nicht erstarrendes Oel. Daher wurde das Rohproduct zur Reinigung nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst, die dunkelrothe, stark gelblich fluorescirende Lösung durch schweflige Säure entfärbt und dann die Base wieder mit Sodalösung gefällt. So erhält man sie als hellviolette krystallinische Product, welches in Wasser und Sodalösung unlöslich, in Alkalien, Säuren, Alkohol, Aether und Aceton löslich ist und den Schmelzpunkt 140° zeigt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_2 = CH_2(C_6H_3(OH)N(CH_3)_2)_2$
 Procente: C 72.0, H 8.0.
 Gef. » » 71.7, » 7.8.

Acetaldehydtetramethylamidofluorimium.

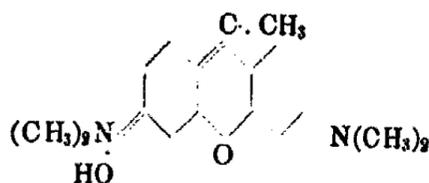
Dieses Fluorim erhält man am besten nach dem Verfahren von A. Leonhardt & Co. ¹⁾ zur Darstellung des Pyronins.

10 g Aethylidentetramethyl-di-*m*-amidophenol werden in 80 g concentrirter Schwefelsäure gelöst 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die anfangs braungelbe Lösung verwandelt sich allmählich in eine intensiv rothe. Nach dem Erkalten wird dieselbe in Wasser gegossen, filtrirt und dann das gebildete Tetramethyldiamidodiphenyläthylidenoxyd durch Aetznatron in Form hellvioletter Flocken gefällt. Nach dem Auswaschen werden letztere in einer genügenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst und in dieser Lösung mit Eisenchlorid- oder Natriumnitritlösung oxydirt. Concentrirte Salzsäure oder Kochsalzlösung scheidet daraus das salzsaure Farbstoffsalz, Chlorzink das Chlorzinkdoppelsalz als bald fest werdendes, metallisch glänzendes Harz ab. Zur Gewinnung aschefreier Substanz ist die Oxydation mit Natriumnitrit zu empfehlen, da das Eisenchlorid schwer ganz zu entfernen ist.

Aus der Farbstofflösung füllen Alkalien die Farbbase aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt wird. Sie resultirt hierbei als dunkelviolette, krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 152°; sie ist löslich in Alkohol, Aether und Aceton, in verdünnten Säuren löst sie sich mit rother Farbe und starker gelber Fluorescenz. Die Lösungen der mehrfach-sauren Salze sind gelbroth. Chlorid und Sulfat sind sehr leicht löslich, Jodid und Pikrat schwer löslich.

¹⁾ D. R.-P. No. 59003.

Im Exsiccator getrocknet lieferte die aus Alkohol erhaltene Ammoniumbase bei der Analyse nicht ganz der Formel



entsprechende Werthe.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}N_2O_2$.

Procente: C 72.5, H 7.4.

Gef. » » 72.9, » 6.6.

Das Platindoppelsalz indessen, welches beim Versetzen der heissen salzsauren Farbstofflösung mit Platinchlorid in glitzernden grauschwarzen Blättchen mit grünem Metallglanz ausfällt, ergab nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $(C_{18}H_{22}N_2O_2)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 20.3.

Gef. » » 20.4, 20.3.

Nach einem Patent¹⁾ der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. entsteht derselbe Farbstoff durch Zusammenschmelzen von Dimethyl-*m*-amidophenol mit Paraldehyd und Chlorzink.

Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethyl-*m*-amidophenol.

Nach dem Verfahren²⁾ von A. Leonhardt & Co. werden 30 g Dimethyl-*m*-amidophenol in 60 g Alkohol gelöst und mit 3 g Formaldehydlösung versetzt. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan krystallinisch aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es in Form kleiner violetter Blättchen vom Schmelzpunkt 175°. Seine Eigenschaften gleichen denjenigen des entsprechend zusammengesetzten Aethylidenproducts. Zur Analyse wurde es bei 60° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{22}N_2O_2 = CH_2(C_6H_3(OH).N(CH_3)_2)_2$

Procente: C 71.3, H 7.7.

Gef. » » 70.9, » 7.8.

Durch Behandeln mit wasserentziehenden und oxydirenden Agentien erhält man aus ihm das Formaldehydtetramethylamidofluorium, welches als Chlorzinkdoppelsalz unter dem Namen Pyronin bekannt ist. Wahrscheinlich ist mit diesem der von Gerber & Co.

¹⁾ D. R.-P. No. 58355.

²⁾ D. R.-P. No. 59003.

unter der Bezeichnung Rose fabricirte Farbstoff identisch, welcher aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan über die Dinitro-, Diamido-, Tetrazo- und Dioxyverbindung hergestellt wird ¹⁾.

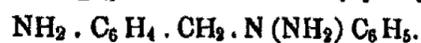
Dresden, Laboratorium für Farbenchemie der Techn. Hochschule.

580. Max Busch: Ueber *o*-Amidobenzylhydrazine. Synthese von siebengliedrigen Stickstoffkohlenstoffringen.

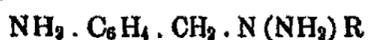
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Wie ich vor einiger Zeit mittheilte²⁾, entsteht bei der Reduction des *o*-Nitrobenzylphenylnitrosamins unter bestimmten Bedingungen, die im Folgenden näher angegeben, *o*-Amidobenzylphenylhydrazin



Dieses Hydrazinderivat, welches inzwischen auch von C. Paal und A. Bodewig³⁾ durch Condensation von *o*-Nitrobenzylchlorid mit Phenylhydrazin und Reduction der entstandenen Nitroverbindung gewonnen wurde, regte in mehrfacher Hinsicht zu näherem Studium an. In der eingangs bezeichneten Abhandlung ist bereits erwähnt worden, dass die Base durch salpetrige Säure in Phenyl- β -phen-dihydrotriazin übergeführt wird. Weiteres Interesse bot das vorliegende Hydrazin gleich seinen Derivaten



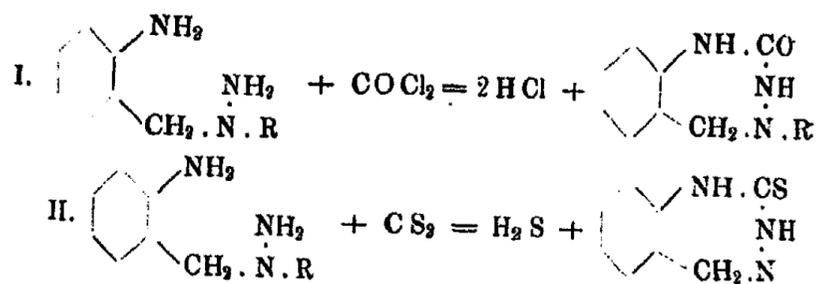
nun namentlich insofern, als bei jenen Reactionen, welche die *o*-Amidobenzylamine in die sechsgliedrigen Chinazolinringe überführen, hier Verbindungen mit einem siebengliedrigen Ringcomplex zu erwarten waren, Verbindungen, deren Bildung bisher nur in wenigen Fällen beobachtet wurde.

Während nun Paal und Bodewig (l. c.) die Tendenz zur Bildung eines siebengliedrigen Ringes nicht wahrnehmen konnten, indem das *o*-Amidobenzylformylhydrazin im Gegensatz zum *o*-Amidobenzylformanilid nicht in ein inneres Anhydrid übergeht, fand ich, dass bei der Einwirkung von Phosgen und Schwefelkohlenstoff auf fragl. *o*-Amidobenzylhydrazine die erwarteten ringförmigen Harnstoff- und Thioharnstoffderivate ohne Schwierigkeit entstehen, entsprechend folgenden Gleichungen:

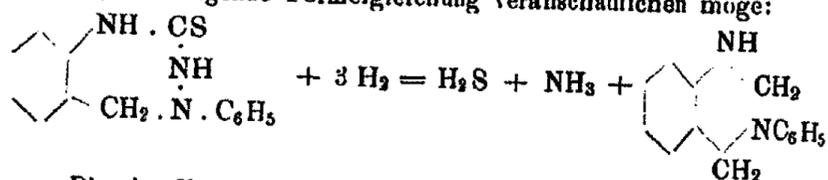
¹⁾ D. R.-P. No. 60505.

²⁾ Diese Berichte 25, 446.

³⁾ Diese Berichte 25, 2901.



Jedoch ergab die vorliegende Untersuchung die nach der Theorie vorauszusehende Thatsache, dass die neuen Verbindungen eine entschieden geringere Beständigkeit besitzen wie die in analoger Weise aus den *o*-Amidobenzylaminen entstehenden Chinazoline. Dass die Lagerungsverhältnisse der Atome im sechsgliedrigen Ringe günstigere sind, tritt u. a. auch darin zu Tage, dass der siebengliedrige Ring-complex das Bestreben zeigt, in den sechsgliedrigen überzugehen: so erhält man aus dem Thioharnstoff des *o*-Amidobenzylphenylhydrazins bei der Reduction mit metallischem Natrium unter Austritt von Ammoniak und Schwefelwasserstoff das Phenyltetrahydrochinazolin, ein Process, den folgende Formelgleichung veranschaulichen möge:



Die in Frage stehenden Harnstoffderivate verhalten sich im Uebrigen indifferent gegen Säuren und Alkalien; sie schmelzen unter Zersetzung, auch tritt die Zerstörung des Moleküls beim Erhitzen mit höher siedenden Lösungsmitteln ein. Während die geschwefelten Abkömmlinge sich mit Natrium reduciren lassen, gelingt dies nicht bei den sauerstoffhaltigen; es zeigt sich in diesem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den Keto- und Thiotetrahydrochinazolinen.

Bezüglich der *o*-Amidobenzylhydrazine sei noch bemerkt, dass die Darstellung derselben nur bei vorsichtig geleiteter Reduction gelingt, da die Nitrosogruppe sehr leicht abgespalten wird. Die Ausbeuten lassen zu wünschen übrig. Die Verbindungen sind starke Basen, die mit Mineralsäuren sehr hygroskopische Salze bilden; nur die Oxalate konnten in gut krystallisirter Form erhalten werden. Die Basen reduciren Fehling'sche Lösung und Silbernitrat in der Kälte. Mit aromatischen Aldehyden vereinigen sie sich unter merklicher Erwärmung zu Dibenzylidenverbindungen.

In Nachstehendem sind die experimentellen Daten der Untersuchung des *o*-Amidobenzylphenylhydrazins und *o*-Amidobenzyl-*p*-phenethylhydrazins verzeichnet, während über einige weitere Derivate demnächst an anderer Stelle berichtet werden soll.

Experimentelles.

I. *o*-Nitrobenzylphenylnitrosamin,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \text{C}_6\text{H}_5$.

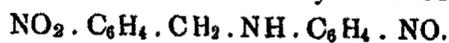
o-Nitrobenzylanilin wird in der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol gelöst, mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss versetzt und nun soviel Eisessig hinzugefügt, dass beim Abkühlen auf 15° keine Ausscheidung von salzsaurem Salz erfolgt. Alsdann lässt man die wässrige Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit unter beständigem Umschütteln langsam einfließen. Schon beim Eintragen des Nitrits scheidet sich das Nitrosamin in schwach gelb gefärbten Krystallen aus; die letzten Antheile werden durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Das auf diese Weise erhaltene, übrigens zur weiteren Verarbeitung hinlänglich reine Product löst sich leicht in Benzol und Chloroform, ferner in heissem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in Ligroin. Aus der alkoholischen Lösung setzt sich ein Haufwerk von schwach gelb gefärbten, derben Krystallen mit deutlicher Spaltbarkeit ab; aus Aether erhält man beim Verdunsten prächtige, klare, glasglänzende Prismen mit wohl ausgebildeten Flächen. Schmelzpunkt 84°. Der Körper giebt, wie zu erwarten war, die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$.

Procente: C 60.70, H 4.28, N 16.34.

Gef. » » 60.67, » 4.29, » 16.25.

Leitet man in die absolut ätherische Lösung des Nitrosoamins einen starken Strom getrockneter Salzsäure, so lagert sich die Nitroso-Gruppe im Sinne der von O. Fischer und E. Hepp entdeckten Reaction um, so entsteht das *o*-Nitrobenzylnitrosoanilin,



Prächtige, stablblaue Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Aether lösen. Schmp. 165—167°.

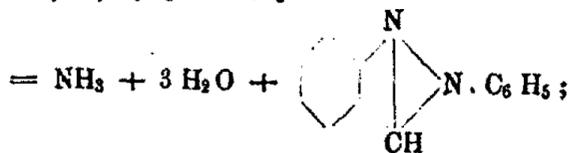
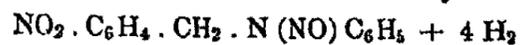
Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$.

Procente: C 60.70, H 4.28, N 16.34.

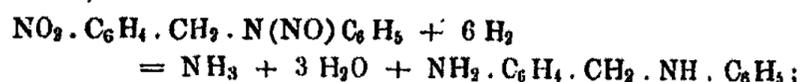
Gef. » » 60.50, » 4.80, » 16.49.

Bei der Reduction des Nitrobenzylphenylnitrosamins bilden sich je nach Art des reducirenden Agens verschiedene Producte und zwar bei Anwendung von

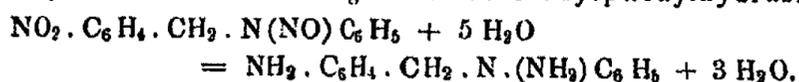
a) Zinn- und Salzsäure: Phenyldiazol,



b) Natriumamalgam in alkoholischer Lösung: *o*-Amidobenzylanilin,



c) Zinkstaub und Eisessig: *o*-Amidobenzylphenylhydrazin



Die Reduction wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie sie E. Fischer¹⁾ bei der Darstellung des asymmetrischen Methylphenylhydrazins zweckmässig gefunden; man hat besonders darauf zu achten, dass bei der Operation die Temperatur innerhalb der angegebenen Grenzen bleibt; steigt die Temperatur höher, so erhält man stets grössere oder geringere Mengen *o*-Amidobenzylamin als Nebenproduct.

20 g Nitrosamin werden in 300 ccm Alkohol unter Zusatz von 70 g Eisessig gelöst und diese Lösung in kleinen Portionen in 200 ccm Alkohol, in welchem 60 g Zinkstaub suspendirt sind, eingetragen. Die Temperatur darf 20° nicht übersteigen und wird am besten zwischen 15—18° gehalten. Die Flüssigkeit lässt man nach Beendigung der Operation noch so lange stehen, bis auf Zusatz von Eisessig keine Temperaturerhöhung mehr eintritt. Alsdann wird vom rückständigen Zinkstaub abfiltrirt, das Filtrat auf etwa ein Drittel auf dem Wasserbade eingeeengt, mit concentrirter Natronlauge bis zur Lösung des ausgefallenen Zinkhydroxyds versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird zum grössten Theil abdestillirt; aus dem Rückstand schießt dann das Hydrazin beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in schwach gefärbten, glasglänzenden Nadeln an, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein und fast wasserhell sind. Die neue Base schmilzt bei 102°, ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, besonders in Chloroform, schwer dagegen in Ligroïn und Wasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3$

Procente: C 73.24, H 7.04, N 19.72.

Gef. » » 72.88, » 7.07, » 19.55.

Das *o*-Amidobenzylphenylhydrazin ist eine kräftige Base; es bildet mit Mineral- wie Carbonsäuren beständige Salze; die ersteren sind sehr hygroskopisch und zerfliessen an der Luft sofort, von den letzteren erwies sich das

Oxalat als besonders krystallisationsfähig, jedoch ergaben die Stickstoffbestimmungen, die mit verschiedenen Proben ausgeführt wurden, keine übereinstimmenden Zahlen. Von drei Analysen sprach-

¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 152.

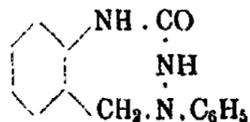
eine für ein Salz mit 2 Mol. Säure, während die beiden anderen auf eine Verbindung mit $1\frac{1}{2}$ Mol. schliessen lassen. Das Salz krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln, die unscharf gegen 138° unter Aufschäumen schmelzen; es ist schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Die Hydrazinbase reducirt Silbernitrat und Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur; aus Platinchloridlösung wird metallisches Platin abgeschieden.

Einwirkung von Phosgen auf *o*-Amidobenzylphenylhydrazin.

Setzt man zur ätherischen Lösung des Hydrazins Phosgen (in 20procentiger Toluollösung), so findet momentan die Einwirkung in der früher bezeichneten Richtung statt; es scheidet sich ein weisser, käsiger Niederschlag aus, bestehend aus dem neuen Condensationsproduct und dem bei der Reaction nebenher gebildeten salzsauren Salz des Hydrazins. Um das letztere zu entfernen, wurde die Flüssigkeit mit Wasser behandelt, der Aether, in welchem das Reactionsproduct suspendirt und in geringer Menge gelöst bleibt, abgehoben und abdestillirt. Der weisse, krystallinische Rückstand ergab nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig wasserhelle, derbe Krystalle, die bei 281° unter Aufschäumen schmelzen. Der neue Körper ist löslich in Alkohol, aus dem er sich jedoch nur als weisse, flockige Masse wieder ausscheidet, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. — Fügt man zur Lösung in Eisessig Natriumnitrit, so scheidet sich ein schmutzig-gelbes, amorphes Product aus, das die Liebermann'sche Reaction giebt. — Mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung behandelt, bleibt das neue Product unverändert.

Der Analyse zufolge hat sich 1 Mol. Amidobenzylphenylhydrazin mit 1 Mol. Phosgen unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure vereinigt; es muss demgemäss ein zu einem siebengliedrigen Ring geschlossenes Harnstoffderivat entstanden sein und demselben folgende Constitution zukommen:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$.

Procents: C 70.29, H 5.44, N 17.57.

Gef. » » 69.94, » 5.73, » 17.12.

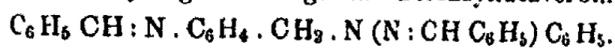
Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidobenzylphenylhydrazin.

Die Base wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und diese Lösung am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; ein Zusatz von alkoholischem

Sieden mit ersterem eine partielle Acetylierung erfolgt, dagegen mit letzterem eine Zersetzung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfindet.

Condensation mit Benzaldehyd.

o-Amidobenzylphenylhydrazin vereinigt sich mit Benzaldehyd unter lebhafter Erwärmung. Das zur Vollendung der Reaction noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzte Gemenge wurde in wenig Alkohol gelöst; beim Erkalten dieser Lösung fielen glänzende, schwach gelb gefärbte Nadeln aus, welche sich leicht in Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin lösten. Schmelzpunkt unscharf bei 148—150°. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird Benzaldehyd abgespalten. Der Analyse gemäss liegt eine Dibenzylidenverbindung vor:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3$.

Procente: C 83.30, H 5.92, N 10.80.

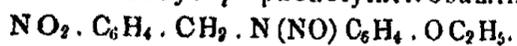
Gef. » » 82.34, » 6.33, » 10.98.

II. *o*-Amidobenzyl-*p*-phenethylhydrazin

(bearbeitet von Paul Hartmann).

Da die Darstellung der folgenden Verbindungen sich im Wesentlichen wie bei den entsprechenden Phenylderivaten gestaltet, so sind nur die Eigenschaften der betreffenden Körper angeführt.

o-Nitrobenzyl-*p*-phenetylnitrosamin,



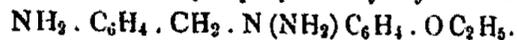
Aus Alkohol in orangefarbenen Blättchen, die bei 95° schmelzen und wenig von Ligroin, leichter von den übrigen Lösungsmitteln aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 59.80, H 4.98, N 13.95.

Gef. » » 59.79, » 4.91, » 14.14.

o-Amidobenzyl-*p*-phenethylhydrazin,



Die Base scheidet sich aus der (bis zur Lösung des Zinkhydroxydes mit Natronlauge versetzten) Reduktionsflüssigkeit gleich in fast farblosen Nadeln ab, die durch Absaugen und Waschen mit Wasser fast rein gewonnen werden; dieselben lösen sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Essigäther erhält man das Hydrazin beim Verdunsten in farblosen, rautenförmigen Tafeln, die bei 98° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: C 70.04, H 7.39, N 16.34.

Gef. » » 69.90, » 7.41, » 16.53.

Das Oxalat krystallisirt aus der heiss concentrirten alkoholischen Lösung in feinen, weissen Nadelchen. Der Stickstoffbestimmung zufolge enthält das Salz 2 Mol. Oxalsäure.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N_3O \cdot (C_2H_2O_4)_2$.

Procente: N 9.61.

Gef. » » 9.29.

Thioharnstoff aus *o*-Amidobenzyl-*p*-phenethylhydrazin und Schwefelkohlenstoff,

NH . CS

NH

CH₂ . N . C₆H₄ . OC₂H₅.

Das vorstehende Harnstoffderivat scheidet sich beim Erhitzen der Hydrazinbase mit Schwefelkohlenstoff nach einiger Zeit in glänzenden, derben Kryställchen ab; dieselben lösen sich am besten in siedendem Eisessig und werden aus dieser Lösung beim Erkalten in wasserhellen, glänzenden Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 198° liegt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N_3OS$.

Procente: C 64.21, H 5.69, N 14.05, S 10.70.

Gef. » » 64.05, » 5.90, » 14.02, » 10.93.

Dibenzyliden-*o*-amidobenzyl-*p*-phenethylhydrazin,

$C_6H_5 CH : N . C_6H_4 . CH_2 . N (N : CH C_6H_5) C_6H_4 . OC_2H_5$.

Citronengelbe Prismen. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Aether und Ligroin. Schmelzpunkt 152°.

Analyse: Ber. für $C_{29}H_{27}N_3O$.

Procente: N 9.70.

Gef. » » 9.61.

531. Rudolf Cohn: Ueber das Verhalten einiger Pyridin-, Naphtalin- und Chinolinderivate im thierischen Organismus¹⁾.

[Aus dem Universitätslaboratorium für Pharmakologie und med. Chemie zu Königsberg i.Pr.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Kossel.)

Das Verhalten ringförmiger Körper im thierischen Organismus ist wegen gewisser Eigenthümlichkeiten, die dieselben dabei zeigen, vor Allem ihrer grossen Widerstandsfähigkeit den Einwirkungen des Thierkörpers gegenüber und der Eigenthümlichkeit wegen, gepaarte Verbindungen mit intermediären Stoffwechselproducten zu bilden, viel-

¹⁾ Ausführlich publicirt in der Zeitschr. f. physiol. Chemie.

fach Gegenstand von Untersuchungen geworden, die sich indess bis vor nicht langer Zeit fast vollständig auf das Benzol und seine Derivate beschränkten. Das Jahr 1887 brachte 2 Arbeiten, die unsere Kenntnisse nach der Richtung erweiterten, die eine von Jaffe und mir¹⁾, die andere von His²⁾ aus dem Schmiedeberg'schen Laboratorium.

Wir fanden, dass das Furfurol, ein Derivat des 5gliedrigen Furfuranrings, bei Säugethieren nach seiner Oxydation zu Brenzschleimsäure theils als solche, theils mit Glycocoll gepaart, als Pyromykrinsäure ausgeschieden wird, daneben auch noch direct mit Essigsäure, analog der Perkin'schen Synthese, die Furfuracrylsäure liefert, die noch ihrerseits mit Glycocoll gepaart als Furfuracrylsäure den Organismus verlässt. Bei Vögeln fanden wir eine Synthese mit der Base Ornithin, die zur Bildung der Pyromucinornithursäure³⁾ führte. Spätere Versuche von Levy⁴⁾ und Ginzberg⁵⁾ ergaben, dass auch die Thiophensäure sich mit Glycocoll paart, während das Pyrrol und die Pyrrolcarbonsäure leichter zerstört werden, eine Synthese liess sich nicht nachweisen.

Zu einem höchst merkwürdigen Ergebniss führte die Arbeit von His: »Ueber das Stoffwechselproduct des Pyridins«. Er fand im Urin eines mit Pyridin gefütterten Hundes nicht, wie er nach Analogie mit dem Benzol vermuthete, eine gepaarte Schwefelsäure- oder Glycuronsäureverbindung eines aus dem Pyridin durch Oxydation entstandenen Oxypyridins, sondern eine Base, die er als Methylpyridylammoniumhydroxyd ansprach: $C_5H_5N \begin{matrix} <CH_3 \\ OH \end{matrix}$. Es hat danach eine Synthese mit Methyl stattgefunden, ein Vorgang, der vollständig ohne Analogie dasteht und so merkwürdig ist, dass His zunächst nach einer andern Quelle für den Befund suchte, dieselbe aber glaubte ausschliessen zu können, da er erstens reines Pyridin verfüttert zu haben glaubte und auch nach einer zweiten Darstellungsmethode, bei der eine nachträgliche Anlagerung der Methylgruppe bei den zur Gewinnung der Base unternommenen Manipulationen sicher nicht stattfinden konnte, dieselbe Verbindung erhalten wurde.

Von anderer Seite hat eine Nachprüfung der His'schen Entdeckung, so viel mir bekannt, nicht stattgefunden. Wenngleich zwar die Ausführung der Arbeit eine äusserst exacte ist, so war in ihr doch noch nicht der vollständig stricte Beweis geführt, dass erstens diese Base vorlag und zweitens absolut chemisch reines Pyridin ver-

¹⁾ Diese Berichte 20, 2311.

²⁾ Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. 22.

³⁾ Diese Berichte 21, 3461.

⁴⁾ Dissert. inaugural. Königsberg 1889 und diese Berichte 21, 3458.

⁵⁾ Dissert. inaugural. Königsberg 1890.

füttert war. Was zunächst letzteren Punkt anlangt, so musste allerdings His sein Pyridin für rein halten, denn die Arbeit von Ladenburg¹⁾, die es ermöglicht, absolut reines Pyridin darzustellen, erschien erst ein Jahr nach der His'schen Arbeit.

His giebt an, dass das von ihm verwandte Pyridin bei 115—116° destillierte, während nach Ladenburg der Siedepunkt bei 114° liegt; ist die Differenz auch sehr gering, so darf sie doch nicht ganz vernachlässigt werden. Wesentlich wichtiger ist jedoch ein zweites Bedenken. His hat nicht die freie Base analysirt, sondern ein Platin- und Golddoppelsalz derselben, und stimmten auch die Analysen der Salze genau für die angenommene Formel, so ergaben sie doch natürlich keinen Anhaltspunkt für die Constitution der supponirten Verbindung. Von der aus dem salzsauren Salz frei gemachten Base beschreibt er nur die Eigenschaften.

Die angeführte Synthese ist nun eine so interessante, dass es sich sehr wohl verlohnte, schon allein zur Bestätigung die Versuche zu wiederholen. Dann aber stellte ich mir die Aufgabe, sie erstens mit absolut reinem, nach der Ladenburg'schen Methode dargestellten Pyridin auszuführen und zweitens die Base, resp. ihr Platinsalz auf künstlichem Wege darzustellen, um die Eigenschaften desselben mit dem eventuell aus dem Harn nach Pyridindarreicherung erhaltenen vergleichen zu können.

Zunächst konnte ich feststellen, dass man nach Fütterung mit absolut reinem, nach der Ladenburg'schen Methode dargestellten Pyridin in der That die von His gefundene Verbindung aus dem Urin erhält. Ihr Platinsalz schied sich aus heissem Wasser in orangerothern, breiten, rhombischen Tafeln aus und schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 211°. Ich stellte nun zum Vergleich die supponirte Base nach den Angaben von Lange²⁾ künstlich dar; ihr Platinsalz zeigte das gleiche Aussehen und dieselben physikalischen Eigenschaften und schmolz nach dem Umkrystallisiren ebenfalls bei 211°, während Lange 202—203° angiebt; indess scheint die von ihm dargestellte Substanz nicht ganz so rein gewesen zu sein. Jedenfalls ist nach Allem an der Identität beider Substanzen nicht zu zweifeln, und da die künstlich dargestellte die Constitution der Methylpyridylammoniumbase besitzt, muss sie auch für den aus dem Urin gewonnenen Körper gelten und daher thatsächlich der Beweis für die merkwürdige Synthese als erbracht angesehen werden. Vor Kurzem ist übrigens in einer Arbeit von Hofmeister³⁾ der Nachweis geführt worden, dass solche Anlagerung der Methylgruppe im thierischen Organismus ein anscheinend sehr verbreiteter Vorgang ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 1. ²⁾ Diese Berichte 19, 1061.

³⁾ Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. 33, 198—215.

Ich ging nun dazu über, ein Pyridinderivat auf sein Verhalten im Thierkörper zu prüfen, welches eine Seitenkette besitzt und zwar gedachte ich zunächst, den Pyridinaldehyd zu verfüttern, um zu erfahren, ob derselbe ein ähnliches Verhalten, wie das Furfurol, zeigen würde. Indess gelang mir seine Darstellung, die ich durch Einwirkung von Chromylchlorid auf α -Picolin in Lösung von Schwefelkohlenstoff versuchte, nicht. Daher verwendete ich zu meinen Versuchen das α -Picolin selbst, in der Erwartung, dass der Thierkörper schon die Oxydation der Methylgruppe selbst besorgen würde. Fütterung mit Picolin beim Hunde hat schon His in der oben erwähnten Arbeit unternommen, sie verlief ergebnisslos, denn es gelang ihm nicht, eine der nach Pyridinfütterung auftretenden Base ähnliche Verbindung zu isoliren. Nach anderer Richtung hin hat er den Urin nicht untersucht, überhaupt fehlen nähere Angaben über den Versuch.

Ich gab 3 Kaninchen zusammen 12 g α -Picolin in täglichen Dosen von 0.5—1.0 g subcutan. Der einige Stunden nach der Injection abgedrückte Urin zeigte regelmässig deutlichen Geruch nach Picolin, es wird also jedenfalls ein Theil desselben unverändert ausgeschieden; wie gross derselbe ist, entzieht sich der Berechnung. Der am nächsten Tage entleerte Urin zeigte den Geruch nach Picolin nicht mehr.

Die Verarbeitung der Urine geschah in folgender Weise: sie wurden immer frisch zur Trockne eingedampft, mit kochendem Alkohol dreimal extrahirt, die vereinigten Auszüge nach dem Klären filtrirt und abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, zunächst mit verdünnter Essigsäure angesäuert und viermal mit erneuten grossen Portionen Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren desselben blieb ein dunkelgefärbter Rückstand, der nach völligem Verdunsten des Aethers an der Luft zunächst nicht krystallinisch wurde; erst nach wochenlangem Stehen unter dem Exsiccator schied sich etwa 1 g der später zu beschreibenden Verbindung aus dem Oele ab. Ich versetzte nun die essigsäure, schon viermal mit Aether extrahirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelte nochmals viermal mit grossen Aethermengen aus. Die jetzt nur sehr wenig gefärbten Auszüge wurden auf etwa 50 ccm abdestillirt. Es schieden sich, zum Theil schon während des Destillirens, nach mehrstündigem Stehen in grösserer Menge Krystalle ab, die nach dem Abfiltriren und gründlichen Auswaschen mit Aether fast farblos sind und trocken 4 g wiegen. Aus der Mutterlauge erhielt ich bei weiterem Concentriren noch 0.6 g derselben Verbindung, ebenso nach dem Absaugen des letzten Aetherrückstandes auf einer Thonplatte noch eine geringe Menge, so dass die Ausbeute mit Hinzurechnung der aus essigsaurer Lösung gewonnenen ca. 6 g betrug.

Die Substanz zeigte folgende Eigenschaften: sie löst sich schwer in Aether und kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, aus dem

sie nach Behandlung mit Thierkohle in farblosen, dicken, prismatischen, hippursäureähnlichen Krystallen sich ausscheidet, aus sehr verdünnter Lösung in farblosen, rhombischen Tafeln von fast 1 cm Seitenlänge. Die Lösungen zeigten die Eigenthümlichkeit, beim Kochen mit Thierkohle ein citronengelbes Filtrat zu liefern.

Die Krystalle schmelzen unter Gasentwicklung bei 164—165°, sublimiren nicht.

Die Vermuthung, dass es sich um eine Glycocollverbindung der α -Pyridincarbonsäure, die ich α -Pyridinursäure nennen möchte, handelt, wurde durch folgende Versuche zur Gewissheit:

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas (die Substanz war wasserfrei) ergab:

Procente: N 15.4.

Pyridinursäure ($C_5H_5N_2O_3$) verl. N 15.5 pCt.

Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 6.3 pCt. Stickstoff zu wenig; einen Grund dafür kann ich nicht angeben.

Von Salzen stellte ich ein Silber- und ein Barytsalz dar.

Silbersalz.

Dasselbe wurde aus einem Theil der reineren Mutterlaugen dargestellt und schied sich in langen, feinen Nadeln ab, die sich rosettenförmig lagern; aus verdünnterer Lösung beim langsamen Ausscheiden sehr viel längere, breite, dünne Nadeln.

Gef. Procente: Ag 37.5.

$C_5H_7AgN_2O_3$ verl. Ag 37.6.

Barytsalz.

Ein anderer Theil der Mutterlaugen wird mit Baryumcarbonat neutralisirt, das Filtrat auf wenige Cubikcentimeter eingedampft; es erstarrt nach dem Abkühlen zu einem Krystallbrei, der, auf einer Thonplatte abgesogen, farblose, sich etwas fettig anfühlende Blättchen zurücklässt, die nochmals aus Wasser umkrystallisirt werden. Sie lösen sich in wenig heissem Wasser sehr leicht, scheiden sich in farblosen, silberglänzenden Blättchen aus. Das Filtrat davon wird mit Alkohol und Aether gefällt, es scheiden sich mikroskopisch kleine, sechseckige, dünne Blättchen aus.

Gef. Procente: H_2O 7.8, Ba 27.4 (des wasserfreien Salzes).

$(C_5H_7N_2O_3)_2Ba + 2H_2O$ verl. $H_2O = 6.9$ pCt.: Ba (des wasserfreien Salzes) = 27.7 pCt.

Bei einem Spaltungsversuch der α -Pyridinursäure durch 4 stündiges Kochen mit heiss-gesättigtem Barytwasser am Rückflusskühler zerfiel sie in Glycocoll und α -Pyridincarbonsäure.

Es ist also zweifellos, dass wir es in dem Umwandlungsproduct des α -Picolins mit α -Pyridinursäure, d. h. der Glycocollverbindung der α -Pyridincarbonsäure, zu thun haben.

Aus dem Urin eines Hundes, der 6 g α -Picolin subcutan erhielt, konnte ich dieses Umwandlungsprodukt desselben nicht gewinnen.

Das Verhalten von β - und γ -Picolin habe ich bisher noch nicht prüfen können.

Der nächste Ring, den ich auf seine Fähigkeit, Synthesen im Thierkörper einzugehen, einer Untersuchung unterzog, war der Naphtalinring. Ich wählte zu dem Zwecke wiederum ein Derivat mit einer Seitenkette und zwar erschienen mir sehr geeignet die Naphtoësäuren, die in den beiden Isomeren α und β existiren und in reinem Zustande von Kahlbaum bezogen werden konnten.

Einen Versuch mit Verabreichung von Naphtalincarbonensäure hat schon Nencki angestellt¹⁾. Er nahm davon 1.5 g innerlich, ohne irgend eine Störung zu beobachten, und erhielt die Säure aus dem Harn unverändert wieder. Ich bin bei Thieren zu abweichenden Ergebnissen gelangt, die ich in Folgendem schildern will.

I. Versuche bei Kaninchen.

1) α -Naphtoësäure (Schmp. 161°).

2 Kaninchen erhielten 9 g derselben als Natriumsalz innerlich in täglich einmaliger Dosis von 1 g in 25 ccm Wasser gelöst. Der Urin der Thiere reducirte mässig, drehte die Polarisationssebene nicht deutlich. Die vereinigten alkoholischen Auszüge der frisch eingedampften Urine wurden nach dem Abdestilliren in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die reichlich ausgeschiedenen Krystalle werden mit Aether ausgeschüttelt, in dem sie sich sehr leicht lösen, die Auszüge zunächst auf 100 ccm abdestillirt. Da sich nichts ausschied, wird der Aether ganz verdunstet, der Rückstand mehrere Tage im luftverdünnten Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin stehen gelassen; er ist noch harzig und wiegt 9 g, sublimirt vollständig. Ein kleiner Theil davon wird aus kochendem Wasser unter Entfärbung mit Thierkohle umkrystallisirt, es scheiden sich silberglänzende Blättchen aus, die vollständig sublimiren und bei 160° schmelzen. Es wird daraus ein Silbersalz durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat gemacht. Der zunächst amorphe Niederschlag bildet nach dem Umkrystallisiren ein Gemenge amorpher Massen mit kugelförmig angeordneten Nadelgruppen. Das Silbersalz ist leichter löslich, als die Säure selbst, die nach dem Ansäuern der Mutterlauge noch reichlich ausfällt.

Gef. Procente: Ag 38.4.

Naphtoësäures Ag verl. Ag — 38.7 pCt.

Die α -Naphtoësäure wird also unverändert ausgeschieden.

¹⁾ Reichert und Du Bois-Reymond Archiv 1870 citirt nach Nencki und Boutmy: Ueber den Einfluss der Carboxylgruppe auf die toxische Wirkung aromatischer Substanzen. Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 30, 302.

2) β -Naphthoësäure. (Schmp. 182°).

Dieselbe wurde in Form des Natriumsalzes in viel Wasser gelöst in der Gesamtquantität von 6 g Kaninchen innerlich in Dosen zu 1 g einmal täglich verabreicht.

Die Verarbeitung der Urine geschah in der oben beschriebenen Art. Es gelingt zwar, das Umwandlungsproduct schon durch blosses Ansäuern des frischen Urins in reichlichen Mengen zu gewinnen, indessen ist es dann schwieriger zu reinigen, sodass ich bei der sonst von mir geübten Methode blieb.

Beim Ansäuern der in Wasser gelösten Rückstände der alkoholischen Auszüge schied sich ein dicker Krystallbrei aus, von dem beim Ausschütteln mit Aether ein Theil sehr leicht, ein anderer etwas schwerer in dieses Lösungsmittel überzugehen schien. Die ätherischen Auszüge wurden zunächst auf 100 ccm abdestillirt. Es scheiden sich Krystalle ab, die nach gründlichem Auswaschen mit Aether lufttrocken 2.2 g wiegen; bei weiterem Einengen des Aethers scheiden sich noch 0.4 g derselben Substanz ab. Der davon abgegossene Aether wird ganz verdunsten gelassen, der Rückstand wird krystallinisch, wiegt noch mit etwas Harz vermengt 3 g. Letztere erwiesen sich als unveränderte β -Naphthoësäure.

Die zuerst aus dem Aether erhaltenen 2.6 g des in Nachstehendem zu beschreibenden Umwandlungsproductes der β -Naphthoësäure zeigten folgende Eigenschaften:

Sie lösen sich schwer in kochendem Wasser und scheiden sich daraus fast vollständig in über zolllangen, äusserst feinen, biegsamen, seideglänzenden, farblosen Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 169—170° schmelzen; sie geben nur ein geringes Sublimat und sind stickstoffhaltig.

Bei einem Spaltungsversuch mit heiss-gesättigtem Barytwasser zerfiel die Substanz quantitativ in β -Naphthoësäure und Glycocoll.

Stickstoffbestimmung (nach Dumas) des Umwandlungsproductes der β -Naphthoësäure, für das ich den Namen β -Naphthursäure vorschlagen möchte:

Gef. Procente: N 6.3.

Naphthursäure ($C_{13}H_{11}NO_3$) verl. N 6.1 pCt.

Von Salzen derselben machte ich zunächst ein Silbersalz durch Fällung des Ammoniaksalzes mittels Silbernitrats. Es fiel flockig aus, liess sich aus heissem Wasser gut umkrystallisiren, und schied sich daraus in langen, feinen Nadeln aus.

Gef. Procente: Ag 32.0.

Naphthursäures Silber verl. Ag 32.1 pCt.

Ein Barytsalz, das ich aus einigen Mutterlaugen der β -Naphthursäure machte, war nicht ganz rein; zu einer neuen Darstellung fehlte mir das Material.

Die β -Naphthoësäure geht also nur zum Theil beim Kaninchen unverändert durch den Organismus hindurch, ein nicht unerheblicher Antheil paart sich mit Glycocoll und wird als β -Naphthursäure ausgeschieden.

II. Versuche beim Hunde.

1. β -Naphthoësäure.

Ein Hund erhält 8 g β -Naphthoësäure als Natriumsalz im Verlauf von 3 Tagen innerlich mittels Schlundsonde. Der Urin wird in derselben Weise, wie der Kaninchenurin, verarbeitet. Die Aetherauszüge geben beim Abdestilliren auf etwa 50 ccm keine Abscheidung von Krystallen.

Der Aether wird darauf im Becherglas an der Luft vollständig verdunsten gelassen, der Rückstand mit Wasser übergossen, die ausgeschiedenen Krystalle am nächsten Tage abfiltrirt, wiegen trocken 2.3 g. Sie sublimiren vollständig, sind in Wasser sehr schwer löslich und schmelzen nach einmaligem Umkrystallisiren bei 180°, sind also unveränderte β -Naphthoësäure.

Woher das grosse Deficit stammte — von 8 g verfütterter β -Naphthoësäure konnte ich nur 2.3 g wiedergewinnen —, vermochte ich nicht zu eräiren, eine zweite Substanz konnte ich nicht auffinden; jedenfalls aber war der β -Naphthoësäure keine Spur der beim Kaninchen erhaltenen β -Naphthursäure beigemischt.

2. α -Naphthoësäure.

Derselbe Hund erhielt 10 g als Natriumsalz innerlich in täglichen Dosen von 2.5 g in viel Wasser gelöst. Aus den wie sonst gewonnenen Aetherauszügen schied sich beim Abdestilliren auf 50 ccm Nichts aus. Der Aether wird darauf ganz verdunstet, der Rückstand mit Wasser übergossen, die ausgeschiedenen, noch mit etwas Harz vermengten Krystalle nach 24 Stunden abfiltrirt und ausgewaschen, wiegen trocken 8.0 gr.

Aus ihrer Mutterlauge erfolgt noch nachträglich eine geringe Krystallisation, 0.08 g farbloser Blättchen, die stickstoffhaltig sind und bei 153—155° schmelzen; nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmelzen sie constant bei 155° und haben die Eigenthümlichkeit, in trockenem Zustande beim Zerreiben weit aus der Schale herauszuspritzen. Zu einer weiteren Untersuchung reichten sie nicht aus.

Es stellte sich jedoch bald heraus, dass dieselbe Substanz auch den zuerst gewonnenen 8 g beigemischt war. Dieselben erwiesen sich nämlich als stickstoffhaltig und zwar als ein Gemenge unveränderter α -Naphthoësäure mit einer stickstoffhaltigen Säure, die anscheinend in Wasser etwas leichter löslich war, als die Naphthoësäure. Zur Trennung beider Substanzen von einander kochte ich das Gemenge mit viel Wasser aus, filtrirte von dem noch ungelösten Antheil ab und

kochte diesen noch einmal mit Wasser aus. Der jetzt noch nicht gelöste Theil war reine α -Naphthoësäure. Aus dem zweiten Filtrate scheidet sich nur noch stickstofffreie Naphthoësäure ab, während ich aus dem ersten 1.2 g stickstoffhaltige Krystalle erhielt. Die Mutterlaugen wurden darauf genau neutralisirt, eingengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt, der Aetherrückstand wurde krystallinisch; er wiegt nach dem Absaugen auf einer Thonplatte 1.3 g und ist ebenfalls stickstoffhaltig. Beide Portionen, zusammen also 2.5 g, enthalten noch α -Naphthoësäure, die auf die eben beschriebene Art nur sehr schwer zu entfernen war. Nach vielfachem Herumprobiren erwies sich mir folgender Weg als der zweckmässigste: ich löste das Gemenge in wenig Aether und fällte es nach dem Filtriren mit Petroläther; es schieden sich 0.3 g farbloser, sternförmig gruppirter Nadeln aus, ausserdem ein brauner, fester Bodensatz, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem ein Theil als braunes Oel ungelöst blieb, und Entfärbung mit Thierkohle gereinigt werden konnte. Es scheidet sich zunächst eine milchige Trübung aus, die allmählich krystallinisch erstarrt. Im Ganzen konnte ich so an fast reiner Säure 1.5 g erhalten, jedoch ist in dem Urin bedeutend mehr von der Substanz vorhanden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, aus dem sie sich zunächst immer als milchige Trübung ausschied, erhielt ich sie in asbestartig verfilzten Nadeln, die nach dem Trocknen im Exsiccator ungemein spröde werden, beim Zerreiben weit umherspritzen und an dem Pistill wie elektrisch haften bleiben. Sie schmelzen constant bei 153° und sind wasserfrei.

Wegen des geringen, mir zu Gebote stehenden Materials konnte ich eine genaue Untersuchung nicht ganz durchführen, sondern musete mich auf eine Stickstoffbestimmung und einen Spaltungsversuch beschränken. Ein Silbersalz, das ich darzustellen versuchte, erhielt ich nur als amorphe Gallerte und in so geringer Menge, dass ich von einer Analyse Abstand nahm.

Nach dem Resultat der Untersuchung handelt es sich auch hier wiederum um eine Synthese der α -Naphthoësäure mit Glycocol zu einer hippursäureähnlichen Verbindung, die ich α -Naphthursäure nennen möchte.

Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab etwas zu hohen Werth:

Gef. Procente: N 6.6; verl. N 6.1.

Den Spaltungsversuch stellte ich mit 0.7 g der noch nicht ganz reinen Substanz an, die nach 4 stündigem Kochen mit starkem Barytwasser quantitativ in α -Naphthoësäure und Glycocol zerfielen.

Die Naphthoësäuren zeigen demnach das sehr merkwürdige Verhalten, dass bei Kaninchen die α -Säure unverändert, die β -Säure da-

gegen nach Paarung mit Glycocolle als β -Naphtursäure ausgeschieden wird, während bei Hunden umgekehrt die α -Säure die entsprechende Synthese eingeht, die β -Säure aber unverändert den Organismus verlässt.

Schliesslich unternahm ich es, auch den Chinolinring auf sein Verhalten zu untersuchen, indem ich mein Augenmerk speciell auf das Auftreten synthetischer Prozesse zu richten gedachte. Ich wählte auch hier, wie früher, nicht den Ring als solchen, sondern Derivate desselben, die eine Seitenkette besitzen, und zwar erschienen mir zunächst als geeignet die einfach methylieren Chinoline, in der Erwartung, dass die Methylgruppe sehr leicht zu Carboxyl oxydiert würde und dann hier eventuell eine Synthese, vielleicht mit Glycocolle, eintrete. Da das Chinolin bekanntlich aus einem Benzol- und einem Pyridinring zusammengesetzt ist, so lag die Möglichkeit vor, dass die Methylchinoline ein verschiedenes Verhalten zeigten, je nachdem im Benzol- oder im Pyridinkern ein Wasserstoffatom durch Methyl substituiert ist, und ich zog daher Repräsentanten beider Klassen zur Untersuchung heran. In Nachstehendem will ich über das Verhalten folgender 3 Methylchinoline berichten:

- 1) Chinaldin.
- 2) Orthomethylchinolin.
- 3) Paramethylchinolin.

I. Chinaldin.

Zur Darstellung des Chinaldins mischte ich 133 g rohe Salzsäure, 66 g Anilin und 100 g Paraldehyd, erwärmte 3 Stunden auf dem Wasserbade, übersättigte mit Natronlauge und destillierte mit Wasserdämpfen ab; das ölige Destillat wurde nach der Trennung vom Wasser 2 Mal fractioniert destilliert; es wurden die zwischen 236—245° übergehenden Anteile verwendet. Im Ganzen erhielt ich so 25—26 g Chinaldin.

Zunächst erhielt ein grosser Hund 2 Mal täglich je 1.5 g Chinaldin unverdünnt subcutan bis zur Gesamtmenge von 21 g. Der Hund erhielt zur Herabsetzung der Harnstoffausscheidung, um die Verarbeitung des Urins zu erleichtern, als Nahrung nur Brod, Milch und Knochen.

Der Urin wurde immer frisch eingedampft, mit kochendem Alkohol extrahiert, die vereinigten Auszüge abdestilliert, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst und 4 Mal mit grossen Portionen Aether extrahiert. Darauf wird die Schwefelsäure mit Kaliumcarbonat übersättigt und wiederum mit Aether extrahiert, schliesslich mit Essigsäure stark angesäuert und ebenfalls mit Aether 4 Mal ausgeschüttelt. Ich erhielt so Auszüge aus schwefelsaurer, alkalischer und essigsaurer Lösung, die alle 3 gesondert verarbeitet wurden. Was zunächst die

alkalischen Auszüge anlangt, so schied sich beim Abdestilliren derselben auf etwa 30 ccm nur etwas Harnstoff aus; das Filtrat davon hinterliess nach völligem Verdunsten nur eine sehr geringe Menge Harz, dessen Verarbeitung auf Chinolinderivate aussichtslos erschien.

Aus den essigsauren Auszügen schied sich beim Abdestilliren auf ein geringes Volumen Nichts aus; der letzte Rückstand krystallisirte nicht. Die noch darin enthaltene Essigsäure wird auf dem Wasserbade unter mehrfacher Erneuerung des Wassers vollständig verjagt, darauf die Lösung von dem geringen ausgeschiedenen Harz abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und in den luftverdünnten Exsiccator zum Krystallisiren gesetzt; es bleibt ein geringer, harziger Rückstand, der sich selbst nach wochenlangem Stehen nicht verändert.

Die schwefelsauren Auszüge ergaben beim Abdestilliren auf 50 ccm keine Abscheidung, nach dem völligen Verdunsten des Aethers an der Luft bleibt ein schwarzgefärbtes Harz zurück, aus dem sich unterm Exsiccator nach 24 Stunden eine grössere Menge Krystalle abscheiden. Dieselben werden zwischen Fliesspapier von dem anhaftenden Harz fast ganz befreit; man erhält 2 g Krystalle, die sich als Urethau erwiesen. Das Harz wird dem Papier wieder durch Aether entzogen, dieser mit Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt; es hinterbleibt ein dünnflüssiges Harz, das selbst nach wochenlangem Stehen unterm Exsiccator nichts Krystallinisches absetzt.

Bisher hatte ich also nur geringe Mengen harzartiger Substanzen erhalten, aus denen sich keine krystallinischen Chinolinderivate gewinnen liessen. In der Meinung, dass vielleicht basische, in Aether unlösliche Substanzen vorhanden seien, neutralisirte ich die nach dem letzten Ausschütteln mit Aether restirende essigsaure Lösung mittels Natriumcarbonat, dampfte ein, extrahirte mit Alkohol, löste den Rückstand der Alkoholextrakte in Wasser, fällte vollständig mit Ammoniak und Bleiessig aus, entbleite das Filtrat mit Schwefelsäure und fällte das Filtrat hiervon mit einer Lösung von Quecksilberjodidjodkalium; es entstand dabei ein nur sehr müssiger, flockiger Niederschlag. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels musste vermieden werden, da sich der Niederschlag darin wieder aufzulösen schien; derselbe wurde abfiltrirt und getrocknet.

Der durch Ammoniak und Bleiessig erhaltene Niederschlag wurde mit Natriumcarbonat zur Trockne verdampft, mit Alkohol extrahirt und der Alkohol abdestillirt; es blieb eine grosse Menge eines dickflüssigen Rückstandes.

Da aus den durch die verschiedenen Operationsverfahren erhaltenen Rückständen mir die Darstellung eines charakterisirbaren Chinolinderivates nicht gelang und überhaupt aussichtslos erschien, so glaubte ich mich darauf beschränken zu sollen, den Nachweis zu führen, ob denn überhaupt ein Chinolinderivat in den Harn überge-

gangen sei. Um dies mit Sicherheit entscheiden zu können, unterwarf ich die einzelnen Rückstände gesondert der Destillation mit Zinkstaub und suchte in den Destillaten das eventuell übergegangene Chinolin nachzuweisen.

Diese Methode scheint mir für den Harn einer grösseren Verallgemeinerung fähig zu sein, um z. B. die Entscheidung darüber zu bringen, ob ringförmige Substanzen einer Zerstörung im Thierkörper anheimfallen oder nicht, was durchaus noch nicht mit genügender Sicherheit bis jetzt nachgewiesen ist. Ich verfuhr in folgender Weise:

I. Der krystallinische Rückstand aus schwefelsaurer Lösung, der zum grössten Theil aus Urethan bestand, wurde mit Zinkstaub innig gemengt, bei 100° getrocknet und in einem hinten geschlossenen Rohr im Verbrennungsofen der Destillation unterworfen. Das Rohr enthielt natürlich vor und hinter dem Gemenge reinen Zinkstaub, der zunächst erhitzt wurde. Ich erhielt etwa 2 Tropfen eines widrig, nicotinähnlich riechenden Oeles, das sich in verdünnter Salzsäure leicht löste und in dieser Lösung folgende Reactionen gab:

1. mit Kalilauge einen weissen, im Ueberschuss nur zum Theil löslichen, in Aether leicht löslichen Niederschlag.

2. mit Jodjodkalium einen dunkelbraunen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

3. mit Ferrocyankalium einen grünlich-weissen, nicht röthlichen Niederschlag.

4. mit Jodquecksilberkalium einen farblosen Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure nicht krystallinisch wurde; bis zum nächsten Tage schieden sich einige farblose Nadeln ab, die durch beigemengtes Harz z. Th. gelbbraun gefärbt sind.

5. mit Kaliumbichromat einen amorphen Niederschlag.

Zu weiteren Reactionen, die überhaupt immer nur mit einigen Tropfen angestellt werden konnten, war kein Material mehr vorhanden.

Es war also jedenfalls eine Spur eines basischen Körpers darin enthalten, Chinolin jedoch nicht mit Sicherheit nachzuweisen, da gerade die für dasselbe besonders charakteristischen Reactionen kein eindeutiges Resultat ergaben.

II. Der durch Quecksilberjodkalium gewonnene Niederschlag ergab mit Zinkstaub gar kein Destillat.

III. Die harzige Mutterlauge von I lieferte 10 Tropfen Destillat, das sich nur zum Theil in verdünnter Salzsäure löste; die Lösung gab keine einzige Chinolinreaction.

IV. Aetherrückstand aus alkalischer Lösung: 1 Tropfen Destillat, nur zum Theil in Salzsäure löslich, gab mit Jodquecksilberkalium einen Niederschlag, aus dem sich bei Zusatz von Salzsäure nach einiger Zeit farblose, mit gelbbraunem Harz zum Theil überzogene Nadeln absetzten.

V. Aetherrückstand aus essigsaurer Lösung gab 2 Tropfen Destillat, die sich wie die vorhergehenden verhielten.

VI. Niederschlag von Ammoniak und Bleiessig: Von dem, wie oben beschrieben, daraus gewonnenen syrapösen Rückstand wurde etwa der 4. Theil mit Zinkstaub verrieben, bei 110° getrocknet, pulverisirt und destillirt. Ich erhielt 2 Tropfen eines Destillates, das chinolinähnlich roch, sich in verdünnter Salzsäure zum grössten Theile löste. Die Lösung gab mit Jodquecksilberkalium einen Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure krystallinisch wurde, es schieden sich mikroskopische farblose Nadeln ab.

Zum Vergleich stellte ich die Reaction mit einem Tropfen reinen Chinolins an; es trat eine massenhafte Abscheidung schwach gelblich gefärbter Nadeln ein, unvergleichlich mehr, als in dem Destillate.

Ist nach diesen Versuchen die Möglichkeit der Gegenwart von Chinolin in einzelnen Destillaten auch nicht ganz von der Hand zu weisen, so kann es sich doch nur um ganz minimale Spuren gehandelt haben. Es hat danach den Anschein, als ob das Chinaldin bis auf verschwindende Reste im Hundeorganismus zerstört wird.

Nachdem die Versuche beim Hunde resultatlos verlaufen waren, untersuchte ich das Verhalten der Substanz beim Kaninchen, denen ich wegen der Giftigkeit der Substanz nur ganz allmählich 22 g Chinaldin verabreichen konnte.

Die Urine wurden frisch eingedampft, mit Alkohol extrahirt, die in Wasser gelösten und mit Schwefelsäure angesäuerten Rückstände dieser Extracte mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren dieser Auszüge auf 50 ccm schied sich Nichts aus, der letzte Aetherrückstand blieb selbst nach tagelangem Stehen unterm luftverdünnten Exsiccator harzig. Er wurde darauf mittels Kalkmilch in der Kälte in das Kalksalz übergeführt, wobei nur eine geringe Menge Harz ungelöst blieb, der überschüssige Kalk durch Kohlensäure entfernt; die Lösung hinterliess beim Einengen einen Syrup, der keine Neigung zu krystallinischer Abscheidung zeigte. Derselbe wurde mit der 20fachen Menge Alkohol verrieben, der unlösliche Antheil war amorph; die alkoholische Mutterlauge wird mit Aether gefällt; es schied sich eine amorphe Gallerte aus, die abfiltrirt wurde. Beide Portionen werden getrocknet. Bei darauf vorgenommener trockener Destillation entwickeln sich nur ammoniakalische Dämpfe, Chinolin war durch den Geruch nicht nachweisbar.

Auch die Aetherausschüttelungen aus alkalischer und essigsaurer Lösung verliefen vollständig ergebnisslos, aus letzterer wurde nur fast reiner Harnstoff gewonnen, der beim Sublimiren zwar deutlich Geruch nach Chinolin zeigte, es konnte sich indessen nur um Spuren handeln.

Das Chinaldin scheint also auch im Organismus des Kaninchens einer vollständigen Zerstörung anheimzufallen.

II. Orthomethylchinolin.

Aus 26 g *o*-Nitrotoluol, 40 g *o*-Toluidin, 100 g Glycerin und 100 g Vitriolöl erhielt ich 32 g *o*-Methylchinolin, das bei 237–247° übergang; fast die gesammte Menge destillierte constant bei 240–241°.

Bei Kaninchen musste ich wegen der hochgradigen Giftigkeit der Verbindung von den Versuchen Abstand nehmen.

Ein grosser Hund erhielt das *o*-Methylchinolin subcutan in 20procentiger Lösung in Olivenöl und zwar 2mal täglich je 1 g bis zur Gesamtmenge von 20 g.

Die Aetherauszüge der in verdünnter Schwefelsäure gelösten Rückstände der Alkoholextracte der eingedampften Urine ergaben weder beim Abdestilliren auf ca. 50 ccm eine krystallinische Abscheidung, noch wurde der letzte Rückstand, selbst nach achttägigem Stehen im luftverdünnten Exsiccator krystallinisch. Er wurde mittels Kalkmilch in der Kälte in das Kalksalz verwandelt, die von überschüssigem Kalk durch Kohlensäure befreite Lösung, welche noch schwach alkalisch reagirte, wurde, nach Entfärbung mit Thierkohle, auf 5 ccm eingeeengt und nach 2 Tagen, als sich nichts Krystallinisches abschied, mit der 20fachen Menge absoluten Alkohols verrieben; der nicht krystallinische Niederschlag bildet trocken eine leicht zerreibliche Masse, die 3.7 g wiegt. Seine Lösung in wenig Wasser wird kochend mit Alkohol und Aether versetzt. Beim langsamen Abkühlen scheidet sich das Kalksalz in Form einer dicken, amorphen Gallerte ab, deren Filtrat auf Aetherzusatz nochmals eine amorphe Abscheidung giebt. Beide Portionen wiegen trocken zusammen 2.7 g. Das leicht zerreibliche Pulver entwickelt weder beim Glühen mit Kalk, noch mit Zinkstaub Geruch nach Chinolin, es entweichen nur ammoniakalische Dämpfe. Die Aetherauszüge aus alkalischer Lösung hinterliessen nur einen minimalen, nicht krystallinischen Rückstand, die aus essigsaurer Lösung ergaben nur Harnstoff.

Nach der Erschöpfung mit Aether wurde die essigsäure Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure entbleit und mit Jodquecksilberkalium gefällt; es entstand nur ein äusserst minimaler Niederschlag in Form einer milchigen Trübung, die nach dem Absetzen eine dünne Schicht eines schmierigen Harzes bildete, das zu weiterer Verarbeitung ungeeignet und aussichtslos erschien.

Auch das *o*-Methylchinolin scheint demnach beim Hunde einer vollständigen Zerstörung anheimzufallen.

III. Paramethylchinolin.

Aus 40 g *p*-Nitrotoluol, 62 g *p*-Toluidin, 150 g Glycerin (spec. Gew. 1.240) und 150 g conc. Schwefelsäure erhielt ich 38 g reines *p*-Methylchinolin.

Ein grosser Hund bekam 20 g davon in 10 procentiger Lösung in Olivenöl subcutan in täglichen einmaligen Dosen von 1–3 g.

Der Rückstand der vereinigten alkoholischen Harnauszüge der immer frisch eingedampften Urine wurde in Wasser gelöst, der vierte Theil der Lösung nach der beim Pyridin zur Gewinnung des Methylpyridylammoniumhydroxyd benutzten Methode auf Basen verarbeitet. Das Resultat war vollkommen negativ. Die restirenden $\frac{3}{4}$ werden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren auf ca. 50 ccm schieden sich Krystalle aus, die 1 g wogen. Das Filtrat davon wird ganz verdunstet, der Rückstand wird nicht krystallinisch, auch nicht nach dem Uebergiessen mit Wasser. Er wird mit Ammoniak neutralisirt, mit Thierkohle etwas entfärbt, mit Essigsäure angesäuert, es scheidet sich nur etwas Harz aus. Das Filtrat davon wird darauf mit Aether extrahirt, der indess ebenfalls nur geringe Mengen einer harzigen Masse liefert.

Die aus dem Aether abgeschiedenen Krystalle sind in Wasser äusserst schwer löslich, sublimiren, lösen sich leicht in Ammoniak, werden daraus durch Salzsäure nicht gefällt, wohl aber durch verdünnte Essigsäure; die so ausgeschiedenen Krystalle bilden unter dem Mikroskop kleine, dicke, sternförmig gruppirte Nadeln. Sie schmelzen bei 293°. In heissem Alkohol lösen sie sich ziemlich schwer, jedoch viel leichter, als in Wasser. Aus der heiss bereiteten alkoholischen Lösung scheiden sie sich nach einigem Stehen in makroskopischen, kleinen, dicken Tafelchen aus, welche wasserfrei sind.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Gef. Procente: N 8.35 pCt.

Chinolinecarbonsäure (C₁₀H₇NO₂) verl. N 8.09 pCt.

Die Eigenschaften derselben stimmen mit der dem angewandten *p*-Methylchinolin entsprechenden *p*-Chinolinecarbonsäure überein.

Da die Säure die Eigenschaften einer Amidosäure zeigte, so versuchte ich, ob sich nicht durch Ausschütteln mit Aether aus essigsaurer Lösung noch mehr davon gewinnen liesse, dies war jedoch nicht der Fall.

Das *p*-Methylchinolin wird also, wenn auch nicht vollständig, so doch grösstentheils zerstört, nur etwa 7 pCt. entgehen dem Zerfall und werden in Form von Chinolinecarbonsäure ausgeschieden.

Synthetische Prozesse wurden nach Darreichung der Methylchinoline nicht beobachtet. Der Chinolinkeru scheint im Thierkörper nach meinen Versuchen besonders leicht zerstört werden zu können. Ob die anderen Isomeren oder Chinolinverbindungen mit andersartigen Seitenketten vielleicht ein anderes Verhalten zeigen, müsste erst durch weitere Versuche entschieden werden. Dass dieses nicht ausgeschlossen ist, darauf scheint die Ausscheidung der Kynurensäure, d. i. Oxy-

chinolincarbonensäure, im normalen Hundeharn hinzuweisen, wengleich auf deren Verhalten die im Kern befindliche Hydroxylgruppe höchst wahrscheinlich nicht ohne Einfluss sein dürfte.

Die in Vorstehendem beschriebenen Versuche beanspruchen vielleicht auch deshalb einiges Interesse, weil die meisten Alkaloide Abkömmlinge solcher Ringe sind und daher das Studium ihres Verhaltens im Organismus geeignet sein könnte, über die Schicksale der Alkaloide im Thierkörper Licht zu verbreiten.

532. O. Eberhard: Ueber das $\alpha\alpha$ -Dithienyl.

(Eingeg. am 15. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Der Versuch, $\alpha\alpha$ -Dithienyl aus α -Bromthiophen mittels Natrium in ätherischer Lösung zu erhalten, schlug völlig fehl,¹⁾ ebenso ein Versuch, bei welchem α -Jodthiophen im Rohr mit Zinkstaub oder mit Silber (durch Eisensulfat reducirt) erhitzt wurde.

Erhitzte ich aber α -Jodthiophen mit wenig mehr als der berechneten Menge Silber, welches durch alkalische Traubenzuckerlösung reducirt war, so erhielt ich nach etwa 2 stündigem Erhitzen auf 190 bis 210° ein Oel, welches ich durch Behandeln mit Aether vom Jodsilber trennte. Den nach Verdunsten des Aethers verbleibenden Rückstand erhitzte ich kurze Zeit an der Luft auf 150°, löste in conc. Schwefelsäure, goss diese in viel Wasser und destillirte mit Wasserdampf, wobei in die Vorlage ein bald erstarrendes Oel überging. Der Schmelzpunkt lag bei 33° und das Product zeigte sich in allen übrigen Eigenschaften als identisch mit dem Töhl'schen Dithienyl.

2. Oxydation des Töhl'schen Dithienyls zu α -Thiophensäure. Die Oxydation wurde durch Kochen mit verdünnter Lösung von Kaliumpermanganat ausgeführt, das Filtrat vom Mangandioxyd zur Trockne verdampft, mit Salzsäure angesäuert, mit Aether ausgezogen und dieser an der Luft verdunstet. Der Rückstand war α -Thiophensäure, Schmp. 126.5°.

¹⁾ Wie mir Herr Prof. Auwers mittheilte, hat derselbe mit α -Jodthiophen dasselbe negative Resultat gehabt.

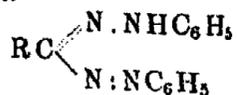
588. H. v. Pechmann und P. Runge: Oxydation der Formazylverbindungen.

(II. Mittheilung.¹⁾)

[Aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften in München.]

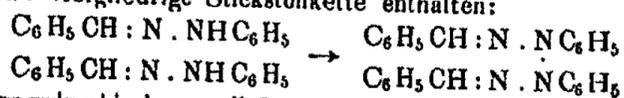
(Eingegangen am 25. October.)

Wenn die Constitution der Formazylverbindungen wirklich ihren Ausdruck in der Formel

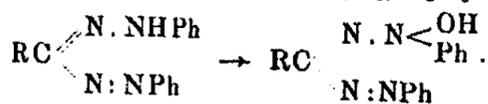


finden soll, dann sollten diese Körper — als Phenylhydrazone — auch das Verhalten der letzteren gegen Oxydationsmittel an den Tag legen und durch diese am Imidwasserstoff angreifbar sein.

Phenylhydrazone verlieren, wie v. Pechmann²⁾ am Benzalphenylhydrazon gezeigt hat, unter dem Einfluss gewisser Oxydationsmittel das Imidwasserstoffatom und gehen durch paarweise Vereinigung der entstandenen Reste in gelbe, gut krystallisirte Verbindungen³⁾ über, welche eine viergliedrige Stickstoffkette enthalten:



Formazylverbindungen liefern indessen, wie bereits vorläufig mitgetheilt, — alle in dieser Richtung untersuchten Körper zeigten das nämliche Verhalten — bei der Oxydation Producte ganz anderer Art, nämlich farblose quaternäre Ammoniumbasen, deren Bildung aber ebenfalls mit der gebräuchlichen Formazylformel in Einklang zu bringen ist. Der früher schon ausgesprochenen Vermuthung gemäss — wir haben keine Beobachtung gemacht, welche dagegen spricht — wird dabei der Imidwasserstoff zunächst zu Hydroxyl oxydirt, z. B. (Ph = C₆H₅, R = H, COOH, COOC₂H₅, C₆H₅, C₆H₅N : N):

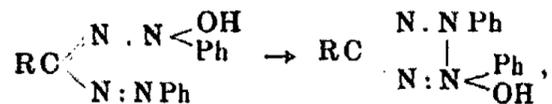


¹⁾ Vorläufige Mittheilung, diese Berichte 27, 323.

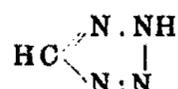
²⁾ Diese Berichte 26, 1045.

³⁾ Diese Verbindungen wurden damals Tetrazone genannt. Nun hat E. Fischer die von ihm durch Oxydation secundärer Hydrazine dargestellten Körper, z. B. (CH₃)₂N : N : N : N(CH₃)₂ schon früher als »Tetrazone« bezeichnet. Während die letzteren Abkömmlinge von NH₂ · N : N · NH₂ sind, müssen die Oxydationsproducte der Hydrazone von NH₂ · NH · NH · NH₂ abgeleitet werden. Es ist daher correct, für die Oxydationsproducte der Hydrazone einen anderen Namen zu wählen und sie etwa als »Hydrotetrazone«, das oben formulirte Derivat des Benzalphenylhydrazons demnach als Dibenzal-diphenylhydrotetrazon zu bezeichnen.

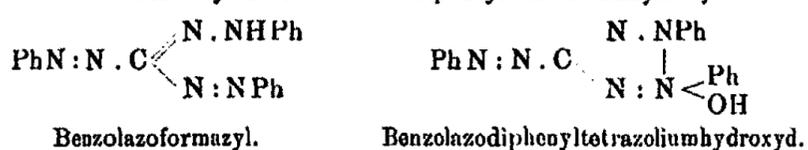
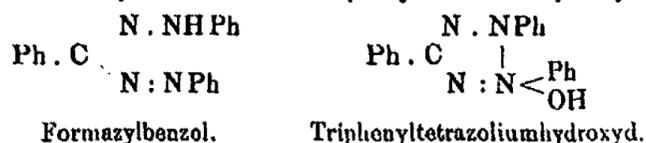
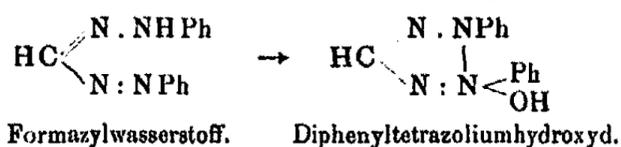
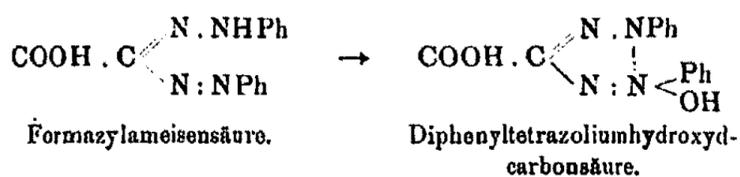
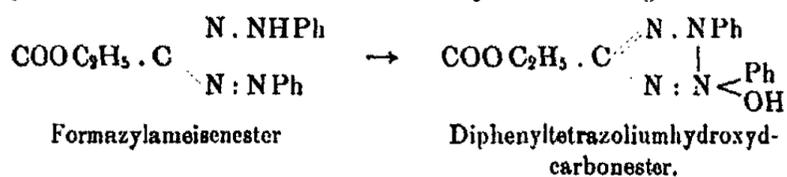
Der so entstehende Körper ist aber nur Zwischenproduct. Er wird umgelagert, indem die Hydroxylgruppe — nicht wie im Phenylhydroxylamin in das mit demselben Stickstoffatom verbundene Phenyl (Bamberger, Wohl) — sondern an das, wie man am Modell sieht, räumlich benachbarte endständige Stickstoffatom der Azogruppe wandert:



was die Bildung eines Fünfringes und gleichzeitig eines fünfwerthigen Stickstoffatoms zur Folge hat. Die neuen Körper sind als Abkömmlinge des Bladin'schen Tetrazols



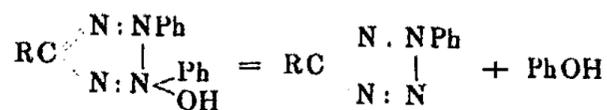
zu betrachten und sollen deshalb als »Tetrazoliumhydroxyde« bezeichnet werden. Die folgenden Glieder dieser Gruppe sind durch Oxydation der daneben stehenden Formazylderivate dargestellt worden.



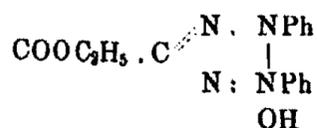
Der Verlauf der Oxydation ist von der Natur des Oxydationsmittels unabhängig. In Abwesenheit von Säuren entstehen die

freien Basen, in Gegenwart von Säuren deren Salze. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroformlösung erhält man die Chloride. Als zweckmässig erwies sich die Anwendung von gelben Quecksilberoxyd mit Alkohol als Lösungsmittel, am häufigsten wurde mit den berechneten Mengen Amylnitrit und Salzsäure ebenfalls in alkoholischer Lösung oxydiert.

Die Constitution der neuen Verbindungen und ihre Beziehungen zum Tetrazol konnten wir bisher leider nicht auf dem einfachsten Wege, nämlich durch Abbau zu Tetrazol feststellen. Weder durch Wegoxydation der Phenylgruppen noch durch Verwirklichung der Spaltungsreaction:



war dieses Ziel zu erreichen. Bei der trocknen Destillation des obengenannten Carbonesters trat aber eine Spaltung ein, welche uns nicht minder beweisend für die angenommenen Constitutionsformeln zu sein scheint: es entstanden reichliche Mengen von Azobenzol. Da bei der Destillation des Formazylameisenester nur Spuren dieses Körpers — wahrscheinlich in Folge spontaner Oxydation des Formazylderivates — gebildet werden, so wird es sehr wahrscheinlich, dass die Tetrazoloniumverbindung dabei im Sinne des Schemas



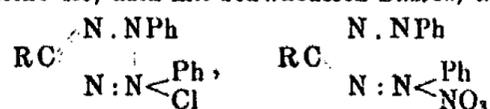
zerfällt, woraus dann weiter folgt, dass in der letzteren die in den Formazylkörpern noch getrennten mit Phenyl verbundenen Stickstoffatome schon in Verbindung getreten sein müssen. Dies zuzugeben, bleiben für die Tetrazoloniumverbindungen keine anderen als die vorgeschlagenen Formeln.

Für die angenommene Constitution und das Vorhandensein eines Ringes spricht ferner das ganze Verhalten der neuen Substanzen, zunächst ihre sonst unerklärliche Beständigkeit gegen Säuren — so findet z. B. beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure keine wesentliche Veränderung sondern höchstens partielle Sulfurirung statt —, während die Formazylderivate durch Säuren bekanntlich mit grösster Leichtigkeit gespalten werden. Auch die auf Grund der Eigenschaften nicht wegzuleugnende Thatsache, dass quaternäre Ammoniumverbindungen vorliegen, verstärkt die Beweiskraft vorstehender Beobachtungen¹⁾.

¹⁾ Die Versuche werden fortgesetzt.

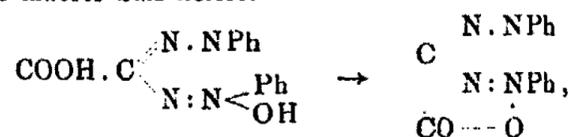
Eigenschaften. Die neuen Verbindungen sind starke Basen, welche am Besten aus ihren Chloriden durch Silberoxyd abgeschieden werden. In Wasser sind sie äusserst leicht löslich, ganz unlöslich dagegen in Aether. Die farblosen wässrigen Lösungen bräunen Curcumapapier, absorbiren Kohlensäure und verhalten sich gegen Metallsalze wie die fixen Alkalien. Leider gelang es nicht, die freien Basen aus ihren Lösungen in fester Form zu gewinnen, da beim Concentriren auch unter allen Cautelen sich nur rothe, harzige Substanzen abschieden. Beim Kochen mit Alkalien tritt dieselbe Erscheinung auf.

Durch um so grössere Beständigkeit sind dagegen die Salze ausgezeichnet, welche sie, auch mit schwächeren Säuren, nach den Typen



u. s. w. bilden. Alle Salze sind ausgezeichnet durch Krystallisationsfähigkeit. Sie sind mehr oder weniger löslich in Wasser — diese Lösungen schmecken bitter und reagiren neutral —, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Am Leichtesten werden im Allgemeinen die Chloride gelöst. Die Salze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; die farblosen Salze werden am Lichte gelb. Die Chloride geben mit Platinchlorid, Goldchlorid und anderen Metallsalzen krystallisirende Verbindungen. Jod-Jodkaliumlösung fällt dunkelgefärbte, schön krystallisirende Jodadditionsproducte.

Von den übrigen Eigenschaften ist vor Allem die im Vergleich mit der grossen Beständigkeit gegen Säuren auffallende Leichtigkeit anzuführen, mit welcher sie durch alkalische Reductionsmittel, am Elegantesten durch Schwefelammonium, unter Sprengung des Fünfringes in die entsprechenden Formazylverbindungen zurückverwandelt werden. Die alkoholischen Lösungen werden durch Kali roth gefärbt, was wohl ebenfalls auf einem Reductionsprocess beruht. Saure Reductionsmittel greifen viel langsamer an. Ferner soll, obwohl es fast selbstverständlich ist, noch erwähnt werden, dass die Salze des oben erwähnten Carbonesters leicht zu Salzen der angeführten Carbonsäure verseift und diese durch Kohlendioxydabspaltung in Salze des Diphenyltetrazoliumhydroxyds verwandelt werden können. Bemerkenswerth ist endlich, dass die Carbonsäure durch Wasserabspaltung ein unten als Betaïn der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure beschriebenes inneres Salz liefert:

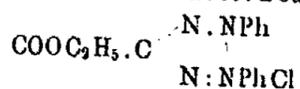


dessen Entstehung ebenfalls für die Wahrscheinlichkeit der vorgeschlagenen Constitutionsformeln spricht.

Unter den physiologischen Eigenschaften der Tetrazoliumbasen sind wir Dank dem Entgegenkommen der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld im Stande, einige Angaben zu machen. Herr Dr. med. Hildebrandt hat die Güte gehabt, uns auf Grund der von ihm im physiologischen Laboratorium der Farbenfabriken mit dem Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester ausgeführten Versuche Folgendes mitzuteilen: »Die auch bei subcutaner Injection der (neutralisirten) Lösung auftretende, brechenerrregende Wirkung liess an eine therapeutische Verwendbarkeit der Substanz denken. Es zeigte sich jedoch, dass die Substanz auch in kleinen Dosen ungünstig auf Herz und Gefässe wirkt (Sinken des Blutdruckes); der Tod tritt unter den Erscheinungen der Herzlähmung ein. Ihre Verwendung am Menschen erscheint als nicht ungefährlich.«

Experimentelles.

Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester,



100 g Formazylameisenester (1 Mol.) werden mit 500 g Alkohol und 75–80 g Amylnitrit (2 Mol.) übergossen und unter Kühlung mit kaltem Wasser portionenweise mit so viel starker alkoholischer Salzsäure versetzt, dass die Menge der letzteren ca. 1½ Mol. beträgt. Während dieser Operation, welche 2–3 Stunden dauert, entweicht Stickoxyd und der Formazylkörper verschwindet mehr und mehr. Zweckmässig lässt man über Nacht stehen und beendet, wenn am nächsten Tag noch nicht Alles in Lösung gegangen ist, die Reaction durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad. Auf Zusatz von Aether bis zur Trübung krystallisirt das Reactionsproduct in schwach gefärbten Säulen aus, welche durch ein oder zweimaliges Auflösen in heissem Alkohol und Wiederfällen mit Aether gereinigt werden. Ausbeute 80–90 g. Weisse glänzende Prismen mit 1 Mol. Alkohol, verwitern an der Luft, bei 105° werden sie alkoholfrei.

Analyse des lufttrockenen Salzes: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Procente: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 12.2.

Gef. » » 12.3, 12.2.

Analyse des bei 105° getrockneten Salzes: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$.

Procente: C 58.1, H 4.5, N 16.9, Cl 10.7,

Gef. » » 57.8, » 4.6, » 17.1, » 10.7.

Wird beim Liegen am Lichte oberflächlich gelb. Schmilzt rasch erhitzt bei 195–198° unter Zersetzung¹⁾. Sehr leicht löslich in

¹⁾ Alle in dieser Arbeit beschriebenen Salze schmelzen unter lebhafter Zersetzung und besitzen daher keinen scharfen Schmelzpunkt. Die angeführten Zahlen erhielten wir bei raschem Erhitzen der Substanzen im Schwefelsäurebad.

Wasser, unsvwierig in Alkohol, schwerer in Aceton; sonst unlöslich.

Die wässrige Lösung des Chlorides giebt folgende Fällungen. Bromkalium: nach einiger Zeit farblose Nadeln des Bromides. Jodkalium: gelbes krystallinisches Jodid. Natriumnitrat: öliges, nach einiger Zeit krystallisirendes Nitrat. Natriumnitrit: ebenso. Kaliumchromat: gelbes Chromat. Phosphorsaures Natrium: nach einiger Zeit krystallinisches Phosphat. Pikrinsäure: gelbes Pikrat.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 105—110° entsteht unter Verseifung das schwer lösliche salzsaure Salz der Diphenyltetrazoliumhydroxycarbonsäure. Bei höherer Temperatur bildet sich im Rohr Diphenyltetrazoliumchlorid. Sodalösung verwandelt den Ester in das Betain.

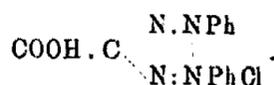
Durch Behandeln mit Silberoxyd in der Kälte erhält man eine farblose, nur schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche ausser der freien Base das Betain enthält.

Neutrale Reductionsmittel, z. B. Zinkstaub, reduciren zu Formazylameisenester (Schmp. 117.5°), alkalische Reductionsmittel, z. B. Schwefelammon, liefern Formazylameisensäure.

Azobenzol durch trockene Destillation. Bei der trockenen Destillation zerfällt das Chlorid in Azobenzol und andere nicht weiter untersuchte Producte.

10 g des bei 105° getrockneten Chlorides wurden mit 100 g Seesand gemischt und bei einem Druck von 20—30 mm destillirt. Das leicht krystallisirende rothe Destillat bestand aus Azobenzol, welches durch Schmelzpunkt (68°), sowie durch Ueberführung in Hydrazobenzol und Benzidin identificirt wurde. Ausbeute 3 g. Zu bemerken ist, dass ausser der Triphenylverbindung alle in dieser Arbeit beschriebenen Tetrazoliumderivate Azobenzol liefern.

Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure,



Bildung. 1. Durch Verseifung des vorstehenden Esters. 2. Durch Oxydation der Formazylcarbonsäure nach dem beim Ester geschilderten Verfahren mittels Amylnitrit und Salzsäure. 3. Aus ihrem unten beschriebenen Betain durch Kochen mit Salzsäure.

Darstellung. Am vortheilhaftesten aus dem Carbonester des Chlorides. Dieses wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit dem 3—4fachen Volumen concentrirter Salzsäure 15—25 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein dicker, aus farblosen Nadeln bestehender Krystallbrei entstanden ist. Zur Reinigung wird aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_4O_2Cl$.

Procente: Cl 11.7.

Gef. » » 11.6.

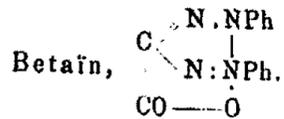
Lange farblose Nadeln. Schmp. 256—257° unter Zers. Schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Betaïn. Beim Kochen mit Alkohol tritt Spaltung in Kohlendioxyd und Diphenyltetrazoliumchlorid ein. Schwefelsäure reducirt glatt zu Formazylcarbonsäure.

Nitrat. Es wurde erhalten: 1. Aus Formazylcarbonsäure durch Oxydation mit Amylnitrit und Salpetersäure. 2. Durch Oxydation mit Amylnitrit allein. 3. Aus dem Betaïn durch Kochen mit 10 proc. Salpetersäure. Glänzende farblose Tafeln, Schmp. 207°. Verhält sich wie das Chlorid.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_4O_2 \cdot NO_3$.

Procente: N 21.3.

Gef. » » 21.5.



Kocht man die beschriebenen, schwer löslichen Salze der Säure, mit der 100fachen Menge Wasser bis zur Lösung, so krystallisirt beim Erkalten nicht mehr das ursprüngliche Salz, sondern das Betaïn aus.

Zur Darstellung geht man bequemer direct vom Esterchlorid aus, dessen gesättigte wässrige Lösung mit einer conc. Sodalösung einige Minuten erwärmt wird. Die bald beginnende Abscheidung des Lactons ist erst nach einigen Stunden beendet. Wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Ausbeute 90 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_2$.

Procente: C 63.2, H 3.8, N 21.1.

Gef. » » 62.7, 63.3, » 3.9, 4.1, » 21.3, 21.3.

Glänzende, anscheinend rhombische, meist zu Zwillingen verwachsene Krystalle. Schmp. 161°. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, etwas in heissem Wasser. Beim Lösen mit verdünnten Säuren entstehen die Salze der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure. Beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien geht es in Lösung, beim Kochen scheidet sich ein rothes Harz ab. Schwefelsäure reducirt zu Formazylameisensäure. Beim Erhitzen für sich entsteht Azobenzol.

Diphenyltetrazoliumchlorid, $\text{HC} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{NPh} \\ | \\ \searrow \text{N} : \text{NPhCl} \end{array}$

Bildung: 1. Aus Formazylwasserstoff¹⁾ durch Oxydation — am besten mit Amylnitrit und Salzsäure nach dem unten für die Oxydation des Formazylbenzols angegebenen Verfahren. 2. Aus dem salzsauren Salz der Carbonsäure beim Kochen mit Alkohol oder Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 160 bis 180°. 3. Aus dem Esterchlorid durch Spaltung mit Salzsäure im Rohr.

Darstellung. Am bequemsten aus dem Esterchlorid, welches mit 3 Th. conc. Salzsäure 3 Stunden auf 160—180° erhitzt wird. Der durch Thierkohle entfärbte Rohrinhalt wird zur Trockne eingedampft, in Alkohol aufgenommen und daraus mit Aether gefällt. Ausbeute 85 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. f. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Cl}$.

Procente: C 60.4, H 4.3, N 21.9, Cl 13.7.

Gef. » » 60.0, 60.1, » 4.5, 4.4, » 21.9, » 13.9, 13.7.

Glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln aus Alkoholäther. Wird am Licht gelb. Schmp. 268° unter Zersetzung. Löslich nur in Wasser, Alkohol, Aceton.

Die wässrige Lösung zeigt gegen Salze folgendes Verhalten: Bromkalium, Natriumcarbonat fällen nicht. Natriumnitrat, Natriumnitrit, Natriumsulfat, Kaliumchromat, Natriumphosphat rufen nach kürzerer oder längerer Zeit krystallinische Fällungen, Jodkalium ruft sofort einen gelben, Permanganat einen violetten, Pikrinsäure einen gelben Niederschlag hervor. Jod-Jodkalium fällt ein Jodadditionsproduct, welches aus Alkohol in braunen Blättchen mit violetter Reflex und dem Schmelzpunkt 167° krystallisirt. Silberoxyd liefert unter Abscheidung von Chlorsilber eine farblose, alkalisch reagirende Lösung der freien Base, welche sich gegen Metallsalze wie die fixen Alkalien verhält. Die alkoholische Lösung des Chlorides wird durch alkoholisches Kali roth

¹⁾ Zur Darstellung des Formazylwasserstoffs ist zu bemerken, dass nach folgender Modification des früheren Verfahrens die Ausbeute fast theoretisch wird. Zunächst lässt man — wie vorgeschrieben, diese Berichte 25, 3186 — auf Malonsäure die 1 Mol. entsprechende Menge Diazobenzolchlorid einwirken und filtrirt vom abgeschiedenen Formazylwasserstoff ab. Aus dem früher für werthlos gehaltenen Filtrat kann man leicht mehr jener Verbindung erhalten, wenn man dasselbe nochmals mit Diazobenzolchlorid und zwar mit der Hälfte der vorher verarbeiteten Quantität vermischt. Am nächsten Tag kann man wieder eine beträchtliche Menge Formazylwasserstoff absaugen. Das Filtrat wird dann noch ein drittes Mal mit dem Diazochlorid, diesmal nur mit dem vierten Theil der zuerst angewandten Quantität behandelt, worauf sich bis zum folgenden Tag eine weitere Portion der Formazylverbindung abgeschieden hat.

gefärbt — wahrscheinlich ein Reductionsprocess, Schwefelammon reducirt zu Formazylwasserstoff. Bei der trocknen Destillation entsteht Azobenzol.

Chlorplatinat. Aus der Lösung des Chlorides durch Platinchlorid als fleischfarbiger amorpher Niederschlag gefällt, welcher aus heissem Wasser in orangegelben Prismen krystallisirt.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{11}N_4Cl)_2PtCl_4$.
 Procente: Pt 22.8.
 Gef. » » 22.8.

Chloraurat. Goldgelber Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in Prismen, Schmp. 209° unter Zers.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_4Cl.AuCl_3$.
 Procente: Au 35.1.
 Gef. » » 35.2.

Jodid. Aus der Chloridlösung durch Jodkalium als gelber Niederschlag gefällt. Goldgelbe Nadeln aus Wasser. Schmp. 237° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_4J$.
 Procente: J 36.3.
 Gef. » » 36.1.

Nitrat. Aus der Chloridlösung durch Natriumnitrat gefällt. Entsteht auch aus dem Nitrat der Carbonsäure beim Kochen mit Alkohol. Farblose Nadeln aus Alkoholäther.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_4.NO_3$.
 Procente: N 24.2.
 Gef. » » 24.6, 24.4.

Triphenyltetrazoliumchlorid, PhC $\begin{matrix} N.NPh \\ | \\ N:NPhCl \end{matrix}$

Aus Formazylbenzol durch Oxydation mit Quecksilberoxyd nach der unten für das Bromid angegebenen Methode oder bequemer mit Amylnitrit.

10 Th. Formazylbenzol (1 Mol.) werden mit 50 Th. Alkohol und 8 Th. Amylnitrit (2 Mol.) übergossen und unter Kühlung langsam mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure (etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. Chlorwasserstoff) versetzt. Wenn nach 2—3 Stunden noch keine klare Lösung entstanden sein sollte, erwärmt man einige Minuten auf dem Wasserbad. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, in einer Schale der Alkohol verjagt, filtrirt, eventuell mit Thierkohle entfärbt und endlich zur Trockne verdampft. Der weisse Salzurückstand wird in heissem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Die so gewonnenen Krystalle enthalten 1 Mol. Alkohol, welcher bei 105° entweicht.

Analyse des entalkoholten Salzes: Ber. für $C_{19}H_{15}N_4Cl$.
 Procente: N 16.7, Cl 10.6.
 Gef. » » 16.9, » 10.5.

Farblose, glänzende Nadeln aus Alkohol-Aether. Aus kochendem Chloroform krystallisirt das Salz in atlasglänzenden, 1 Mol. Chloroform enthaltenden Nadeln. Wird am Licht gelb. Schmp. 243° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton.

Die wässrige Lösung giebt folgende Fällungen. Jodkalium: gelber Niederschlag. Natriumcarbonat: krystallinisches Carbonat. Natriumnitrat: öliges, bald krystallisirendes Nitrat. Natriumnitrit: farblose Nadeln. Kaliumsulfat: nach einiger Zeit krystallinisches Sulfat. Kaliumchromat: gelbes Chromat. Permanganat: violetter Niederschlag. Pikrinsäure: gelbes Pikrat. Jod-Jodkalium fällt ein dunkles Additionsproduct, welches aus Alkohol in fast schwarzen, das Licht röthlich durchlassenden Prismen krystallisirt. Schmp. 137.5° unter Zersetzung. Schwefelammon reducirt zu Formazylbenzol. Ein Zinkblech bedeckt sich in der neutralen oder essigsauren Lösung mit einem rothen Ueberzug von Formazylbenzol.

Eine wässrige Lösung der Base erhält man aus der Chloridlösung durch Schütteln mit Silberoxyd. Sie schmeckt bitter, wie das Chlorid, bräunt Curcumapapier und zeigt das Verhalten der übrigen Tetrazoliumbasen.

Chlorplatinat. Gelbe Blättchen, Schmp. 237° .

Analyse: Ber. für $(C_{19}H_{15}N_4Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 19.4.

Gef. » » 19.3.

Bromid. Aus Formazylbenzol durch Oxydation. 10 Th. Formazylbenzol, 100 Th. Holzgeist und 30 Th. gelbes Quecksilberoxyd werden auf dem Wasserbad erhitzt, bis nach 15—20 Minuten ersteres in Lösung gegangen ist. Dann wird filtrirt, mit Wasser verdünnt, eventuell nochmals filtrirt und mit Bromwasserstoff neutralisirt. Nachdem auf dem Wasserbad der Alkohol verjagt ist, wird mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation eingedampft. Ausbeute 95 pCt. vom Ausgangsmaterial.

Krystallisirt aus mässig concentrirter Lösung in Wasser in Prismen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, aus heiss gesättigter Lösung wahrscheinlich wasserfrei. Aus der Lösung in Alkohol fällt Aether Nadeln, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten. Schmp. 255° unter Zerfall.

Analyse des wasserhaltigen Salzes: Ber. für $C_{19}H_{15}N_4Br, 1\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 6.8.

Gef. » » 6.9.

Analyse des bei 105° getrockneten Salzes: Ber. für $C_{19}H_{15}N_4Br$.

Procente: C 60.2, H 4.0, N 14.8, Br 21.1.

Gef. » » 60.1, » 4.1, » 15.0, » 20.9.

Analyse des alkoholhaltigen Salzes: Ber. für $C_{19}H_{15}N_4Br, C_2H_6O$.

Procente: C_2H_6O 10.8, C 59.3, H 4.9, N 13.2, Br 18.8.

Gef. » » 11.2, » 59.2, » 4.9, » 13.3, 13.2, » 19.0.

Diphenyl-*p*-tolyltetrazoliumchlorid, $\text{PhC} \begin{matrix} \nearrow \text{N.NPh} \\ \searrow \text{N:NTCl} \end{matrix}$

Aus *h*-Phenyl-*a-p*-tolylformazylbenzol durch Oxydation mit Amylnitrit und Salzsäure¹⁾. Aus der alkoholischen Lösung durch Aether als langsam krystallisirendes Oel gefällt. Enthält 1 Mol. Krystallalkohol, das bei 105° entweicht. Schmp. 229°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Procente: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 11.5.

Gef. » » 11.4.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl}$.

Procente: Cl 10.2.

Gef. » » 10.1.

Benzolazodiphenyltetrazoliumchlorid, $\text{PhN:N.C} \begin{matrix} \nearrow \text{N.NPh} \\ \searrow \text{N:NPhCl} \end{matrix}$

Aus Benzolazoformazyl mit Amylnitrit und Salzsäure. Braungelbe Prismen mit schwach violettem Reflex aus Alkohol-Aether. Schmp. 249° unter Zers. Leicht löslich in Wasser. Gegen Salze verhält sich die Lösung wie andere Tetrazoliumsalze. Die Lösung der freien Base ist gelbbraun.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{Cl}$.

Procente: Cl 9.8.

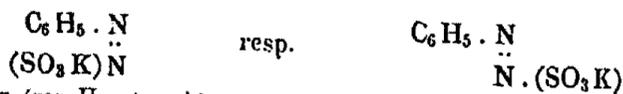
Gef. » » 9.6.

534. Eug. Bamberger: Ueber die stereomeren benzoldiazosulfonsauren Salze.

[XIV. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 29. October.)

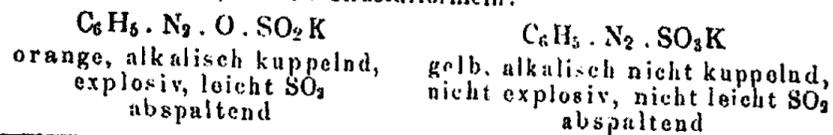
Ich wies schon neulich²⁾ darauf hin, dass das Verhalten dieser Salze, welche nach Hantzsch als



Synsalz (von Hantzsch)

Antisalz (von E. Fischer)

zu formuliren sind, in den Structurformeln:



¹⁾ Ob dabei wie bei der Acetylirung der gemischten Formazylverbindungen, diese Berichte 27, 1696, zwei Isomere entstehen, soll noch untersucht werden.

²⁾ Diese Berichte 27, 2586.

befriedigend ausgedrückt wird. Nachdem Hantzsch inzwischen auch von E. Fischer auf dieselben aufmerksam gemacht worden ist, hat er nachträglich¹⁾ begründet, warum er sie als ausgeschlossen betrachtet.

Erstens: Wären die Salze structurisomer, so bliebe es unerklärt — meint der Verfasser — warum das orange, labile eine echte Diazoverbindung, das gelbe, stabile eine Isodiazoverbindung ist. Denn die allbekanntesten Unterschiede isomerer Diazoverbindungen sind unabhängig von der Natur des X bei Körpern von der Formel $C_6H_5.N:N.X$; sie zeigen sich, ob $X = OH$, $= OMe$, $= SO_3K$. Sie sind unabhängig von der Constitution, müssen daher abhängig sein von der Configuration.

Das ist doch wohl ein Zirkelschluss. Wenn der Verfasser bereits von der Prämisse ausgeht, dass »diese Unterschiede unabhängig von der Constitution« sind, dann sind alle Versuche, ihm die Möglichkeit obiger Strukturformeln darzuthun, von vornherein aussichtslos.

Ich habe schon früher betont, dass bisher der Beweis der Zugehörigkeit des Fischer'schen diazobenzolsulfonsauren Kaliums zur Klasse der Isodiazokörper nicht erbracht ist. Ich füge nachträglich hinzu, dass auch seine Entstehungsbedingungen zum mindesten nicht zu Gunsten der Hantzsch'schen Auffassung sprechen: Alle bisher bekannten Isodiazokörper entstehen aus den normalen unter dem Einfluss alkalischer Agentien. Nach Hantzsch's Angabe verhindern aber gerade diese die Bildung von Fischer's Salz. Die Verhältnisse würden also hier gerade umgekehrt liegen wie bei allen bisher bekannten Vertretern der Isodiazoklasse.

Zweitens: »Diese Salze wären die ersten und einzigen Repräsentanten der bisher noch nirgends nachgewiesenen structurisomeren Salze, im Speziellen der bisher nirgends nachgewiesenen Salze der schwefeligen Säure $R.SO_2Me$ resp. $R.O.SO_2Me$ u. s. w.«

Ein Blick in die Lehrbücher von Beilstein, v. Richter oder Bernthsen zeigt, dass diese isomeren²⁾ (alkylschwefligsauren und alkylsulfonsauren) Salze schon sehr lange (seit 27 Jahren) bekannt sind. Ihr Formelverhältniss entspricht genau dem von mir bei den »Diazosulfonaten« für möglich erklärten:



Auch in der Aethylreihe ist das erste Salz unbeständig, das zweite beständig und auch hier scheint sich jenes in dieses umzulagern. »Scheint« — denn diese Frage ist bisher nicht hinreichend experi-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2099. Eine ganz ähnliche Formel wie die meine hat auch Claus inzwischen empfohlen: $SO_2 \left\langle \begin{array}{l} O \\ K \end{array} \right. . N_2C_6H_5$. Journ. f. prakt. Chem. 50, 289.)

²⁾ Nach Nef (Ann. d. Chem. 280, 303) sind auch cyansaures und knallsaures Natrium structurisomere Salze.

mentell untersucht. Warlitz, der Entdecker des alkylschwefligsauren Kaliums, sagt: Beim Eindampfen oxydirt sich dasselbe zu äthylschwefelsaurem oder isomerisirt sich zu äthylsulfonsaurem. Zu Gunsten der Isomerisation spricht die Thatsache, dass bei vorsichtigem Arbeiten (in der Kälte) das labile äthylschwefligsaure, in der Hitze aber das stabile äthylsulfonsaure Salz erhalten wird. Die Analogie mit den »stereomeren Diazosulfonaten« ist deutlich.

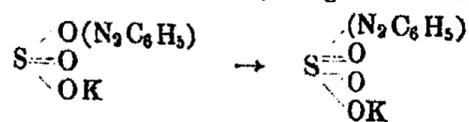
Drittens: »Die Einwirkung von K_2SO_3 — sagt Hantzsch — führt in allen analogen Fällen direct zu Sulfonsäuren und nie zu Sulfiten Somit werden aus Diazosalzen und Alkalisulfiten in alkalischer Lösung ebenfalls Sulfonsäuren und nicht Sulfiten entstehen.«

Mich wundert, dass Hantzsch einen derartigen Einwand macht, der doch selbst feststellte, dass sein oranges Salz sich sehr schnell schon bei gewöhnlicher Temperatur in das gelbe Sulfonat E. Fischer's umlagert. (Wie ausserordentlich rasch diese Isomerisation erfolgt, zeigen einige unten folgende Zahlen.) Kann er unter solchen Umständen die Isolirung eines Zwischenproducts $Alk.O.SO_2K$ überhaupt für möglich halten bei der Einwirkung von Kaliumsulfite auf Alkylhaloide, welche bei $100-130^\circ$ vorgenommen wird? Diese Unmöglichkeit geht direct hervor aus den Untersuchungen von Warlitz, welcher äthylschwefligsaures Kalium thatsächlich (aus schwefligsaurem Aethyl) dargestellt und seine »grosse Unbeständigkeit« wiederholt betont hat. Ohne Vermeidung höherer Temperatur wird dieses Salz überhaupt nicht erhalten, sondern statt seiner das isomere Aethylsulfonat.

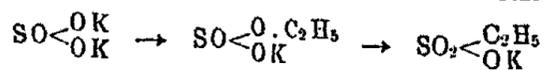
Selbst bei der Wechselwirkung zwischen Diazosalzen und Kaliumsulfite (bei 0° ausgeführt) hat sich die erste Reactionsphase (das orange Salz) bisher der Beobachtung entzogen, obwohl der Vorgang von einem Experimentator wie E. Fischer studirt worden ist. Wundert sich Hantzsch da wirklich, dass das entsprechende äthylschwefligsaure Salz durch Einwirkung von K_2SO_3 auf Jodäthyl (bei $100-130^\circ$) nicht erhalten worden ist? ¹⁾

Viertens: Die Umlagerung des orangen in das gelbe Salz müsste sich — sagt Hantzsch — unter »einer ziemlich eingreifenden und bisher noch nirgends beobachteten Atomverschiebung« vollziehen.

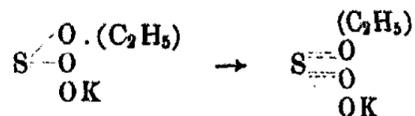
Mir scheint die von mir für möglich gehaltene Atomverschiebung



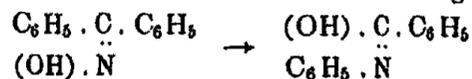
¹⁾ Nach obigen Ausführungen scheint die häufiger anzutreffende Schlussfolgerung »Kaliumsulfite giebt mit Alkylhaloid alkylsulfonsaures Salz; folglich ist es asymmetrisch« nicht bindend. Die Reaction könnte sehr wohl so verlaufen:



(die Wanderung des Radicals von O zum S) weder ziemlich »eingreifend« noch »bisher nirgends beobachtet«. Durch die erwähnten Untersuchungen von Warlitz ist die entsprechende Isomerisation in der Aethylreihe sehr wahrscheinlich gemacht:



Sind ferner die (gerade von Hantzsch so häufig geschilderten) Vorgänge, welche bei der Beckmann'schen Umlagerung stattfinden



und viele Andre (die ich nicht erst anzuführen brauche) weniger »tief eingreifend«?

Fünftens: Nach Hantzsch ist ferner »nicht erklärt durch die Structurverschiedenheit der Umstand, dass beide Salze farbig sind. Die farbig Natur sei mit der »Sulfonsäureformel«, aber nicht mit der »Sulfitformel« vereinbar; denn alle echten Diazosalze farblosere Säuren sind ebenfalls farblos.

»Die Farbe — sagt der Verfasser — ist mit der Sulfonsäureformel vereinbar, wonach die Verbindung ebenso als Azo- wie als Diazoverbindung erscheint«. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ die Formel eines Azokörpers und daher die Farbe? Hat Hantzsch vergessen, dass die wesentliche Atomgruppe der Azoverbindungen $\text{C} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}$ ist?

Ich halte die Farbe mit dem Symbol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ ebenso gut und ebenso schlecht vereinbar wie mit dem Symbol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{K}$. Ueber die hier waltenden Beziehungen zwischen Farbe und Constitution weiss man zu wenig, um die erstere als Beweismaterial verwerthen zu können.

»Die orange Farbe — heisst es weiter — ist nicht mit der Sulfitformel vereinbar, denn alle echten Diazosalze farblosere Säuren sind farblos«. Aber gilt das nicht auch z. B. für die Bleisalze und ist nicht Jodblei dennoch gelb? Sind nicht Jodblei und Jodkalium analog constituirt und dennoch optisch ganz verschieden?

Ich halte die Farbe in dieser ganzen Frage für bedeutungslos¹⁾.

Sechstens: »Von noch grösserer Beweiskraft scheint mir endlich der Umstand zu sein, dass das Verhalten des orange gefärbten Salzes nicht der eines Doppelsalzes der schwefligen Säure mit K und $(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ entspricht, wie dies gemäss der Formel . . . $\text{SO} < \begin{array}{c} \text{OK} \\ \text{ON}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ der Fall sein müsste: dieses Salz entsteht

¹⁾ Zum Beweis, wie unsicher ein Rückschluss von der Farbe auf die Constitution ist, führe ich als Beispiel Folgendes an: Diazoamidokörper sind gelb; ich versuchte schon vor Jahren — in der Vermuthung, dass reines Diazoamidobenzol farblos sei — ihm seine gelbe Farbe zu nehmen und überzeugte mich, dass dies nicht möglich ist. Es ist wirklich gelb. Diazoamido-

erstens in alkalischer Lösung und besteht zweitens auch ohne Zersetzung in Sulfit + $C_6H_5N_2OH$ in alkalischer Lösung. Alle echten Diazosalze (Sulfat, Nitrat) werden aber augenblicklich unter diesen Bedingungen in die Mineralsäure und Diazobenzol gespalten. So müsste auch das orange Salz, wenn es echtes Diazobenzolkaliumsulfat wäre, in schwefligsaures Salz und Diazobenzol zersetzt werden.«

Mit der Behauptung, ein Sulfit, $SO \begin{smallmatrix} ON_2C_6H_5 \\ OK \end{smallmatrix}$, könne nicht in alkalischer Lösung entstehen, verstößt Hantzsch doch wohl gegen einen Satz der allgemeinen Chemie; er vergisst, dass das Salz sich momentan als schwer lösliche Fällung ausscheidet und dass auch schwächere Basen stärkere displaciren können, wenn die entstehenden Verbindungen Gelegenheit zur Ausscheidung haben.

Was die weitere Behauptung, das Salz bestehe als solches in alkalischer Lösung, betrifft, so fehlt für dieselbe in seinen bisherigen Abhandlungen die thatsächliche Unterlage. Ich halte es gleichwohl für möglich und nach den unten mitgetheilten Versuchen sogar für wahrscheinlich, dass das »Syn«-Salz in alkalischer Lösung unzerlegt existirt. Das würde auch mit der Sulfitformel vereinbar sein; denn ein diazobenzolschwefligsaures Kalium könnte in Form der beiden Ionen $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_2) + (K)$ in alkalischer Lösung weiterbestehen ¹⁾.

Schlusswort: »Nach alledem können die beiden Salze meines Erachtens nicht den obigen Structurformeln entsprechen; sie müssen stereomer sein.«

Gegen dieses Muss protestire ich heute ebenso wie neulich.

Hantzsch hat sein »Syn«-Salz bisher so wenig charakterisirt, dass ich selbst einige Reagensglasversuche anzustellen für nöthig hielt, um die Berechtigung der Sulfitformel zu prüfen.

hydroisochinolin aber — obwohl ganz analog allen andern Diazoamidokörpern — ist farblos (Bamberger und Dieckmann, diese Berichte 26, 1210.)

Ferner: Führt man in die Seitenkette des Anilins die Gruppe $(N_2C_6H_5)$ ein, so ist das entstehende Diazoamidobenzol, $C_6H_5 \cdot NH(N_2C_6H_5)$, intensiv gelb, führt man dieselbe Gruppe ein zweites Mal ein, so resultirt ein erheblich schwächer gelb gefärbter Körper $C_6H_5N(N_2C_6H_5)_2$. Wollte man in diesen Fällen von der Farbe auf die Constitution schliessen, so würde man Irrthümer begehen. Dass in anderen Fällen die Farbe ein wichtiger Fingerzeig für die Auffassung der Constitution sein kann, ist allgemein bekannt.

¹⁾ Hr. Prof. Ostwald, welchen ich um seine Meinung in Bezug auf die Ionisation eines Diazobenzolkaliumsulfats befragte, theilte mir darüber gütigst Folgendes mit: »Die Ionen eines solchen sind nach allen Analogieen nicht $\overline{SO_3}$, \overline{K} und $N_2C_6H_5^+$ sondern nur $(C_6H_5N_2SO_3^-)$ und \overline{K} , d. h. es ist kein Salz mit 2 Kationen, sondern das Kaliumsalz einer complexen Säure. Welche Farbe deren Anion besitzt, ist a priori nicht zu sagen, jedenfalls braucht es nicht die Farbe des Ions $(C_6H_5N_2)$ zu sein.«

Für diese spricht schon eine vom Entdecker angegebene Tatsache: sein Salz liefert mit Silbernitrat ein Gemisch von Silbersulfid, Diazobenzolnitrat und Kaliumnitrat.

Ich konnte mich leicht überzeugen, dass das von Hantzsch für diazobenzolsulfonsaures Kalium erklärte, orange Salz die Sulfidreactionen in typischer Weise, das »stereomere« gelbe Salz E. Fischer's dieselben aber garnicht zeigt. Das erstere verhält sich folgendermaassen:

1) Es entwickelt, bei gewöhnlicher Temperatur mit Säuren übergossen, momentan Schwefeldioxyd; dies wird nicht nur durch Mineralsäuren, sondern auch durch Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Pikrinsäure etc. bewirkt. Das »Stereomere« zeigt diese Erscheinung nicht.

2) Fügt man zur wässrigen, mit Stärke versetzten Lösung des orangen Salzes Jodsolution, so sind erhebliche Mengen der letzteren nöthig, um bleibende Bläuung hervorzurufen. (Quantitative Bestimmung s. unten.) Die wässrige Lösung des »Stereomeren« wird durch den ersten Tropfen blau. Zusatz von Bicarbonat ist bei dem Versuch ohne Einfluss.

3) Die wässrige Lösung des orangen Salzes entfärbt Kaliumpermanganat momentan; die des »Stereomeren« wird durch den ersten Tropfen violett gefärbt. Der Versuch kann mit oder ohne Soda angestellt werden.

4) Schwarzes Kupferrhodanid wird durch die Lösung des orangen Salzes sofort zu weissem Rhodanür reducirt; durch das Stereomere wird es nicht verändert.

Was die Zusammensetzung des orangen Salzes betrifft, so habe ich schon in meiner letzten Kritik betont, dass ich an der Isomerie mit dem Salze E. Fischer's nicht zweifle, obwohl die von Hantzsch ausgeführten Analysen diese Isomerie nicht beweisen. Inzwischen ausgeführte Versuche haben mich überzeugt, wie berechtigt meine Zweifel an der Brauchbarkeit dieser Analysen waren. Es ist unmöglich, das Salz in einem Zustand abzuwägen, welcher irgend welche Garantie für die Einheitlichkeit seiner Zusammensetzung gewährt.

»Das frisch bereitete Salz — sagt Hantzsch — verliert nach einigen Minuten das mechanisch anhaftende Wasser, wobei es helleren Glanz annimmt. Diese Partien werden abgehoben und unzerkleinert sehr rasch — wegen der nunmehr rapid beginnenden Verwitterung — gewogen.«

Ich habe es niemals in solchem Zustand gewogen, weil ich mir sagte, dass ein frisch abgesaugter Krystallbrei — auf Thon gestrichen — nicht »nach einigen Minuten« analysetrocken ist. Das zeigte auch der Augenschein. Einzelne Partikeln — besonders am Rand — waren

etwas »heller glänzend«; aber dieselben konnten erstens nicht vollständig vom Uebrigen getrennt werden und boten zweitens keine Garantie für absolute Trockenheit.

»Zur Krystallwasserbestimmung — schreibt Hantzsch weiter vor — wird die nicht zerriebene Substanz über Phosphorpentoxyd stehen gelassen und so lange beobachtet, bis das Salz eben eine schwache, aber deutlich wahrnehmbare Verfärbung von Gelb in Bräunlich zeigt. Dieser Umschlag tritt innerhalb weniger Minuten ein etc.«

Kann man überzeugt sein, dass eine »nicht zerriebene« und nur »einige Minuten« auf Thon gestrichene Substanz nicht noch Feuchtigkeit einschliesst? Ich habe mich auch bemüht, dieselbe in dem Moment des »Bräunlichwerdens« zu überraschen, um sie dann sofort zu wägen — allein es war unmöglich, einen irgendwie definirbaren Moment festzustellen; überdies roch die Krystallmasse — sobald sie ein Mal »bräunlich« war — auch bereits nach Schwefeldioxyd; öfters war auch Schwefelwasserstoff durch den Geruch und durch Bleipapier nachweisbar.

Auf Grund fünfmaliger Wiederholung meiner Bemühungen muss ich erklären, dass eine brauchbare Analyse des orangen Salzes¹⁾ nach den Angaben von Hantzsch unausführbar ist.

Die Umlagerung des orangen in das gelbe Salz geht ausserordentlich rasch vor sich, so dass das erstere wahrscheinlich auch sofort nach dem Absaugen bereits Beimengungen des zweiten enthält. Dafür scheinen mir folgende Versuche zu sprechen:

0.2862 g des Hantzsch'schen Salzes wurden unmittelbar nach der Wägung in 12 ccm einer mit dem gleichen Volum Wasser, Bicarbonatlösung und Stärke versetzten Jodlösung eingetragen, schnell verrieben und sofort die Menge des zum Zurücktitriren nöthigen Thio-sulfats bestimmt. Die 12 ccm entsprachen 11.8258 einer $\frac{1}{10}$ normalen Jodlösung.

¹⁾ Die Darstellung desselben wurde stets in folgender Weise ausgeführt: 2 g Anilin wurden mit 6 ccm Salzsäure (36 pCt.) und wenigen Eisstückchen versetzt und mit 1.7 g Natriumnitrit, gelöst in 6 — 10 ccm H₂O, diazotirt. Die Diazolösung wurde unter Eiskühlung eingetropft in eine Lösung, welche 60 ccm H₂O, 6 g K₂CO₃ und 5 g K₂SO₃ enthielt. Diese Concentrationsverhältnisse sind so gewählt, dass auch bei 0° keine Ausscheidung vom Sulfite etc. erfolgt. Das Hantzsch'sche Salz fällt sofort als steifer Krystallbrei aus. Es wurde scharf abgesaugt und 6 — 7 Mal mit Eiswasser gewaschen. (Anfangs war — wie Hantzsch es vorschreibt — Diazobenzolnitrat verwendet worden.) Ob das so dargestellte »Syn«-Salz nicht bereits mehr von dem Isomeren enthält, als das Präparat von Hantzsch, kann ich nicht bestimmt sagen, da letzterer keine Zahlenangaben bezüglich der Potasche und des Sulfits gemacht hat. Er schreibt nur vor, die Lösung soll zum Schluss noch »stark alkalisch« sein. Das war bei meinen Versuchen stets der Fall.

Durch Umrechnung ergibt sich, dass thatsächlich 11.248 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung verbraucht wurden, während sich 23.7 ccm berechnen, wenn man die Hantzsch'sche Formel $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K + H_2O$ zu Grunde legt.

Ähnliche Resultate lieferten Versuche¹⁾ zur Bestimmung der von dem Salz zur Farbstoffbildung beschlagnahmten β -Naphtholmenge. 0.6428 g des orangen Salzes werden in 100 ccm einer Naphthollösung geschüttet, welche 1.2 g β -Naphthol und 1 g Kaliumhydroxyd enthielt. Durch Nachspülen des Salzes wurde die Lösung auf etwa 150 ccm verdünnt. Die Substanz wurde möglichst sorgfältig mit der Naphthollösung verrieben. Nach dreiviertelstündigem Stehen wurde der Farbstoff abgesaugt, ausgewaschen, bei 70—80° bis zur Constanz getrocknet und gewogen. Gefunden 0.1980 g; Berechnet 0.65 g. Die Abweichungen von der Theorie sind hier noch erheblicher als bei dem Jodversuch, wohl deswegen, weil der Kupplungsvorgang einige Zeit beansprucht, während welcher das noch nicht zur Farbbildung verwendete Salz sich isomerisirt. Die gefundenen Zahlen betragen also sowohl bei dem Jod- als bei dem Naphtholversuch erheblich weniger als die berechneten. Sie sinken rapid herab, wenn man das orange Salz nur kurze Zeit in Berührung mit Wasser lässt. Ursache dieser Erscheinung ist offenbar die schon von Hantzsch betonte, äusserst schnell verlaufende Isomerisation. Hier einige Zahlenbelege:

100 ccm einer Lösung des orangen Salzes, enthaltend 0.2167 g, welche 7 Minuten bei 0—5° gestanden hatten, verbrauchten 0.4562 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung, während sich unter obiger Voransetzung 18 ccm berechnen.

Ein zweiter Versuch, genau ebenso — nur bei Gegenwart von Natriumbicarbonat — ausgeführt, ergab fast die gleiche Zahl: 0.4273 ccm.

Als man die nämliche Lösung 20 Minuten stehen liess, war die Menge der verbrauchten Jodlösung auf 0.15 ccm zurückgegangen.

Was die Abwägung des Salzes betrifft, so hob ich bereits hervor, dass es mir nicht möglich war, dieselbe in einem den Anforderungen einer genauen Analyse entsprechenden Augenblick vorzunehmen. Das war aber für den vorliegenden Zweck insofern unnöthig, als es sich nur darum handelte, ein ungefähres Bild von der Schnelligkeit des Isomerisationsvorgangs zu erhalten. Ich verfuhr stets in der Weise,

¹⁾ Ich habe anfangs versucht, die Naphtholmenge titrimetisch zu bestimmen, bin aber davon zurückgekommen, weil (beim Zurücktitriren) der Moment beginnender Farbstoffbildung sehr schwer sicher zu bestimmen war und die einzelnen Versuche in Folge dessen unter einander nicht hinreichend übereinstimmende Werthe lieferten. Ich möchte damit kein ungünstiges Urtheil über die Methode aussprechen, denn die Ursache des Misserfolgs kann sehr wohl an mangelnder Übung liegen.

dass das frisch abgesaugte und 6—8 Mal mit Eiswasser gründlich ausgewaschene Salz sofort auf Thon gestrichen, und unmittelbar darauf unter häufigem Umschauen zwischen wiederholt erneuerten Lagen Filtrirpapier abgepresst wurde, bis letzteres keine sichtbare Feuchtigkeit mehr aufnahm. Dann wurde sofort gewogen. Das Salz war wohl in diesem Zustand annähernd trocken, denn es verpuffte fast regelmässig im Wägegläschen während des Abwägens, so dass später zur Vermeidung dieses Uebelstandes der Boden des Gefässes mit einigen Tropfen Wasser bedeckt werden musste.

Die Schnelligkeit der Isomerisation ist offenbar in hohem Grade von der Wassermenge abhängig: eine frisch bereitete, concentrirte Lösung wurde in drei Theile getheilt; der eine blieb wie er war, der zweite wurde mit dem gleichen und der dritte mit dem dreifachen Volum Wasser versetzt. Die Kupplungsfähigkeit war nahezu verschwunden bei 1) nach 25 Minuten bei 2) nach 15 Minuten bei 3) nach 10 Minuten. Selbstredend wurde jedesmal nach dem Zusatz der alkalischen β -Naphthollösung soviel Wasser aufgefüllt, dass die Volumina annähernd gleich waren. Der Versuch — so ungenau er ist — zeigt gleichwohl deutlich den Einfluss der Verdünnung. —

Dass die Sulfitreactionen dem orangen Salz eigen sind, dem gelben aber nicht, scheint mir ein wichtiges Argument gegen die Annahme der Stereoisomerie und ein ebensolches für die Sulfitformel des Hantzschschen Salzes zu sein. Für die letztere einen strengen Beweis erbracht zu haben, glaube ich indess nicht. Man könnte immer noch die Annahme machen, dass das Salz — wie sein Entdecker behauptet — ein Sulfonat ist und auch in wässriger Lösung als solches besteht, aber durch die Sulfitreagentien (Jod, Permanganat, Kupferrhodanid ...) sofort in Diazobenzol und schweflige Säure zerlegt wird. Die Vermuthung, dass es bereits in wässriger Lösung als Gemenge dieser beiden Componenten enthalten sei, ist deshalb zurückzuweisen, weil diese Lösung durch Säuren momentan entfärbt wird¹⁾; dieselben zerlegen das Salz vermuthlich sofort in Schwefeldioxyd und Diazobenzol. Wäre es bereits vorher ein Gemenge, so würde die entfärbende Wirkung der Säuren unerklärt bleiben. Auch die Thatsache, dass das orange Salz — gleichviel ob Potasche zugegen ist oder nicht — kein Chlorsilber zu lösen vermag²⁾, während diese Fähigkeit anorganischen Sulfiten zu-

¹⁾ Nicht vollständig, weil stets etwas gelbes (Fischer'sches) Salz dabei ist. Aus dem oben angegebenen Grunde bewahren auch saure Lösungen des orangen Salzes die Kupplungsfähigkeit viel länger als neutrale, weil eben die Isomerisirung unmöglich gemacht ist.

²⁾ Eine Mischung von Diazobenzolchlorid und Kaliumsulfid, in überschüssige Potasche gegossen, löst natürlich kein Chlorsilber, denn unter diesen Bedingungen entsteht eben eins der beiden Salze. Schüttelt man das

kommt, auch sie spricht gegen die Annahme, dass die wässrige Lösung Kaliumsulfid (resp. Hydrosulfid) enthalte. (Uebrigens erklärt ja Hantzsch selbst, dass sein Salz als solches in alkalischer Lösung bestehe).

Mit der Formel $\text{SO} \begin{matrix} \text{ON}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OK} \end{matrix}$ ist diese Erscheinung sehr wohl vereinbar, denn wenn die chloresilberlösende Eigenschaft der schwefligsauren Salze den (SO_3) -Ionen zukommt und wenn das orange Salz in $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3) + (\text{K})$ elektrolytisch dissociirt ist, so wird es auch kein complexes (lösliches) Silbersalz zu bilden vermögen; dass gerade die schweflige Säure mit Diazobenzol ein complexes Salz erzeugt, erscheint bei ihrer bekannten Neigung zur Bildung derartiger Salze nicht gerade merkwürdig.

Ich wiederhole noch einmal, was ich bereits am Schluss meiner letzten Kritik betonte: Die Möglichkeit der Stereoimerie der »benzoldiazosulfonsauren« Salze (und ebenso der Diazo- und Isodiazohydrate) ist unbestreitbar; ich halte diese Stereoimerie aber nicht gerade für wahrscheinlich und noch viel weniger für bewiesen.

Dass Stereoimerie bei Diazoverbindungen — gerade wie bei Oximen — überhaupt auftritt, ist durchaus nicht unwahrscheinlich. Nur glaube ich, dass die Stereoimere ganz andere Beziehungen ihrer Eigenschaften aufweisen werden, als die von Hantzsch als räumlich isomere erklärten Diazosulfonate — und Hydrate.

Bei obigen Versuchen erfreute ich mich der vortrefflichen Mitwirkung der HHrn. Dr. Meimberg und Böcking.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

535. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber die Aethylenester der Glycol- und Oxalsäure und die Anhydride α -halogenisirter Fettsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 25. October.)

Vor Kurzem¹⁾ erschien eine Abhandlung von D. Vorländer: »Ueber Aethylenester zweibasischer Säuren und Phenole«, in welcher angegeben ist, dass es dem Verfasser nicht gelungen ist, die Aethylenester der Malonsäure und Oxalsäure, welche bis jetzt nicht bekannt sind, aus den Silbersalzen darzustellen. Gleichzeitig hält D. Vor-

Hantzsch'sche Salz mit Kalilauge und Chloresilber, so werden von letzterem sehr geringe, aber immerhin deutlich nachweisbare Mengen gelöst. Streng genommen ist das orange Salz, wenn es die von mir empfohlene Formel besitzt, nicht als »Sulfid« zu bezeichnen; es ist ein (complexes) »Diazobenzolsulfid«.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 167.

länder es für wahrscheinlich, dass sich der Oxalsäureäthylenester aus dem Oxalylchlorid Fauconnier's¹⁾ werde gewinnen lassen. Da diesbezügliche, im hiesigen Laboratorium schon vor längerer Zeit angestellte Versuche nicht den gewünschten Erfolg hatten, wir aber unterdessen den Oxalsäureäthylenester auf einem anderen Wege erhalten haben, sehen wir uns veranlasst, über diese und einige damit zusammenhängende Versuche schon jetzt zu berichten, obgleich die Arbeit noch nicht völlig abgeschlossen ist.

Am Schlusse der Mittheilungen über die Studien in der Piperazingruppe hat der Eine²⁾ von uns die Absicht ausgesprochen, die in der genannten Gruppe studirten Reactionen auf die analog gebauten Sauerstoff-Kohlenstoffringe auszudehnen. In der Piperazingruppe war unter anderem folgende Reihe vervollständigt worden, mit welcher die beigeschriebenen sauerstoffhaltigen Ringe correspondiren:

$X = C_6H_5$	
$X \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot X$	$O \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle O$
Diphenylpiperazin, Schmp. 163°.	Diäthylenoxyd, Schmp. + 3°, Sdp. 102°.
$X \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO - CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot X$	$O \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO - CH_2 \end{smallmatrix} \rangle O$
Diphenylmonoacipiperazin, Schmp. 148°.	Glycolsäureäthylenester, Schmp. 31°, Sdp. 214° bei 750 mm, Sdp. 121° bei 25 mm.
$X \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \quad CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot X$	$O \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \quad CO \end{smallmatrix} \rangle O$
Diphenyl- $\alpha \beta$ -diacipiperazin, Schmp. 258°.	Oxalsäureäthylenester, Schmp. 143°, Sdp. 197° bei 9 mm.
$X \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot X$	$O \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle O$
Diphenyl- $\alpha \gamma$ -diacipiperazin, Schmp. 263°.	Glycolid, Schmp. 87°, Sdp. 169° bei 12 mm.
$X \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot X$	$O \langle \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle O$
Diphenyl- $\alpha \delta$ -diacipiperazin, Schmp. 152°.	Diglycolsäureanhydrid ³⁾ , Schmp. 97°, Sdp. 120° bei 12 mm.
$X \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CO \cdot CO \\ CO \cdot CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot X$	$O \langle \begin{smallmatrix} CO \cdot CO \\ CO \cdot CO \end{smallmatrix} \rangle O$
Diphenyltetracipiperazin, Schmp. oberhalb 300°.	Oxalsäureanhydrid fehlt.

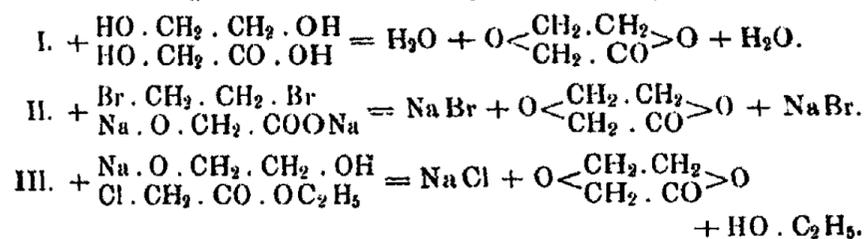
‡ Die Darstellung der in obiger Tabelle neu aufgeführten Aethylenester der Glycolsäure und Oxalsäure soll im Folgenden kurz

¹⁾ Compt. rend. 114, 122.

²⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 25, 2954.

³⁾ R. Anschütz, Ann. d. Chem. 259, 137.

beschrieben worden. Zur Darstellung der ersteren Verbindung wurden die drei den folgenden Reactionen entsprechenden Wege eingeschlagen:



1. 52 g bei 100° entwässerter Glycolsäure wurden mit 64 g Glycol 2 Stunden lang erhitzt und dabei die Temperatur langsam auf 223° (Thermometer im Reaktionsgemisch) gesteigert. Dabei schwankte die Temperatur der Dämpfe zwischen 105 und 115°. Das Destillat, hauptsächlich aus Wasser bestehend, betrug 11.7 g, während für 2 Mol. Wasser 12.3 g sich berechnen. Bei der darauffolgenden Rectification des Rückstandes betrug der Verlust an Gasen 4.2 g, der nicht destillirbare Rückstand 24 g, während 73.8 g zwischen 190 bis 280° übergingen. Aus der folgenden Zusammenstellung geht hervor, dass sich die Reaction nicht im Sinne der Gleichung vollzogen hatte. Es destillirten bei 760 mm nach dreimaliger Rectification:

1) 190—195°	7.0 g	8) 225—230°	1.5 g
2) 195—200°	11.5 »	9) 230—235°	0.7 »
3) 200—205°	8.7 »	10) 235—240°	1.2 »
4) 205—210°	4.5 »	11) 240—250°	7.5 »
5) 210—215°	4.0 »	12) 250—260°	7.0 »
6) 215—220°	2.5 »	13) 260—270°	5.3 »
7) 220—225°	1.5 »	14) 270—280°	10.9 »

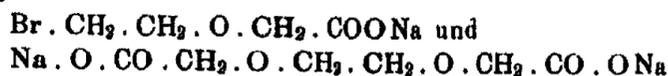
Von den fettgedruckten Fractionen wurden Analysen gemacht, welche Werthe ergaben, die den für die Formel des Aethylenglycols berechneten sehr nahe kommen.

Analysen: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ Aethylenglycol	C 38.71, H 9.70.
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ Glycolid	» 41.16, » 3.46.
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ Glycolsäureäthylester	» 47.06, » 5.89.
2) 195—200°	Gef. » 37.64, » 9.74.
5) 210—215°	» » 37.84, » 9.29.
11) 240—250°	» » 38.91, » 7.99.

Da sich mithin der Ringschluss auf diesem Wege nicht hatte erreichen lassen, wurden zur Ausführung der in obiger Gleichung II veranschaulichten Reaction 23 g Natrium in 250 g abs. Alkohol gelöst, mit 38 g Glycolsäure versetzt, der Alkohol im Vacuum bei 150° abdestillirt und die hinterbliebene farblose Salzmasse in 300 g Tolnol suspendirt und mit 94 g Aethylenbromid anderthalb Tage gekocht.

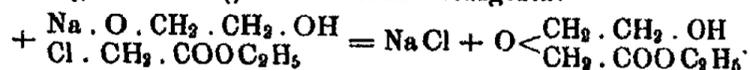
Das Gewicht der Salzmasse betrug 105 g (ber. 103 g). Beim Rectificiren des Filtrates unter Luftdruck ging alles bei 126° über.

Das Destillat enthält, wie die sorgfältige weitere Destillation ergab, nur Toluol neben etwas Alkohol und unzersettem Aethylenbromid. Auch hier war mithin der Ringschluss nicht eingetreten. Das ausgeschiedene Salz, welches neben Bromnatrium vermuthlich die Verbindungen



enthielt, wurde im Metallbad der Destillation im Vacuum unterworfen. Obgleich hierbei schliesslich die Temperatur auf 400° gesteigert wurde, konnte keine nennenswerthe Menge Destillat erhalten werden.

Nun wurde der in obiger Gleichung III versinnbildlichte Weg eingeschlagen, welcher nach manchen Schwierigkeiten zu dem gewünschten Körper führte. Der in der Gleichung III enthaltenen Umsetzung konnte folgender Process vorangehen:



Aus dem hier formulirten Ester konnte dann unter Abspaltung von Alkohol der Ring sich schliessen. Da es nun darauf ankam, zu erfahren, ob der Ringschluss sich von selbst vollziehen würde, oder ob durch Einwirkung von chemischen Agentien erst die Abspaltung von Alkohol sich erzwingen liesse, wurden folgende Versuche angestellt:

A. 23 g Natrium in 240 g abs. Alkohol gelöst, mit 62 g Aethylen-glycol versetzt und der Alkohol im Vacuum bei 150° oder im Wasserstoffstrom bis zu constantem Gewicht der Reaktionsmasse verjagt¹⁾. Das als farblose Krystallmasse hinterbliebene Mononatriumglycol wurde mit 122 g Chloressigester versetzt. Nach kurzer Zeit fand eine lebhaftere Reaction statt. Nach kurzem Erwärmen der Masse trat neutrale Reaction (Phenolphthaleïn) ein. Das Chlornatrium wurde abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen und das Filtrat nach dem Abdestilliren des Alkohols an der Luft rectificirt. Bei einem Barometerstand von 755 mm destillirten (III. Destillation) zwischen:

1) 100—150° 13.0 g	11) 215—220° 1.3 g
2) 150—160° 3.5 „	12) 220—225° 3.5 „
3) 160—170° 6.0 „	13) 225—230° 1.3 „
4) 170—180° 2.5 „	14) 230—235° 1.5 „
5) 180—190° 4.5 „	15) 235—240° 1.5 „
6) 190—195° 2.3 „	16) 240—250° 1.2 „
7) 195—200° 7.0 „	17) 250—260° 1.8 „
8) 200—205° 4.0 „	18) 260—270° 1.3 „
9) 205—210° 3.3 „	19) 270—280° 1.5 „
10) 210—215° 4.0 „	

¹⁾ vergl. Forcrand, Ann. chim. [6] 20, 446.

Analysen: Ber. für $C_2H_4O_2$ Aethylenglycol	C 38.71, H 9.70.
» » $C_4H_8O_3$ Glycolsäureäthylenester	» 47.06, » 5.89.
Gef. Fraction 7	» 41.35, » 8.36.
» » 10	» 43.45, » 7.52.
» » 12	» 45.12, » 7.18.
» » 12	» 45.48, » 7.24.

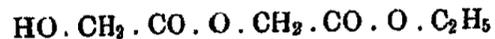
B. Die Reaction wurde wie zuvor zu Ende geführt, jedoch das Filtrat vom Chlornatrium nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Phosphorperoxyd versetzt und der Destillation im Vacuum unterworfen. Die den hierbei beobachteten Siedepunkten 155° bei 58 mm und 132° bei 28 mm entsprechenden Fractionen wurden analysirt.

Analyse: Gef. Procente: C 44.81, 45.03, H 6.64, 6.55 (Sdp. 155°).
 » » » 44.64, 44.51, » 7.15, 7.14 (» 132°).

Diese Fractionen erstarrten in der Kälte theilweise, blieben aber lange Zeit in einer vaserartigen Consistenz. Beim Versuch, einen Theil unter erneutem Zusatz von Phosphorperoxyd zu rectificiren, zeigte es sich, dass letzterer Körper wiederum einwirkte, dass aber niedriger siedende Producte von weitem Siedepunktsintervall sich gebildet hatten. Durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Benzol gelang es, die vaserartige Masse in ein festes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver zu verwandeln, welches bei 64° schmolz und vacuumtrocken folgende Analysenzahlen gab:

Gef. Procente: C 44.78, 45.14, H 6.33, 6.24.

Diese Werthe kommen am nächsten der Formel $C_6H_{10}O_5$ (C 44.44, H 6.17). Ein Ester, der dieser Zusammensetzung entspricht, ist von Heintz¹⁾ als zwischen 240 und 250° siedendes Oel dargestellt worden und soll nach ihm der Constitution



entsprechen. Die wenigen Angaben, welche Heintz über diesen Körper macht, und die geringe Menge, in welcher wir die Substanz vom Schmp. 64° erhalten haben, gestatten uns nicht, Näheres über das Verhältniss der beiden Präparate anzugeben. Nach unseren Beobachtungen liegt ein Ester vor, der sich nicht scharf titriren lässt, indem beim Zusammenbringen mit Alkali und Phenolphthaleïn das letztere immer erst nach einiger Zeit entfärbt wird, was auf eine allmähliche Verseifung deutet. Die Verbindung ist in kaltem Wasser wenig löslich, die Lösung röthet blaues Lakmuspapier nicht und treibt aus Sodalösung keine Kohlensäure aus. Beim Erwärmen aber löst sich alles auf, wobei die Lösung saure Eigenschaften annimmt. In Alkohol, Eisessig, Chloroform ist die Substanz löslich, in Benzol, Aceton, Aether und Ligroïn schwer löslich. Aus gesättigter, heisser,

¹⁾ Ann. d. Chem. 147, 203.

alkoholischer Lösung scheidet sie sich in weissen Körnern aus. Die alkoholische Lösung, mit Wasser versetzt, zeigt keine sauren Eigenschaften.

Eine nach wiederholter Rectification im Vacuum zwischen 120 und 121° (b = 15 mm) übergegangene Fraction lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

Gef. Procente: C 45.24, H 6.74.

Diese Fraction erstarrte in der Kälte zu langen, farblosen Prismen, die grösstentheils bei 18° sich wieder verflüssigten, während eine kleine Menge Krystalle bei dieser Temperatur ungeschmolzen blieb. Die abgegossene ölige, farblose Masse zeigte keine wesentlich verschiedene Zusammensetzung.

Analyse: Gef. Procente: C 45.27, H 6.63.

Um die Beimengung zu entfernen, wurden neu dargestellte Mengen des Körpers einer sorgfältigen Fractionirung unterworfen und dabei auch die höher siedenden Antheile auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Analysen: Fraction 220—230° (b = 733 mm): C 45.31, H 7.02.

» 245—250° (b = 733 » » 45.18, » 7.11.

Aus dem bisher Mitgetheilten ging hervor, dass offenbar der gesuchte Körper — Glycolsäureäthylenester (ber. C 47.06, H 5.89) sich gebildet hatte, dass ihm aber zwei, eine niedriger und eine höher siedende, Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung beigemischt waren, die weder auf dem Wege der Destillation, noch durch Ausfrierenlassen entfernt werden konnten. Da ferner die Siedepunktverhältnisse und die Analysenzahlen darauf hindeuteten, dass Aethylglycol die eine der Verunreinigungen, der bei 64° schmelzende, oben beschriebene Körper die andere sei, so empfahl es sich, die Hauptfraction (Siedepunkt 215—220° bei 773 mm) mittels Benzol zu reinigen. Das Oel löste sich grösstentheils in wasserfreiem Benzol, wobei eine geringe Menge einer farblosen dicken Masse sich abschied, die sich allmählich zu Boden setzte. Die durch Filtriren geklärte Benzollösung wurde wiederum nach dem Abdestilliren des Benzols rectificirt und zeigte die Hauptmasse den Siedepunkt 212° bei 754 mm.

Analyse: Procente: C 46.09, 46.30, H 6.12, 6.10.

Die Analysenzahlen kamen mithin den für die Formel des Glycolsäureäthylenesters berechneten bedeutend näher, und damit war die Methode vorgezeichnet, durch welche es schliesslich gelingen musste, den gesuchten Körper rein zu gewinnen.

C. Die Umsetzung des nach Forcrand (s. o.) bereiteten Mononatriumglycols mit Chloressigester wurde in Benzolsuspension (100 g) durchgeführt. Bei der Verwendung von 23 g Natrium, 62 g Glycol, 122 g Chloressigester trat nach dreistündigem Kochen neutrale Re-

action ein. Ein Theil des Chloressigesters war nicht in Reaction getreten. Das Natriumalkoholat hatte also offenbar zum Theil verseifend gewirkt. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Oelmasse wurde bis 180° an der Luft destillirt (—100°: 77 g; —180°: 31 g). Der Rest (66 g) wurde ohne Anwendung von Phosphorpentoxyd direct im Vacuum rectificirt: b = 25 mm.

125—130°	20.5 g	135—140°	2.0 g
130—135°	4.5 „	140—150°	2.5 „

Es hinterblieb viel Theer. Die ersten drei Fractionen wurden mit Benzol gemischt, wobei ca. 5 g eines in Wasser grösstentheils löslichen Oels sich abschieden. Die durch Filtriren geklärte Benzollösung wurde nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels an der Luft rectificirt und lieferte: b = 750 mm.

1) 200—205°	0.5 g	4) 215—220°	3.5 g
2) 205—210°	1.5 „	5) 220—225°	1.5 „
3) 210—215°	6.8 „	6) 225—230°	4.5 „

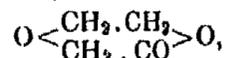
Die 3. Fraction erstarrte in der Kälte fast vollständig zu dünnen, bis 6 cm langen Nadeln. Dieselben wurden aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin (Sdp. 60°) in der Kälte umkrystallisirt und die so erhaltenen kleinen, schneeweissen Prismen auf der Thonplatte im Vacuumexsiccator getrocknet.

Analys: Ber. für C₄H₆O₃.

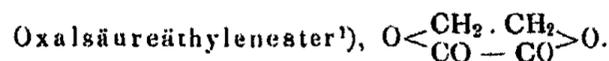
Procente: C 47.06, H 5.89.

Gef. „ „ 46.73, 46.59, „ 5.92, 5.97.

Hier lag mithin der Glycolsäureäthylenester,



vor, welchem nach seinem niedrigen Siedepunkte 214° bei 750 mm die einfache Moleculargrösse zukommen dürfte. Der Körper schmilzt bei 31°, stellt durchsichtige, farblose Säulen dar, welche aus Benzol in feinen, ungewöhnlich langen und dünnen Nadeln sich ausscheiden. An der Luft scheint der Körper Wasser nur langsam aufzunehmen. In kaltem Wasser ist er löslich und ertheilt demselben schwach saure Reaction. Derselbe ist ferner leicht löslich in Benzol, Aceton, Alkohol, Eisessig und Aether, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

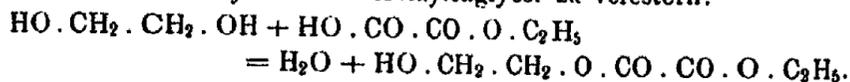


Ausser den von D. Vorländer in seiner Eingangs erwähnten Abhandlung citirten erfolglosen Versuchen von Karetnikow²⁾, aus Silberoxalat und Aethylenbromid den Oxalsäureäthylenester darzu-

¹⁾ Nach Versuchen des Hrn. stud. B. Wolkowitsch.

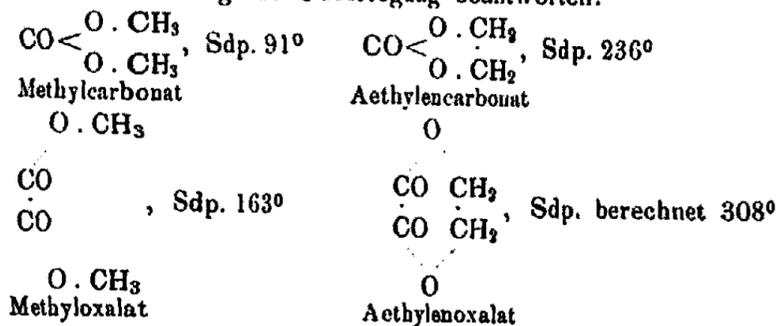
²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 9, 117.

stellen, liegt in der Literatur noch eine Angabe von Wurtz¹⁾ vor, nach welcher durch Erhitzen von Aethylenbromid mit Silberoxalat auf 100 eine in Wasser unlösliche, eigenthümlich süß schmeckende, bei hoher Temperatur aber anscheinend unter Zersetzung siedende Flüssigkeit erhalten wird, die bei Behandlung mit Ammoniak sofort Oxamid ausscheidet und in welcher Wurtz das oxalsaure Glycol vermuthet. Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die Abspaltung von Kohlensäure aus dem Silberoxalat bei Anwesenheit von Aethylenbromid auch schon bei der Temperatur des siedenden Wassers eine beträchtliche ist, versuchten wir auf einem von stereochemischen Ueberlegungen abgeleiteten Weg den oft gesuchten Körper darzustellen. Das oben formulirte System stellt einen sechsgliedrigen Ring dar. Im Allgemeinen sind sowohl bei Ringschlüssen zwischen Kohlenstoffatomen unter sich, als zwischen solchen und Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen die Winkelverhältnisse am günstigsten bei der Zahl von fünf und sechs Gliedern. Wenn es daher gelang, eine entsprechende offene Kette darzustellen, so war zu erwarten, dass der Ringschluss leichter eintreten würde, als der Zerfall der Oxalsäure in Kohlensäure bzw. Kohlenoxyd. Wir gingen daher darauf aus, die Oxalsäure bzw. ihren sauren Aethylester mit Aethylenglycol zu verestern:



Diese Verbindung stellt jedoch im Sinne der von dem Einen von uns vertretenen »dynamischen Hypothese« ein unbegünstigtes Gebilde dar. Hiervon kann man sich am Modell (Kekulé-v. Baeyer) überzeugen; es treten, falls man die Gruppen Rotationen um die Kohlenstoffvalenzen ausführen lässt, Collisionen zwischen der Hydroxyl- und der Aethylgruppe auf, welche nach gewissen Analogiefällen²⁾ zur Abspaltung von Alkohol führen sollten.

Die für die Aufarbeitung der Reactionsmasse wichtige Frage, ob sich der Oxalsäureäthylester würde destilliren lassen, und bei welcher Temperatur derselbe nach Analogieverhältnissen sieden würde, liess sich durch folgende Ueberlegung beantworten:



¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 55, 400. Vergl. Jahresberichte für 1859, 486.

²⁾ vergl. Neugebauer, Ann. d. Chem. 227, 103.

Darnach war anzunehmen, dass der gesuchte Körper wenigstens im Vacuum noch destillirbar sein würde. In der That wurde auch dort der Siedepunkt um ca. 110° niedriger als der für Luftdruck berechnete gefunden, ein Verhältniss, welches auch bei vielen anderen Körpern beobachtet wird.

Der saure Oxalsäureäthylester, welcher zur weiteren Verarbeitung benutzt wurde, ging bei 7 mm Druck zwischen 109 und 111° über (Anschütz¹⁾: Sdp. 117° bei 15 mm). 11.6 g dieses Esters wurden mit 6.2 g Aethylenglycol gemischt und aus dem Oelbade im Vacuum destillirt. Zuerst ging Wasser über, späterhin spaltete sich Alkohol ab. Als diese Abspaltung beendet war, wurde der Rückstand, welcher eine sehr schwer bewegliche gelbe Flüssigkeit darstellte, über der freien Flamme destillirt. Das Thermometer stieg rasch. Es wurden zwei Fractionen gesammelt: I. $166-168^{\circ}$ ($b = 5$ mm); II. $196-198^{\circ}$ ($b = 5$ mm). Die erste Fraction blieb ölig, die zweite erstarrte schon im Kühlrohr. Sie lieferte eine strahlig-krystallinische, farblose Masse, die mit Alkohol und absolutem Aether gewaschen wurde, um beigemengte Oeltheilchen zu entfernen. Der Schmelzpunkt der Krystalle, die unter dem Mikroskop als weisse Körner erschienen, lag bei $142-143^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_4$.

Procente: C 41.38, H 3.44.

Gef. » » 41.51, 41.17, » 3.30, 3.48.

Mol.-Gew.: Ber. für $C_4H_4O_4$.

M = 116.

Gef. (Siedemethode in Aceton) » = 127.

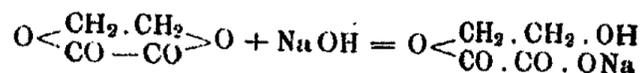
Der Aethylenoxalester (Aethylenoxalat) ist in kaltem Wasser, Sodalösung, in kaltem und heissem Benzol, Aether, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Alkohol schwer löslich, leichter löslich in heissem Wasser, heisser Sodalösung (Kohlensäureentwicklung), kaltem Eisessig und Aceton. Verdünnte Natronlösung spaltet ihn schon in der Kälte.

Die Ausbeute betrug 40 pCt. der theoretischen Menge. Diese kann aber noch gesteigert werden, indem die I. Fraction (Sdp. 166 bis 168°) beim weiteren Rectificiren im Vacuum neben Vorlauf (etwa die Hälfte) noch ein Oel lieferte, dessen gegen 200° siedende Antheile erstarrten. Letztere erwiesen sich nach dem Verreiben mit Aether, Trocknen auf Thonplatten durch Aussehen und Schmelzpunkt (139° bis 142°) als identisch mit dem eben beschriebenen Aethylenoxalat.

An der Luft lässt sich der Körper nicht unzersetzt destilliren. Es entweichen Kohlensäure und Kohlenoxyd, das Thermometer steigt bis auf 250° , um bald wieder zu fallen, wobei der Rückstand verkohlt.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2413.

Um zu erfahren, ob der Ester einer partiellen Verseifung zugänglich wäre:

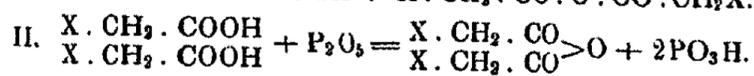
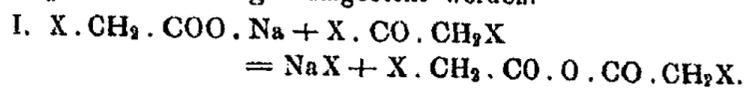


wurden 2.32 g mit einer Lösung von Natrium (0.46 g) in Alkohol (5 g) und 0.5 ccm Wasser versetzt. Beim Zusammengiessen trat eine lebhafte Reaction ein, aus der Flüssigkeit schied sich ein Natriumsalz aus, welches durch Aether vollständig gefüllt wurde. Das mit viel Aether gewaschene Salz besass einen durch Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmten Natriumgehalt, welcher dem für Natriumoxalat berechneten sehr nahe kam:

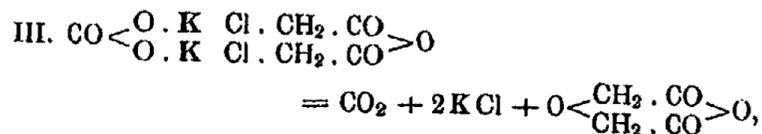
Analysen: Ber. für $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$	Procente: Na	34.32.
» » $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{Na}$	»	21.30.
Gef. »	»	33.97.

Die Spaltung war also eine durchgreifende gewesen, und wir mussten vorläufig darauf verzichten, die dem Ester entsprechende Säure zu isoliren.

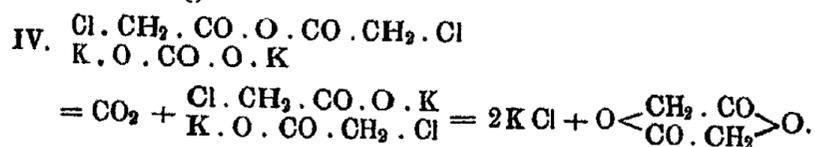
Wir theilen im Nachstehenden ferner einige Versuche mit, welche den Zweck hatten, nachzuweisen, ob bei der Ueberführung der α -halogensubstituirten Fettsäuren in ihre bisher nicht bekannten Anhydride sich eine Anomalie in Bezug auf die α -Bromisobuttersäure würde constatiren lassen. Dies ist nicht der Fall. Sowohl Chlor-essig- als α -Brompropion-, butter- und isobuttersäureanhydrid können nach folgenden Gleichungen dargestellt werden:



Dem in der zweiten Gleichung aufgeführten Process ist der Vorzug zu geben. Die Umsetzung der Anhydride mit wasserfreiem Kaliumcarbonat entspricht nicht dem Schema:



sondern bei den Derivaten der Essig-, Propion- und Buttersäure folgender Gleichung:



Das abweichende Verhalten des α -Bromisobuttersäureanhydrids ist unten beschrieben.

Chloressigsäureanhydrid ¹⁾, Cl . CH₂ . CO . O . CO . CH₂ . Cl.

40 g frische destillierte Chloressigsäure wurden mit etwas mehr Phosphorpentoxyd gemischt und die Masse im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 109—111° (b = 10 mm) über und erstarrte zu farblosen Prismen, die nach dem Trocknen auf Thonplatten im Vacuum analysenrein waren. Sie schmolzen glatt bei 46°.

Analyse: Ber. für C₄H₄O₃Cl₂.

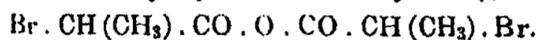
Procente: Cl 41.59.

Gef. » 40.98, 40.76.

Der Körper geht mit Wasser allmählich in die Säure über. Er ist in kaltem Aether und Chloroform leicht, in Benzol schwerer, in Ligroin sehr schwer löslich. Die letzteren beiden Solventien lösen dagegen leicht in der Hitze.

18 g dieses Anhydrids wurden mit 14.5 g Kaliumcarbonat gemischt, wobei unter Kohlensäureentwicklung eine heftige Reaction eintrat. Die Masse sinterte ohne zu schmelzen zu einem Kuchen zusammen. Da beim Versuch, das nach Gleichung III zu erwartende Diglycolsäureanhydrid im Vacuum abzudestilliren, dieser Körper nicht aufgefunden werden konnte, wurde die Masse zur Isolirung des nach Gleichung IV zu erwartenden Glycolids (bezw. Polyglycolids) mit Nitrobenzol ausgekocht.

Die aus der Nitrobenzollösung sich absetzenden Krystalle erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzoesäureäthylester als das bekannte Polyglycolid, mit welchem sie auch durch Ueberführung in das früher von uns ²⁾ gewonnene Glycolsäure-*p*-toluid (Schmp. 143°) identificirt werden konnten.

 α -Brompropionsäureanhydrid ³⁾,

Die Destillation der α -Brompropionsäure mit Phosphorpentoxyd ergab als Hauptmenge bei 5 mm Druck eine bei 120° constant übergehende farblose Flüssigkeit, welche sich nach der Analyse als das gesuchte Anhydrid erwies:

Analyse: Ber. für C₅H₈O₃Br₂.

Procente: Br 55.55.

Gef. » 55.04, 54.71.

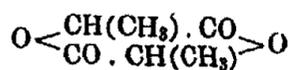
Aus der Umsetzung des Anhydrides mit Kaliumcarbonat resultirte als Hauptproduct eine bei 8 mm bei 142° siedende Fraction, die in der Kälte erstarrte und nach der Rectification an der Luft (Sdp. 255°)

¹⁾ Nach Versuchen des Hrn. K. Blacher.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 63.

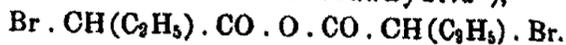
³⁾ Nach Versuchen des Hrn. F. Krajowski.

und Umkrystallisiren aus heissem Aceton sich als das obiger Gleichung IV entsprechende Lactid



erwies. Schmp. 124—125°.

α -Brombuttersäureanhydrid¹⁾,



Aus α -brombuttersaurem Natrium (87 g) und α -Brombutyrylbromid (106 g) bildete sich nach 6stündigem Kochen am Kübler und darauffolgender Destillation im Vacuum das Anhydrid neben beträchtlichen Mengen Vorlaufs.

b = 62 mm: I. —140° 29 g III. 150—160° 22 g
II. 140—150° 52 » IV. 160—190° 31 »

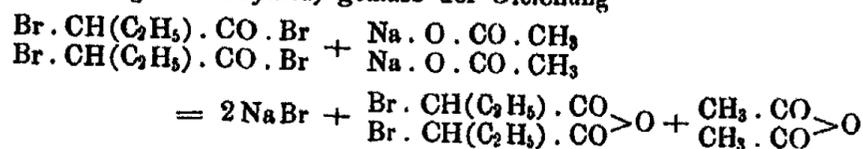
Nur die letzten Fractionen gaben bei der Analyse die erforderliche Brommenge.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$.

Procente: Br 50.63.

Gef. » » II. 47.68, III. 49.57, III. 49.55, IV. 50.39.

Ein Versuch, das Anhydrid nach der Methode von H. Gal²⁾ (Bromessigsäureanhydrid) gemäss der Gleichung



darzustellen, hat einen ungünstigen Verlauf genommen.

Dagegen konnte das gesuchte Anhydrid leicht rein gewonnen werden durch Destillation der Brombuttersäure (58 g) mit Phosphor-pentoxyd (25 g) im Vacuum.

b = 10 mm:

I. 125—145° 31 g; II. 148—152° 16 g; Summa 47 g, ber. 54 g

Die II. Fraction ergab folgende Analysenwerthe:

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$.

Procente: C 30.38, H 3.80, Br 50.63.

Gef. » » 29.95, 30.15, » 3.98, 4.20, » 50.32.

Bei der Destillation mit Kaliumcarbonat (13 g) entstanden aus 58 g des Anhydrids im Vacuum 20 g Destillat, welches bei der Rectification in folgende Fractionen zerlegt wurde:

b = 8 mm: I. —130° 5 g III. 140—150° 6 g
II. 130—140° 6 » IV. 150—210° 2 »

Eine hierbei getrennt zwischen 142—146° aufgefangene Fraction stellte ein sehr dickflüssiges Oel dar, welches von Wasser nicht gelöst wurde. Es konnte mithin kein Anhydrid vorliegen.

¹⁾ Nach Versuchen des Hrn. D. Lew. ²⁾ Compt. rend. 71, 272.

Die oben beschriebenen Umsetzungen des Aethylenglycols haben wir ferner in analoger Weise beim Glycerin studiren lassen, worüber wir in einiger Zeit berichten werden.

Riga, ^{11.}_{23.} October 1894.

536. A. Ladenburg: Ueber das Methylglyoxalidin oder Lysidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 29. October.)

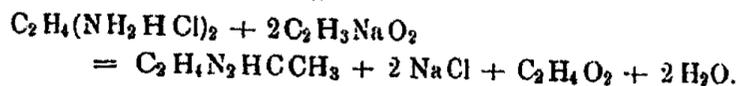
Im Jahre 1875 habe ich gezeigt, dass die Orthodiamine bei der Destillation mit Essigsäure und deren Homologen in Anhydrobasen oder wie man heute sagt in Amidine übergehen, während die Meta- und Paradiamine eine solche Umwandlung nicht zeigen, sodass ich diese Reaction zur Charakterisirung der Orthoverbindung benutzen konnte¹⁾.

13 Jahre später, im Jahre 1888, ist es A. W. Hofmann gelungen, in analoger Weise Amidine von Diaminen der Fettreihe zu gewinnen. So konnte er z. B. das Diacetäthylendiamin, welches er aus Aethylendiamin und Essigsäureanhydrid erhalten hatte, durch trockne Destillation, oder Erhitzen im Salzsäurestrom in Aethenyläthylenamidin überführen²⁾.

Diese letztere Base hat für mich neuerdings ein grösseres Interesse gewonnen, nachdem ich ihre Eigenschaften genau kennen gelernt hatte, während sie von Hofmann nur flüchtig untersucht worden war.

Um sie in grösseren Mengen zu erhalten, bedurfte es zunächst einer besseren Darstellungsweise, da die von Hofmann benutzte sehr umständlich ist und zu unreinem Material führt, wie die Hofmannschen Angaben beweisen.

Zur Darstellung destillirt man vorsichtig Aethylendiaminchlorhydrat mit etwa zwei Molekülen essigsäurem Natron, wobei im Wesentlichen folgende Umsetzung eintritt:



Das Destillat, das neben der gesuchten Base, Essigsäure, Aceton und Aethylendiamin enthält, wird mit verdünnter Salzsäure übersättigt und mit Thierkohle entfärbt. Dann wird zur Trockne gedampft

¹⁾ Diese Berichte 8, 677.

²⁾ Diese Berichte 21, 2332.

und die Essigsäure vollständig verjagt. Der Rückstand wird zur Trennung von Aethylendiaminchlorhydrat aus Alkohol umkrystallisirt, worin das letztere so gut wie unlöslich ist. Das so gewonnene nahezu reine Chlorhydrat wird in ganz concentrirter Lösung mit concentrirter Kalilauge unter Zusatz von festem Hydrat zerlegt. Die Base wird sodann in Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung durch Kaliumcarbonat getrocknet, dann das Chloroform abdestillirt, die letzten Antheile abgesaugt und der feste Rückstand durch starkes und rasches Pressen ganz weiss und fest erhalten. Zur vollständigen Reinigung wird die Base schliesslich unter gewöhnlichem oder besser unter vermindertem Druck destillirt.

Die Zusammensetzung der Base entspricht der Formel $C_4H_8N_2$, wie durch die folgenden Analysen festgestellt wurde:

Ber. für $C_4H_8N_2$.

Procente: C 57.14, H 9.52, N 33.33.
Gef. » » 56.60, 57.45, » 9.52, 9.97, » 32.98.

Die Base, für die man ihrer Constitution entsprechend den Namen Methylglyoxalidin wählen könnte, die ich aber aus einem unten erwähnten Grunde Lysidin nenne, siedet bei $195-198^\circ$ und schmilzt bei 105° (Hofmann giebt als Sdp. $221-224^\circ$ und als Schmp. 85° an). Sie ist sehr zerfliesslich und in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether dagegen so gut wie unlöslich. Sie ist eine starke einsäurige Base, die sehr gut krystallisirte Salze bildet. Unter diesen zeichnet sich das harnsaure Salz durch seine ausserordentliche Leichtlöslichkeit und sein grosses Krystallisationsvermögen besonders aus.

1 Theil dieses Salzes, das man genau wie jedes andere Salz durch Auflösen der Harnsäure in wässrigen Lösungen der Base und freiwillige Krystallisation erhalten kann, löst sich bei $18^\circ C.$ in etwa 6 Theilen Wasser, während das harnsaure Piperazin in ungefähr 50 Theilen Wasser bei 17° , also etwa 8 Mal schwerer löslich ist.

Die Zusammensetzung des Salzes ist eine ganz normale, wie die Analyse zeigt:

Ber. für $C_4H_8N_2 \cdot C_5H_4N_4O_3$.

Procente: C 42.85, H 4.76.
Gef. » » 42.74, » 4.88.

Die krystallographische Bestimmung des sehr schönen Salzes verdanke ich Hrn. Hartmann, der sie im mineralog. Institut der Universität ausführte:

Harnsaures Lysidin.

Krystalssystem: asymmetrisch.

Axenverhältniss: $a:b:c = 0.48736:1:0.51207$.

Beobachtete Formen:

$$a = (100) \propto \bar{P} x, \quad b = (010) \propto \check{P} x, \quad c = (001) \propto P$$

$$m = (\bar{1}\bar{1}0) \propto P, \quad q = (011) \check{P} x, \quad r = (0\bar{1}\bar{1}) \check{P} x, \quad s = (0\bar{2}1) 2' \check{P} x$$

Winkel der Axen und der Axen-Ebenen im Octanten von oben rechts:

$$\alpha = 71^{\circ} 17' \quad A = 75^{\circ} 18'$$

$$\beta = 106^{\circ} 41' \quad B = 101^{\circ} 58'$$

$$\gamma = 108^{\circ} 16' \quad C = 104^{\circ} 7'$$

Winkeltabelle.

	Berechnet	Beobachtet
a:b = (100):(010)	—	*104° 7'
a:c = (100):(001)	—	*101° 58'
b:c = (010):(001)	—	*75° 18'
a:m = (100):(110)	—	*151° 29'
b:q = (010):(011)	—	*105° 12'
a:q = (100):(011)	109° 25'	109° 23'
m:q = (110):(011)	101° 43'	101° 36'
m:b = (110):(010)	[104° 24']	104° 24'
m:c = (110):(001)	109° 23'	109° 31'
a:r = (100):(011)	93° 46'	93° 50'
b:r = (010):(011)	128° 32'	128° 6'
m:r = (110):(011)	111° 52'	112° 1'

Die weissen, wasserhellen Krystalle sind entweder dick, prismatisch durch Vorherrschen der Flächen $a = (100)$, $b = (010)$ und $c = (001)$, oder dünn-tafelförmig, nach $b = (010)$, nach der α -Axe lang gestreckt. Die Fläche $b = (010)$ zeigte stets eine deutlich ausgeprägte Streifung parallel der a -Axe. In Richtung der Basis $c = (001)$ ist deutliche Spaltbarkeit vorhanden. Auf einer Lamelle, in dieser Richtung gespalten, treten die optischen Axen aus; die Messung des Axenwinkels ergab

für	Li	Na	Tl Licht
2 E =	84° 17'	85° 15'	84° 57'

Der Durchschnitt der optischen Axenebene mit der Fläche $c = (001)$ bildet mit der Kante $b c$, der Brachydiagonalen, einen Winkel

für	Li	Na	Tl Licht
von	62°	61° 30'	60°

und zwar in dem Sinne, dass diese Auslöschungsrichtung im stumpfen Winkel γ liegt. Durch die Fläche $b = (110)$ gesehen, bildet eine Auslöschungsrichtung mit der Verticalen einen Winkel

für	Li	Na	Tl Licht
von	9° 12'	9° 2'	8° 32'

in dem Sinne, dass diese Auslöschungsrichtung im stumpfen Winkel β liegt.

Diese grosse Löslichkeit der Harnsäure in Lysidinlösungen legte eine therapeutische Verwendung der Base nahe. Ehe man aber an eine solche denken konnte, musste die Unschädlichkeit des Präparats erwiesen werden. Zu diesem Zweck hat Hr. Prof. Geppert hier eine Reihe von Versuchen angestellt und konnte dabei nachweisen, dass selbst 0,45 g des Carbonats der Base in den Blutkreislauf eines Kaninchens eingespritzt keinerlei hervortretende schädliche Wirkung ausüben, namentlich wurde dadurch die Athemfrequenz nicht erhöht. Danach durfte man auch beim Menschen Versuche wagen. Die ersten derartigen Experimente wurden in der hiesigen Universitäts-Klinik des Hrn. Prof. Kast ausgeführt und durch dieselben wurde erwiesen, dass bei Darreichung von 2—3 cgr Lysidin keine störenden Wirkungen auftreten.

Die klinischen Versuche wurden in der 2. Universitätsklinik in Berlin unter Leitung des Hrn. Geheimrath Gerhardt von Hrn. Dr. Grawitz ausgeführt und sind bereits in der deutschen medicinischen Wochenschrift 1894, No. 41 veröffentlicht. Dort wird gezeigt, dass ein Fall von acuter Gicht und ein Fall von chronischer Gicht durch grössere Dosen von Lysidin (3—5 g p. d.) sehr rasch geheilt werden konnten. Danach ist zu erwarten, dass das Lysidin bald Aufnahme in unseren Arzneischatz finden wird, und auf meine Veranlassung haben die berühmten Höchster Farbwerke bereitwillig die Darstellung der Base im Grossen übernommen.

Von den weiteren Salzen des Lysidins sei zunächst das Chlorhydrat erwähnt, das sehr zerfliesslich aber doch in krystallinischer Form zu erhalten ist. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, etwas weniger in Alkohol, indem es sich aber in der Hitze auch leicht löst.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_4H_8N_2HCl, 3HgCl_2$, fällt nur aus neutraler oder schwach saurer Lösung. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und lässt sich bequem aus heissem Wasser umkrystallisiren, wo es in hübschen weissen Prismen erhalten wird.

Analyse: Ber. Procente: Hg 64.34, C 5.14, H 0.97.
Gef. » » 64.48, » 5.45, » 1.16.

Der Schmelzpunkt liegt bei 162—163°.

Das Bitartrat, aus gleichen Molekülen Base und Säure dargestellt, entspricht der Formel $C_4H_8N_2, C_4H_6O_6$ wie durch die Analyse nachgewiesen ist:

Analyse: Ber. Procente: C 41.02, H 5.98.
Gef. » » 41.05, » 6.12.

Es krystallisirt in ausgezeichneten, ganz durchsichtigen Krystallen, deren krystallographische Eigenschaften, von H. Hartmann bestimmt, ich hier folgen lasse:

Rechtsweinsaures Lysidin.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnisse: $a : b : c = 0,4588 : 1 : 0,2931$.

$$\beta = 63^\circ 5'.$$

Beobachtete Formen:

$a = (100) \propto P x$; $b = (010) \propto P x$; $c = (001) 0P$; $m = (110) \propto P$;
 $n = (120) \propto P 2$; $q = (0\bar{1}1) P x$; $r = (021) 2 P x$.

Winkeltabelle:

	berechnet	beobachtet
$b : m = (010) : (110)$	—	* $112^\circ 15'$
$b : q = (010) : (0\bar{1}1)$	—	* $75^\circ 21'$
$m : c = (110) : (001)$	—	* $104^\circ 39'$
$c : q = (001) : (0\bar{1}0)$	[$165^\circ 21'$]	$165^\circ 21'$
$m : q = (110) : (0\bar{1}1)$	$120^\circ 4'$	$120^\circ —'$
$m : q = (\bar{1}\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	$71^\circ 58'$	$71^\circ 57'$
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	[$135^\circ 30'$]	$135^\circ 35'$
$b : r = (010) : (021)$	$117^\circ 36'$	$117^\circ 6'$
$m : r = (110) : (021)$	$123^\circ 8'$	$123^\circ 1'$
$m : r = (\bar{1}\bar{1}0) : (021)$	$78^\circ 42'$	$78^\circ 37'$
$q : r = (0\bar{1}1) : (021)$	[$167^\circ 43'$]	$167^\circ 35'$
$a : m = (100) : (110)$	[$157^\circ 45'$]	$157^\circ 39'$
$a : q = (100) : (0\bar{1}1)$	$115^\circ 58'$	$116^\circ 6'$
$a : c = (\bar{1}00) : (001)$	$63^\circ 5'$	$62^\circ 51'$
$n : b = (120) : (010)$	$129^\circ 18'$	$129^\circ 33'$
$n : c = (120) : (001)$	$110^\circ 30'$	$110^\circ 58'$
$n : q = (120) : (0\bar{1}1)$	$100^\circ 8'$	$100^\circ 20'$
$n : r = (120) : (021)$	$90^\circ 59'$	$90^\circ 44'$

Die Krystalle sind hemimorph nach der Symmetrieaxe ausgebildet; die Fläche $q(0\bar{1}1)$ wurde stets links beobachtet.

Die farblosen, wasserhellen Krystalle sind prismatisch nach $m(110)$ ausgebildet; die Prismenflächen (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$ sind häufig nur schmal entwickelt, so dass der Krystall ein keilförmiges Aussehen erhält. Die Querflächen $a = (100)$ und $n = (120)$ wurden nur sehr selten, und nur in schwacher Entwicklung beobachtet.

Spaltbarkeit ist nach der Basis $c = (001)$ vorhanden.

Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene; die erste Mittellinie ist die Axe der grössten Elasticität; sie ist zur Normalen zur Basis im stumpfen Axenwinkel $ac(\beta)$ nach vorn geneigt, und zwar für:

	Li	Na	Tl Licht
	3° 1'	4° 10'	3° 40'
der mittlere Brechungsindex für:			
	Li	Na	Tl Licht
$\beta =$	1.5189	1.5217	1.5255.
Eine Platte, senkrecht zur ersten Mittellinie ergab für:			
	Li	Na	Tl Licht
2 Ha =	77° 8'	76° 1'	75° 25'
gemessen in Cassia-Oel, dessen Brechungsindex für			
	Li	Na	Tl Licht
mit	1.5781	1.5886	1.5992
bestimmt war, so dass			
2 Va =	80° 44'	80° 1'	79° 46'

beträgt.

Das Lysidin lässt sich sehr leicht methylieren, wenn man es in methylalkoholischer Lösung tropfenweis mit der doppelten Menge Jodmethyl versetzt und zur Beendigung der Reaction, d. h. bis zum Verschwinden der Alkalicität erwärmt. Das Product wird dann mit Wasser versetzt, durch Erwärmen von Jodmethyl und Methylalkohol befreit und eingedampft. Aus der concentrirten Lösung wird durch überschüssiges Alkali die Base in Freiheit gesetzt, diese in Chloroform aufgenommen, getrocknet und dann im Vacuum destillirt. Man erhält so direct eine schöne weisse krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt bei 90° liegt. Die Zusammensetzung entspricht der erwarteten Formel $C_5H_{10}N_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 61.24, H 10.21.
Gef. " 61.37, " 10.25.

Das Chlorhydrat, welches man direct aus dem Jodhydrat durch Schütteln mit Chlorsilber erhält, krystallisirt im Vacuum. Das daraus gewonnene Platinsalz lieferte bei der Analyse die erwartete Platinsmenge.

Analyse: Ber. für $(C_5H_{10}N_2HCl)_2PtCl_4$.
Procente: Pt 32.15.
Gef. " 31.85.

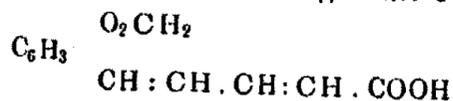
Ueber weitere Abkömmlinge des Lysidins werde ich demnächst berichten, will dagegen hier schon angeben, dass einige Homologe der Base von meinen Schülern Klingenstein und Baumann dargestellt wurden.

537. A. Ladenburg und M. Scholtz: Synthese der Piperinsäure und des Piperins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

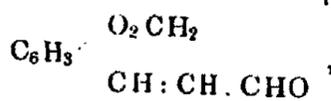
(Eingegangen am 29. October.)

Nachdem im Jahre 1885 der Eine von uns (Ladenburg)¹⁾ das Piperidin durch Destillation des salzsauren Pentamethyldiamins synthetisch gewonnen, und Rügheimer²⁾ schon vorher aus Piperidin und dem Chlorid der Piperinsäure Piperin dargestellt hatte, und nachdem nunmehr auch das Piperonal synthetisch zugänglich geworden ist³⁾, fehlte zur völligen Synthese des Piperins nur noch die Ueberführung des Piperonals in Piperinsäure. Wenn die 1874 von Fittig und Mielck⁴⁾ auf Grund des Studiums der Oxydations- und Hydrirungsproducte der Piperinsäure für dieselbe aufgestellte Formel



richtig ist, so liess sich vermuthen, dass es durch Anwendung der Chiorra-Kekulé'schen und der Bertagnini-Perkin'schen Reaction gelingen würde, vom Piperonal zur Piperinsäure zu gelangen.

Nachdem der Versuch, Piperonal mit Crotonaldehyd zu condensiren, um so den Aldehyd der Piperinsäure zu gewinnen, erfolglos geblieben war, versuchten wir zunächst, zum Piperonylacrolein,



zu gelangen, um dieses durch nochmalige Condensation mit Essigsäure in Piperinsäure überzuführen. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Piperonal mit 15 g Acetaldehyd, 900 g Wasser und 10 g einer 10procentigen Natronlauge 48 Stunden unter öfterem Umschütteln mässig erwärmt. Es entsteht hierbei in der Flüssigkeit alsbald eine milchige Trübung, während sich ein gelbes, später braun werdendes Oel abscheidet. Das Oel wird durch Ausschütteln mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und nach dem Abdampfen des Aethers der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 20 mm Druck geht bis 180° ein gelbes Oel über, welches zum grössten Theil aus unverändertem Piperonal besteht, das sich in kurzer Zeit in grossen Krystallen abscheidet. Der von 180 — 190° übergehende Antheil erstarrt alsbald zu einer gelben Krystallmasse, welche das Piperonylacrolein darstellt.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2956 u. 3100. ²⁾ Diese Berichte 15, 1390.

³⁾ Degener, Journ. f. prakt. Chem. 20, 308; Tiemann und Koppe, diese Berichte 14, 2015; Wegscheider, Monatshefte für Chemie 14, 382.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 172, 134.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet dasselbe gelbe Blättchen von schwachem, aromatischem Geruch, welche bei 70° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_3$.

Procente: C 68.18, H 4.54.

Gef. » 68.29, 68.03, » 4.77, 4.72.

Das Phenylhydrazon des Piperonylacroleins erhält man beim Vermischen alkoholischer Lösungen des Aldehyds mit Phenylhydrazin in molecularem Verhältniss. Nach kurzer Zeit beginnt eine reichliche Ausscheidung gelber Krystalle, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 160° schmelzen. Frisch dargestellt ist das Hydrazon von hellgelber Farbe, färbt sich aber, dem Lichte ausgesetzt, in wenigen Tagen an der Oberfläche braun.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_2:N_2HC_6H_5$.

Procente: C 72.18, H 5.26, N 10.52.

Gef. » » 72.29, » 5.52, » 10.47.

Das Anilid, auf dieselbe Weise gewonnen, stellt hellgelbe, lichtbeständige Nadeln dar, welche bei 118° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_2:NC_6H_5$.

Procente: C 76.49, H 5.17, N 5.57.

Gef. » » 76.77, » 5.41, » 5.78.

Zur Ueberführung des Piperonylacroleins in Piperinsäure wurde ein Theil desselben mit einem Theil geschmolzenen essigsäuren Natrons und vier Theilen Essigsäureanhydrid sechs Stunden am Luftkühler in gelindem Sieden erhalten. Die nach dem Erkalten völlig erstarrte Masse löst sich in sehr verdünnter Kalilauge mit Hinterlassung eines harzigen Rückstandes. Aus der durch Kochen mit Thierkohle gereinigten Lösung wurde durch Schwefelsäure ein sehr voluminöser, gallertartiger, schwach gelb gefärbter Niederschlag gefällt. Nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man denselben in hellgelben, haarfeinen, verfilzten Nadeln, welche sich als Piperinsäure erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_4$.

Procente C 66.05, H 4.57.

Gef. » » 66.21, 65.89, » 4.61, 4.72.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 215° , der der natürlichen Piperinsäure wurde von Fittig und Mielck ¹⁾ bei $216 - 217^{\circ}$ gefunden. Die Säure ist beinahe unlöslich in Wasser, löst sich nur wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, wenig in Aether und Benzol, gar nicht in Schwefelkohlenstoff. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine blutrothe Färbung. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt sublimirt sie in sehr feinen Nadeln. Zum weiteren Nachweise der Identität der Säure mit Piperinsäure seien noch einige Salze beschrieben, welche mit denen einer, zum Zwecke des Vergleichs aus

¹⁾ loc. cit.

Piperin gewonnenen Säure in allen Stücken übereinstimmten. Das Kaliumsalz krystallisirt in Blättchen von eigenthümlichem Seidenglanz, löst sich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser. Das Natriumsalz fällt beim Erkalten seiner Lösung als weisses, in kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver aus. Beide Salze werden durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt. Das Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalz fallen beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit den entsprechenden Reagentien als scheinbar amorphe Niederschläge, welche sich unter dem Mikroskop als aus sehr feinen Nadelchen bestehend erweisen. Das Zinksalz stellt einen gelblich-weißen, käsigen Niederschlag dar. Das Manganoxydulsalz fällt in Form glänzender, gelber Blättchen beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit schwefelsaurem Manganoxydul. Das Kupfersalz erhält man in sternförmig gruppirten, äusserst feinen, himmelblauen Nadeln beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer und einigen Tropfen Ammoniak.

Die Identität der beiden Säuren dürfte hiernach als erwiesen zu betrachten sein.

538. Alfred Einhorn: Ueber die technische Darstellung des Cocaïns aus seinen Nebenalkaloïden.

(Eingegangen am 18. October.)

Die unter obigem Titel in Gemeinschaft mit Willstätter publicirte Abhandlung (diese Berichte 27, 1523) hat Hrn. Liebermann¹⁾ veranlasst, unter anderem zu behaupten, unser Verfahren zur Abspaltung von Ecgoninester aus den Nebenalkaloïden des Cocaïns sei vor dem Reichspatentamt gescheitert. Dem gegenüber beschränke ich mich darauf, festzustellen, dass unter No. 76433 auf dieses Verfahren ein D. R.-P. verliehen worden ist, welches nur in Abhängigkeit von dem D. R.-P. No. 47602 erklärt wurde.

Diejenigen Leser, welche sich für die von Hrn. Liebermann berührten Prioritätsstreitigkeiten interessiren sollten, werden beim Durchlesen seiner und meiner in diesen Berichten, theilweise mit unseren Mitarbeitern publicirten Arbeiten leicht selbst feststellen können, welche Beiträge jeder von uns und auch die Firma C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof zur technischen Synthese des Cocaïns geliefert hat.

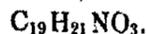
¹⁾ Diese Berichte 27, 2052.

539. Martin Freund: Untersuchungen über das Thebain.

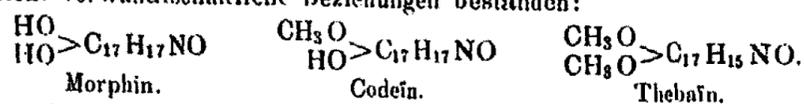
[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Chem. Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Das aus dem Opium von Thibouméry isolirte Thebain besitzt die von Anderson¹⁾ aufgestellte, von Hesse²⁾ bestätigte Formel:

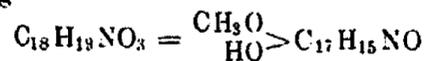


Roser und Howard³⁾ zeigten, dass das Alkaloid zwei an Sauerstoff gebundene Methylgruppen enthält und äusserten demzufolge die Vermuthung, dass zwischen Morphin, Codein und Thebain vielleicht verwandtschaftliche Beziehungen beständen:



Gleichzeitig machten sie die Beobachtung, dass sich aus Thebain, einer tertiären Base, schon nach einmaliger Addition von Jodmethyl Trimethylamin abspalten lasse. Sie folgerten daraus, dass in dem Alkaloid bereits zwei an Stickstoff gebundene Methylgruppen vorhanden sein müssten. Da nun, wie durch neuere Versuche erwiesen ist, im Morphin und Codein das Stickstoffatom mit nur einer Methylgruppe verbunden ist, so tauchte in mir die Vermuthung auf, dass die oben angedeutete Analogie in der Zusammensetzung eine zufällige sei und dass das Thebain vielmehr dem ebenfalls im Opium vorhandenen Narcein nahestände, welches, wie ich früher gezeigt⁴⁾, die Gruppe — N(CH₃)₂ enthält.

Meine ersten Versuche gingen darauf hinaus, aus dem Thebainjodmethylat einen stickstofffreien Körper zu gewinnen. Als ich hierbei denselben Schwierigkeiten begegnete, welche auch Roser und Howard beobachtet haben, wandte ich mich der Untersuchung des Thebenins zu. Diese Verbindung hat Hesse durch kurzes Kochen von Thebain mit Salzsäure (1.04 spec. Gew.) erhalten und als eine mit dem Alkaloid isomere Base beschrieben. Eingehende Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. stud. Michaels ausgeführt, haben jedoch gezeigt, dass das Thebenin aus dem Thebain durch Abspaltung eines an Sauerstoff gebundenen Methyls entsteht, also die Zusammensetzung

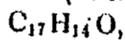


besitzt.

Behandelt man das Thebenin mit Jodmethyl, so verwandelt es sich in ein gut krystallisirtes Jodmethylat (Schmp. 210°), welches die Formel

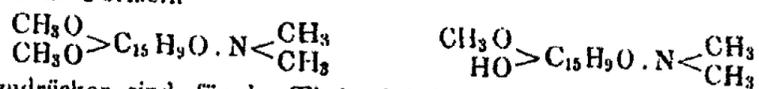
¹⁾ Ann. d. Chem. 86, 184.²⁾ Ann. d. Chem. 153, 61.³⁾ Diese Berichte 17, 527: 19, 1596.⁴⁾ Ann. d. Chem. 277, 20.

besitzt. Letzteres zerfällt beim Verschmelzen mit concentrirtem Alkali
glatt in Trimethylamin und einen prachtvoll krystallisirenden Körper

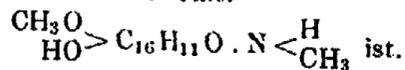


welchen ich »Thebenol« nenne (Schmp. 186°).

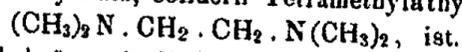
Die Abspaltung von Trimethylamin erschien mir anfangs im Einklang zu stehen mit der oben erwähnten Beobachtung von Roser und Howard, welche jenes Amin aus dem Thebainmethyljodid erhalten haben wollen. Allerdings war, falls Thebain und Thebenin durch die Formeln



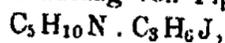
auszudrücken sind, für das Thebeninjodmethylat die Zusammensetzung $(CH_3O)(OH)C_{15}H_9ON(CH_3)_3J = C_{19}H_{22}NO_3J$, für das Thebenol die Formel $(CH_3O)(OH)C_{15}H_8O = C_{16}H_{12}O_3$ zu erwarten. Der beobachtete Mehrgehalt von CH_2 in dem Jodmethylat wie in dem Thebenol ist, wie Methoxylbestimmungen gezeigt haben, nicht darauf zurückzuführen, dass das im Thebenin vorhandene freie Hydroxyl bei der Methylierung verestert worden ist. Ich vermuthete daher, dass eine Methylgruppe in den Kern getreten sei. Zur Prüfung dieser Annahme hat Hr. Michaels das Thebenin mit Jodäthyl behandelt und das gewonnene Product mit Alkali zerlegt in der Erwartung, dass es sich in einen die Aethylgruppe enthaltenden, stickstofffreien Körper und Dimethyläthylamin spalten würde. Es entsteht aber wieder Thebenol und Methyldiäthylamin, und hiermit ist bewiesen, dass das Thebenin keine tertiäre Base mit dem Rest $-N(CH_3)_2$, sondern eine secundäre Base von der Formel



Das Thebain ist, wie Roser und Howard gefunden haben und wie ich bestätigen kann, eine tertiäre Base. Da sich Thebain und Thebenin nur um $>CH_2<$ in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, und diese Differenz durch Abspaltung eines am Sauerstoff hängenden Methyls bewirkt ist, so ging aus jenen Versuchen unzweideutig hervor, dass auch das Thebain unmöglich den Rest $-N(CH_3)_2$ besitzen konnte. In der That hat es sich bei Wiederholung der Roser'schen Versuche ergeben, dass die aus dem Thebainjodmethylat entstehende Basis nicht Trimethylamin, sondern Tetramethyläthylendiamin,



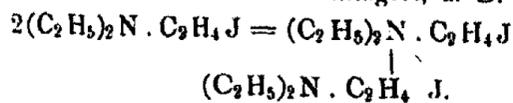
Da dem Thebain, wie Moleculargewichtsbestimmungen erwiesen haben, die einfache Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ zukommt, so würde die Bildung einer Base mit zwei Stickstoffatomen sehr auffällig sein, wenn nicht eine von Ladenburg¹⁾ gemachte Beobachtung dafür eine Erklärung böte. Bei der Behandlung von Piperpropylalkinjodür,



¹⁾ Diese Berichte 15, 1148.

mit Kali entsteht nämlich Propylendipiperidin, $C_3H_{10}N \cdot C_3H_8 \cdot NC_3H_{10}$, und Triäthylalkiniodür, $(C_2H_5)_2N \cdot C_2H_4J$, lieferte unter ähnlichen Bedingungen demselben Forscher eine Base, von der er sagt, dass sie Aethentetraäthylidiamin, $C_2H_5)_2N \cdot C_2H_4N(C_2H_5)_2$, zu sein scheine.

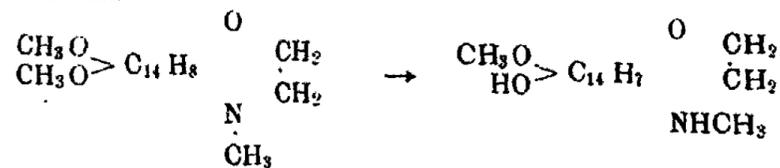
Nach meiner Ansicht kommen jene Reactionen in der Weise zu stande, dass von zwei Molekülen der Verbindung das eine, als Halogenalkyl fungirend, sich an das andere anlagert, z. B.



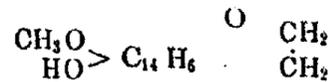
Das so gebildete, quaternäre Ammoniumjodid kann dann in $(C_2H_5)_2N \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 + 2HJ + C_2H_2$ zerfallen.

Wahrscheinlich liefert das Thebainjodmethylat als primäres Product dasselbe Dimethyloxäthylamin, $(CH_3)_2N \cdot C_2H_4OH$, welches Knorr¹⁾ beim Abbau des Morphins isolirt hat. Dasselbe geht aber hier sofort in der angedeuteten Weise in Tetramethyläthylendiamin über.

Durch die vorstehende Untersuchung, welche von dem Gedanken ausging, dass das Thebain mit dem Morphin nicht verwandt sei, ist nun, wie mir scheint, gerade umgekehrt dargethan worden, dass beide Alkaloide in recht naher Beziehung zu einander stehen. Der Uebergang des tertiären Thebains in das secundäre Thebenin wird vielleicht durch intermediäre Wasserauflagerung und Wiederabspaltung zu erklären sein.



Das stickstofffreie Thebenol wäre dann in folgender Weise zu formuliren:



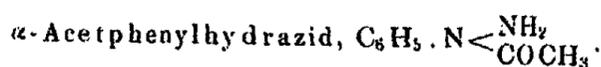
Um diese Formeln, die ich vorläufig mit allem Vorbehalt aufstelle, näher zu begründen, ist das Thebenol bereits nach verschiedenen Richtungen hin untersucht worden. Ich möchte hier nur anführen, dass es sowohl bei der Destillation über Zinkstaub wie auch bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in einen gut krystallisirenden Kohlenwasserstoff übergeht, der aber bei 135° schmilzt, mit Phenanthren also nicht identisch ist. Weitere Versuche, ob in demselben vielleicht ein Aethylphenanthren vorliegt, sind im Gange.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2081.

540. O. Widman: Ueber das α -Acetphenylhydrazid.

(Eingegangen am 30. October.)

Wie bekannt, habe ich gefunden¹⁾, dass asymmetrische Phenylhydrazinderivate aus dem äusserst leicht zugänglichen β -Acetphenylhydrazid hergestellt werden können, dadurch dass man zunächst eine Alkyl- oder Acidylgruppe einführt und dann die Acetylgruppe durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren eliminirt. Mit einer einzigen Ausnahme hat sich diese Methode in allen den Fällen, wo sie geprüft worden ist, gut bewährt. Nur beim Versuche, das α -Acetphenylhydrazid durch vorsichtiges Erwärmen des α - β -Diacetphenylhydrazids mit verdünnten Säuren (z. B. mit einem Moleküle normaler Schwefelsäure) darzustellen, versagte die Methode den Dienst. Dabei bekam ich nämlich nur das β -Acetphenylhydrazid, aber gar kein α -Derivat²⁾. Neuerdings haben indessen v. Pechmann und P. Runge³⁾ das früher nicht nur von mir, sondern auch von Michaelis und Schmidt⁴⁾ vergebens gesuchte α -Acetphenylhydrazid bei der Spaltung des Acetylformazylwasserstoffs erhalten. Aus ihrer interessanten Untersuchung geht hervor, dass der Körper in der That in manchen Hinsichten andere Eigenschaften besitzt als man erwarten konnte, dass er ziemlich beständig gegen Säuren ist, und dass er im Gegensatz gegen alle übrigen α -Derivate einen ziemlich hohen Schmelzpunkt, der dem des β -Derivates sehr nahe kommt, besitzt. Dies hat mich veranlasst, meine alten Versuche wieder aufzunehmen, und es hat sich dabei erwiesen, dass sich der fragliche Körper in der That auch nach meiner Methode darstellen lässt, wenn man nur die richtigen Versuchsbedingungen trifft.



20 g Diacetphenylhydrazid werden in zwei gleichen Portionen mit der zehnfachen Menge 10proc. Schwefelsäure etwa 30 Minuten im Wasserbade auf 70–80° erwärmt. Die Lösung, welche stark nach Essigsäure riecht, wird abgekühlt und direct mit Chloroform vier Mal extrahirt. Hierbei löst sich eine beträchtliche Menge unangegriffene Diacetverbindung neben gebildetem β -Acetphenylhydrazid. Dann neutralisirt man die Säure zum grössten Theil mit starker Natronlauge und extrahirt wiederum vier Mal mit Chloroform. Bei dem Abdestilliren des Lösungsmittels bekommt man ein rothes Oel, das ziemlich leicht zu einem Krystallbrei erstarrt. Kalter Aether löst daraus viel Phenylhydrazin als rothes Oel und lässt die farblosen

¹⁾ Diese Berichte 26, 945, Ref. 816.²⁾ Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. III, Upsala 1893 p. 24.³⁾ Diese Berichte 27, 1694. ⁴⁾ Diese Berichte 20, 47.

Krystalle ungelöst zurück. Nachdem die feste Substanz ein bis zwei Mal aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt worden ist, stellt sie ganz reines α -Acetphenylhydrazid dar. Die Ausbeute ist indessen ziemlich gering, etwa 10 pCt. von angewendeter Diacetylverbindung.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O$.

Procente: C 64.0, H 6.7, N 18.7.

Gef. » » 63.6, » 7.2, » 18.7.

Die Verbindung zeigte völlige Uebereinstimmung mit der von Pechmann und Runge beschriebenen; sie krystallisirte aus Benzol in Blättchen oder vierseitigen Tafeln, aus Alkohol in langen, rechteckigen Tafeln und aus Wasser beim Erkalten einer nicht zu verdünnten Lösung in zolllangen, platten Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 124–125°. Ferrichlorid und conc. Schwefelsäure gab keine Färbung¹⁾.

Mit Benzaldehyd entstand das bei 122° schmelzende Benzyliden- α -acetphenylhydrazon, welches zuerst von Schröder²⁾ durch Acetyliren des Benzylidenphenylhydrazons erhalten worden ist.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$.

Procente: N 11.8.

Gef. » » 12.0.

und beim Behandeln mit Kaliumcyanat und Essigsäure das bei 196 bis 197° schmelzende, in kleinen, lancettenförmigen Blättern krystallisirende α -Acetphenylsemicarbazid, welches ich durch Acetyliren des Phenylsemicarbazids früher dargestellt und beschrieben habe.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3O_2$.

Procente: N 21.8.

Gef. » » 21.9.

Upsala, Universitätslaboratorium, 26. October 1894.

¹⁾ Wie das α -Acetphenylhydrazid zeigen auch die übrigen von mir in dieser Hinsicht untersuchten asymmetrischen Phenylhydrazide (α -Isobutyryl-, α -Cumino- und α -Phenylglycoylphenylhydrazid) nicht die Bülow'sche Reaction, während die entsprechenden β -Acidyl- und α - β -Diacidylverbindungen von Ferrichlorid und concentrirter Schwefelsäure roth bis blauviolett gefärbt werden. Diese einfache Probe scheint somit im Stande zu sein, zu entscheiden, ob ein vorliegendes Monoacidylderivat von Phenylhydrazin der α - oder der β -Reihe angehört. Dass sie zur Unterscheidung von Hydraziden oder Hydrazonen der Phenyl- und der Paratolylreihe angewendet werden kann, ist von v. Pechmann und Runge schon nachgewiesen worden.

²⁾ Diese Berichte 17, 2096.

541. A. Hantzsch und H. Freese: Ueber den Schwefelgehalt und die Chlorkalkreaction des Anilins und Para-Amidophenols.

(Eingegangen am 26. October.)

Zu unserer vorläufigen Mittheilung im vorletzten Hefte dieser Berichte haben wir einen Nachtrag und eine Richtigstellung zu liefern. Danach enthalten Anilin und Amidophenol Spuren einer schwefelhaltigen Substanz, die vermuthlich ein Thiophenderivat ist. Dieser schwefelhaltige Körper lässt sich nach unseren früheren Angaben mit Aceton entfernen aus Paramidophenol.

Weitere Versuche, die Einer von Uns (Freese) in den Höchster Farbwerken ausführen durfte, hatten den Zweck, die für das *p*-Amidophenol angewandte Reinigungsmethode mit Aceton auch für das Anilin auszuarbeiten. An dieser Stelle sei es uns gestattet, der Direction der Höchster Farbwerke für Ihre freundliche Unterstützung, speciell Hrn. Prof. Dr. Laubenheimer, Hrn. Prof. Dr. Roser und Hrn. Dr. Laubmann für das unseren Bestrebungen gewidmete Interesse aufrichtigen Dank zu sagen.

Wir führen die Reinigung des Anilins mit Aceton jetzt folgendermaassen aus und verbinden damit die Schwefelbestimmung¹⁾. Die zu diesen Bestimmungen angewandten Aniline waren aus einem Benzol erhalten worden, das zuvor in der Technik mit Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Indopheninreaction gereinigt war. Es können demnach derartige Bestimmungen für den Fall, dass wir einen Thiophenkörper vor uns haben, — wir behalten uns eine eingehendere Untersuchung vor, — einen Aufschluss geben über die Schärfe der Indopheninreaction und die Vollständigkeit der Reinigung mit Schwefelsäure. Das angewandte Anilin war schwach gelblich gefärbt, löste sich aber völlig klar in Salzsäure.

100 g dieses Anilins werden mit 10 pCt. Aceton ca. 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt; das Anilin wird alsdann in wässriger Vertheilung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction auf Congo angesäuert, wobei die Lösung nie völlig klar wird, sondern stets eine schwache Trübung wahrnehmen lässt. Jetzt wird so lange mit Aether extrahirt, bis der Aether beim Ausschütteln völlig farblos bleibt. Der rothbraun gefärbte ätherische Auszug hinterlässt nach dem Eindunsten eine dunkel gefärbte, ölige Flüssigkeit von stechendem Geruch, die

¹⁾ Hr. Prof. Haussermann macht uns auf folgende von ihm berührende Notiz aufmerksam, für die ihm bestens gedankt sei: *Dingler's Journal* Bd 228, S. 179 ff., Anm. 4: »Schwefelhaltige Körper sind im Anilin nur in so geringer Menge vorhanden, dass eine zur genauen Untersuchung hinreichende Menge nicht erhalten werden konnte.«

den Schwefel des Anilins, vermuthlich als ein Condensationsproduct von Thiophenin und Aceton enthält. Wir erhielten so aus je 100 g Anilin nach Carius:

	I.	II.	III.	IV.
BaSO ₄	0.0195	0.0130	0.0270	0.030 g
S	0.0027	0.0018	0.0038	0.0041 g
[C ₄ H ₃ .S.NH ₂]	0.0084	0.0056	0.0117	0.0127 pCt.]

Sodann haben wir früher den Schwefelgehalt beider Basen als Ursache ihrer Chlorkalkreaction angesehen.

Diese Annahme ist nicht haltbar.

Zunächst erzeugt ein Anilin aus reinstem Azobenzol und aus reinster technischer Benzoëssäure nach der Dampfdestillation die Farbreaction stets aufs deutlichste. Das heisst also, dass die schwefelhaltige Beimengung höchst wahrscheinlich nicht der Reactionserreger ist.

Diese Annahme wurde durch eine uns privatim zugegangene Mittheilung des Hrn. Prof. v. Pechmann endgiltig bestätigt. Da derselbe auf besondere Publication zu unseren Gunsten freundlichst verzichtet, so geben wir hier den Inhalt jener Mittheilung zugleich mit Abstattung unseres besten Dankes wieder: v. Pechmann macht zunächst darauf aufmerksam, dass Aniline von verschiedener Herkunft, so vor allem das Anilin aus Indigo durch A. W. Hofmann mit der Chlorkalkreaction identificirt worden sei, und dass bei diesem Anilin ein Schwefelgehalt so gut wie ausgeschlossen ist. Immerhin wäre es nicht völlig unmöglich gewesen, dass ein aus dem Rohindigo dargestelltes Anilin auch Spuren von Schwefel enthalten könnte. Dem steht nun aber folgender Versuch Pechmann's gegenüber, dass ein Anilin, aus einem aus der Hippursäure erhaltenen Benzol, die Chlorkalkreaction ebenfalls auf's intensivste gezeigt hat.

Es war zwar schliesslich immerhin noch möglich, dass die im Theer-Anilin vermuthlich enthaltenen Thiophenderivate die Farbreaction begünstigten, bezw. daran participirten. Aber auch dies ist durch unsere Versuche nahezu widerlegt. Wir haben nämlich gefunden, dass weder Amido- noch Mono- oder Dinitro-Thiophen die in Frage stehende Reaction zeigen.

Dagegen ist die allbekannte Bräunung so gut wie sicher auf den Schwefelgehalt des Anilins zurückzuführen, wie folgender Versuch zeigt:

Ein Anilin, welches dargestellt wurde aus einem aus Benzoëssäure erhaltenen Benzol, dem nachträglich 0.5 pCt. Thiophen beigemischt wurden, destillirte mit intensiv gelber Farbe; zugleich war der dunkel gefärbte Destillationsrückstand sehr schwefelhaltig, was wahrscheinlich auf nicht reducirtes Nitrothiophen, dessen Siedepunkt bei 224—225° liegt, zurückzuführen ist. Umgekehrt ist ein schwefel-

freies Anilin vollständig farblos destillirt, und nach wochenlangem Stehen ungefärbt geblieben; genau wie das völlig entschwefelte Paramidophenol sich unverändert conservirt.

Zu der irrigen Meinung, dass die Chlorkalkreaction den schwefelhaltigen Begleitern, nicht aber den reinen Basen, zukomme, sind wir bei unseren, ausdrücklich als lückenhaft bezeichneten Versuchen deshalb verleitet worden, weil bei den zur Isolirung der schwefelhaltigen Substanz gewählten Bedingungen diese Reaction bisweilen geschwächt wurde oder ganz ausblieb. Auch A. Wohl hat in der von uns citirten Stelle nur die Abwesenheit von Anilin durch das Versagen der Farbreaction constatirt.

542. A. Hantzsch: Zur Bildung von Farbstoffen aus stereoisomeren Diazoverbindungen und zur Configuration von Diazoäthern.

(Eingegangen am 29. October.)

Im letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ hat Bamberger eine Reihe von Abhandlungen gegen die von mir entwickelte Stereochemie der Diazoverbindungen gerichtet. In einer derselben wird die Identität der von mir für stereoisomere Diazoamidverbindungen gehaltenen Substanzen mit den durch v. Pechmann entdeckten Bisdiazoamidverbindungen dargethan. Dass in diesem Falle ein Irrthum von mir vorgelegen hat, erkläre ich hiermit ausdrücklich. Nur um anzudeuten, wie derselbe entstehen konnte, nicht um ihn beschönigen zu wollen, erinnere ich an die geringe Differenz der Zusammensetzung zwischen Diazoamidobenzol und Bisdiazoamidobenzol, an die Empfindlichkeit dieser letzteren, bisweilen freiwillig zerfallenden Verbindung und an ihren leichten Uebergang in gewöhnliches Diazoamidobenzol, wobei das zugleich abgespaltene Diazobenzol leicht verharzt und deshalb übersehen wurde. Mit diesem Theile seiner Kritik ist also Bamberger völlig im Recht. Allein Bamberger kritisirt zweitens — um von seinen anderen Einwürfen vorläufig abzusehen — meine Ansichten betreffs der Configuration des Diazoäthers und speciell des bisher einzig bekannten, von v. Pechmann aus Iso-Antinitrodiazobenzolsilber und Jodmethyl erhaltenen Nitrodiazobenzolmethyläthers, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$.

Ich habe behauptet²⁾, dass derselbe an sich nicht kuppelt, und derselben Reihe zugehöre, wie das Nitrodiazobenzol, aus dem er entsteht, also eine Antidiazoverbindung sei. Im Gegensatz hierzu

¹⁾ S. 2582 ff.

²⁾ Diese Berichte 27, 1865.

erklärt Bamberger, dieser Ester sei der normale (nach meiner Auffassung Syn-) Diazoäther; er glaubt den hierdurch geschaffenen Widerspruch dadurch erledigt zu haben, dass »Hantzsch diesen Aether in Folge eines unbegreiflichen experimentellen Fehlers für einen Isodiazoäther erklärt«. Er verweist ferner auf eine »später erscheinende Mittheilung einer Esterificirung von Diazo- und Isodiazo-salzen, worin der Beweis geführt ist, dass der v. Pechmann'sche Aether nicht, wie Hantzsch behauptet, ein Isodiazokörper (alkalisch nicht kuppelnd), sondern ein normaler Diazokörper (alkalisch kuppelnd) ist«.

Diese Abhandlung braucht nicht abgewartet zu werden, um die Grundlosigkeit des von Bamberger gegen mich erhobenen Vorwurfes darzuthun. Ich beschränke mich auf die Mittheilung von Versuchen, die bereits früher ausgeführt und seitdem von mir bestätigt worden sind, die sogar Bamberger vorher privatim angedeutet, trotzdem aber von ihm einer Berücksichtigung nicht für werth erachtet worden sind.

Zunächst ist Bamberger's Grundanschauung, die er in die Worte kleidet: »normaler Diazokörper = alkalisch kuppelnd, Isodiazokörper = alkalisch nicht kuppelnd«, weder logisch, noch thatsächlich richtig.

Logisch kann man nur schliessen: Wenn zwei isomere Diazo-verbindungen bekannt sind, so sind diejenigen normal, welche direct Farbstoffe bilden, und diejenigen Isoverbindungen, welche unter gleichen Bedingungen nicht direct Farbstoffe bilden. Allein auch thatsächlich ist Bamberger's Behauptung unrichtig. Schon Schraube und Schmidt¹⁾ bemerken: »die Mischung einer alkalischen Lösung des Paranitrophenylnitrosamins mit einer alkalischen Lösung von β -Naphtholnatrium scheidet beim Erwärmen allmählich Farbstoff ab; dieser bildet sich auch bei genügend langem Stehen unter Luftabschluss«. Diese Farbstoffbildung erfolgt aber nach meinen Versuchen sogar sehr rasch mit einer Lösung von β -Naphtholnatrium, welche durch anhaltendes Schütteln von überschüssigem β -Naphthol mit Natronlauge und Filtriren des ungelöst gebliebenen Naphthols hergestellt wird, die also selbstverständlich stark alkalisch reagirt, aber möglichst wenig freies Alkali enthält. Hierbei reagirt das Nitroantidiazobenzolkalium²⁾ schon nach einigen Secunden in deutlich wahrnehmbarer Weise und nach einigen Minuten ist massenhaft Farbstoff als rother Schlamm abgeschieden. Die Lösung behält natürlich ihre

¹⁾ Diese Berichte 27, 517.

²⁾ Das »Nitrophenylnitrosaminnatrium« hatte mir die Direction der Bad. Anilin- und Sodafabrik freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich derselben auch an dieser Stelle bestens danke.

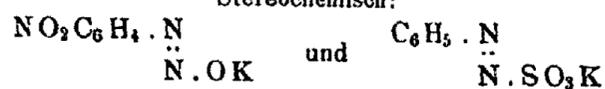
stark alkalische Reaction bei. Je mehr freies Alkali vorhanden, um so mehr wird die Farbstoffbildung verlangsamt und schliesslich ganz zurückgedrängt.

Auch das gelbe stabile benzolantidiazosulfonsaure Kalium E. Fischer's kuppelt mit einer solchen Lösung von Naphtolnatrium, obgleich erheblich langsamer; wohl wegen des festeren Haftens der Sulfogruppe in dem Complex $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3H$. Auch wirkt überschüssiges Alkali hier noch ungünstiger und stärker hemmend. Die Erscheinungen treten in gleicher Weise mit einer beliebig lange gestandenen Lösung des gelben Antisalzes auf; danach bleibt also das Salz an sich, ohne Anwesenheit des Naphtols, völlig intact und geht nicht etwa partiell in die direct kuppelnde, echte Syndiazocon-figuration über.

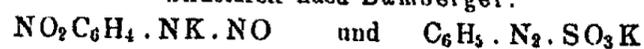
Es steht also fest: Auch Iso-Antidiazoverbindungen vermögen als solche mit alkalischer Phenollösung Farbstoffe zu bilden; nur langsamer, als die echten Syndiazoverbindungen, welche anscheinend augenblicklich reagiren. Der Unterschied zwischen den beiden Isomeren ist also, wie dies bei Stereoisomeren im Allgemeinen der Fall ist, auch hier nur graduell, nicht principiell; immerhin aber doch so erheblich, dass dadurch der diagnostische Werth dieser Reaction zur Configurationsbestimmung keineswegs beeinträchtigt wird.

Im Speciellen zeigt sich gerade auch dadurch die von Bamberger bestrittene Parallele des gelben benzoldiazosulfonsauren Kaliums mit seinen Isodiazoverbindungen. Dieselbe wird sterisch ebenso klar ausgedrückt, als sie structurchemisch nach Bamberger überhaupt nicht vorhanden wäre.

Stereochemisch:



Structurell nach Bamberger:



Es folgen nunmehr die entscheidenden Versuche mit Nitrodiazobenzoläther.

Nitrodiazobenzoläther verhält sich in alkoholischer Lösung gegen eine möglichst wenig freies Alkali enthaltende Lösung von Naphtolnatrium, die natürlich stark alkalisch reagirt, fast genau so, wie Nitrodiazobenzolnatrium unter gleichen Bedingungen. Die zusammen- gemischten Lösungen lassen anfangs keinen Farbstoff erkennen und färben sich nur ein wenig dunkler; nach kurzer Zeit setzt sich der Farbstoff in Form eines rothen Pulvera ab. Diese Beobachtungen, die ich von jeher gemacht und wiederholt variirt, immer bestätigt habe, rechtfertigen meine frühere Behauptung¹⁾, dass der Nitroäther

¹⁾ Diese Berichte 27, 1865.

»an sich nicht kuppelt«. Das heisst also: er verhält sich nicht wesentlich anders, wie das Natronsalz, welches nach Schraube ebenfalls »nicht direct Farbstoff bildet«. Dass er überhaupt nicht kuppelt, ist damit ebenso wenig gesagt, als dass das Natronsalz überhaupt nicht kuppelt: Beide geben eben langsam Farbstoff, im Gegensatz zu den augenblicklich kuppelnden normalen Diazoverbindungen. Wenn also Bamberger den Aether als normalen Diazoverbindung bezeichnet, könnte man, nur auf Grund der Kupplungs-Erscheinungen, auch das Natronsalz, bezw. das Nitrodiazobenzol, diese typischste aller Isodiazoverbindungen, als eine normale ansehen!

Dass ein gradueller Unterschied zwischen Aether und Salz hinsichtlich der Geschwindigkeit, Azofarbstoff zu bilden, bestehen wird, ist nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich. Die Farbstoffbildung ist ja einer Condensation vergleichbar, wobei Aether bekanntlich immer leichter reagiren, als Salze.

Die vollständige Analogie zwischen Nitroäther und Nitrosalz wird nur durch einen Umstand scheinbar verwischt. Der Aether kuppelt in alkoholischer Lösung auch mit stark alkalischem Naphtol, und erzeugt hierbei fast augenblicklich eine violette Lösung, welche rasch an Intensität zunimmt und dem in alkalischem Alkohol löslichen Natronsalz des Farbstoffes zukommt.

Diese Erscheinung, wonach also der Aether anscheinend rascher und anders, d. i. auch bei stark überschüssigem Natron kuppelt, als das Natronsalz, ist aber leicht zu erklären:

Erstens verhindert überschüssiges Alkali deshalb nicht die Reaction des Aethers, wohl aber die des Natronsalzes, weil der Aether, wie ich nachgewiesen habe, unter diesen Bedingungen auch von überschüssigem Alkali nur äusserst langsam angegriffen und verseift wird. Das vorhandene Alkali kommt also gar nicht zur Wirkung, es ist für den Vorgang indifferent; man kann im chemischen Sinne gar nicht von einer »alkalischen Lösung des Aethers« sprechen. Anders natürlich beim Natronsalz und überhaupt bei Antidiazokörpern von saurem Charakter. Diese reagiren mit Alkali und werden deshalb durch Alkali beeinflusst.

Zweitens führt die Verschiedenheit zwischen dem rothen, verhältnissmässig nicht stark farbigen, in der Kuppelungsflüssigkeit kaum löslichen Azofarbstoff und seinem sehr intensiv violett gefärbten, in alkalischem Alkohol leicht löslichen Natronsalz leicht zu einer Täuschung:

Selbstverständlich wird die Farbstoffbildung sowohl beim Natronsalz als auch beim Aether augenblicklich beginnen: allein sie wird beim Aether dann, wenn man dessen alkoholischer Lösung überschüssiges Alkali hinzufügt (was beim Natronsalz eben gar nicht angeht), deshalb direct auch fast augenblicklich wahrnehmbar, weil

das intensiv violette Natronsalz in Lösung geht. Wie wenig wirklichen Farbstoff aber eine solche, nur kurze Zeit reagirende Lösung enthält, davon kann man sich leicht durch Ansäuern oder Verdünnen mit Wasser überzeugen: es erscheint nur eine leichte Trübung durch eine rothe Suspension.

Deshalb erkennt man eben die vollständige Analogie zwischen Aether und Salz viel deutlicher, wenn man nicht, wie es Bamberger that, von vornherein überschüssiges Alkali verwendet, sondern dasselbe nach meiner obigen Vorschrift vermeidet.

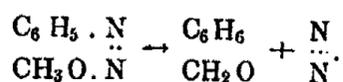
Nur so vermag ich es zu erklären, dass sich Bamberger bei der Beurtheilung seines »enorm einfachen Versuches« getäuscht hat und zu einem Trugschluss verleitet worden ist. Er hat trotzdem gerade den nothwendigen und entscheidenden Versuch nicht ausgeführt, Nitrodiazobenzoläther und Nitrodiazobenzolnatrium unter wirklich vergleichbaren Bedingungen zu vergleichen!

Der Nitrodiazobenzoläther verhält sich vielmehr genau so, wie das Nitroantidiazobenzol; es liegt nicht die mindeste Veranlassung vor, ihn zu einer anderen Reihe zu stellen. Der unumstössliche Beweis lässt sich nur deshalb nicht liefern, weil der isomere Aether nicht bekannt ist. Zur Beurtheilung dieser Frage, nach der Natur der noch nicht bekannten normalen Diazoäther und den Chancen, solche darzustellen, diene folgende Betrachtung:

Normales, d. i. Syndiazobenzol, hat die Functionen eines stark positiven (freilich sehr zersetzlichen), »zusammengesetzten Metalls«; seine Salze sind neutral und wie die Alkalisalze hydrolytisch gar nicht, elektrolytisch stark dissociirt. Ueberträgt man diese berechnete Anschauung auf die normalen Syndiazoäther, z. B. $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \\ \vdots \\ \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{N} \end{matrix}$, so würden

dieselben den Metall-Alkoholaten, z. B. etwa dem $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{Na}$ (oder dem unbekanntem $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Hg}$) entsprechen, welche, soweit sie überhaupt bekannt sind, hydrolytisch sehr stark gespalten werden.

Syndiazoäther dürften also erstens schon durch Wasser leicht in Alkohol und Diazobenzol gespalten werden, zweitens natürlich die typische Zersetzlichkeit der Syndiazoverbindungen im Allgemeinen zeigen, welche hier in der allbekannten Reaction — Ueberführung der Diazokörper in die Kohlenwasserstoffe durch Kochen mit Alkohol — sich äussern dürfte:

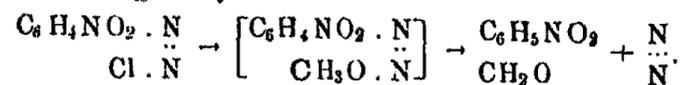


Diese beiden Umstände dürften für die normalen Syndiazoäther die denkbar ungünstigsten Existenzbedingungen ergeben.

Antidiazohydrate sind umgekehrt säureähnlich; Antidiazooäther werden also den Säureäthern vergleichbar sein, also erstens an sich

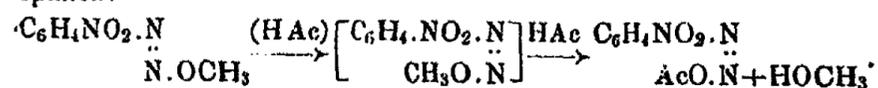
existiren können, und zweitens um so leichter entstehen und bestehen, je negativer der säureähnliche Antidiazocomplex ist. Somit dürfte es nicht blosser Zufall sein, dass der bisher einzig bekannte Diazoäther dem nitrirten Diazobenzol zugehört; so wird es auch durch diese Betrachtung wahrscheinlich, dass er der Antireihe zugehört.

Hiermit stehen auch zwei Beobachtungen in guter Uebereinstimmung: Aus *p*-Nitrodiazobenzolsulfat entsteht durch Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung auch im Kältegemisch in ausserordentlichen Mengen direct Nitrobenzol, d. i. wohl als Umwandlungsproduct des primär erzeugten Syn-Aethers:



Dabei bilden sich aber auch gewisse Mengen des von v. Pechmann erhaltenen Aethers, der isolirt und identificirt werden konnte. Seine Entstehung dürfte darauf zurückzuführen sein, dass eine kleine Menge der Syn-Verbindung isomerisirt wird, — ähnlich wie sich das orangefarbene labile Salz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3\text{K}$, leicht zum gelben stabilen Salz isomerisirt, — und in dieser stabileren Configuration vor intramolecularem Zerfall besser bewahrt bleibt.

Sodann steht in scharfem Gegensatz zu der Alkali-Stabilität des Nitrodiazobenzoläthers die ausserordentliche Zersetzlichkeit selbst gegenüber so schwachen Säuren, wie Essigsäure. Während die alkoholische Lösung des Aethers mit viel Alkali erst nach stundenlangem Stehen sich verseift, genügen geringe Mengen von Essigsäure schon in der Kälte, um den Aether in alkoholischer Lösung rapid in Nitrodiazobenzolacetat zu verwandeln; man erkennt dies daran, dass diese Lösung beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt und in der wässrigen Lösung die directe Kuppelungsfähigkeit der Diazosalze intensiv zeigt. Diesen Vorgang als directe Verseifung zu deuten, wäre bedenklich; denn kein Säureäther wird durch die schwache Essigsäure mit ihrer geringen Zahl wirksamer Wasserstoffionen unter analogen Bedingungen auch nur annähernd rapid gespalten. Wohl aber wird Nitroantidiazobenzol, wenn in Alkohol gelöst, rapid auch durch Essigsäure zu Syndiazosalz isomerisirt. Derselbe Process wird mit dem Diazoäther geschehen; sowie aber der Synäther erzeugt ist, wird er, da er den Metallalkoholaten analog sein dürfte, in Syndiazosalz gespalten:



Dass der v. Pechmann'sche Aether beim Erwärmen mit Alkohol unter Stickstoffentwicklung in Nitrobenzol übergeht, beweist natürlich nicht das Geringste gegen seine Zugehörigkeit zur Antireihe. Denn bekanntlich zersetzen sich bei höherer Temperatur auch solche

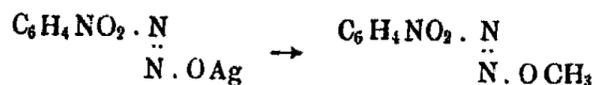
Moleküle intramolecular, welche nicht die direct zur Zersetzung günstige Configuration besitzen (wie z. B. beim Erwärmen auch Antialdoxime bezw. deren Acetate Nitrile liefern). Dass dieser Vorgang bei der tiefen Zersetzungstemperatur der Syndiazoverbindungen und bei dem äusserst leichten Uebergang der einen Diazo-Configuration in die andere unter den genannten Bedingungen verlaufen wird, ist offenbar. Ebenso wird es durch die Indifferenz des Aethers gegen Alkalien erklärt, dass diese Zersetzung auch mit alkalischem Alkohol fast gerade so verläuft: der Aether wird eben beim Erwärmen rascher ungedreht und zersetzt als verseift.

Zum Ueberfluss werde noch angeführt, dass auch das Nitroantidiazobenzolhydrat sich beim Erwärmen mit Alkohol ganz genau so verhält, wie sein Aether, nur natürlich nicht bei Anwesenheit von Alkali, weil es sich mit diesen zu Salzen verbindet. Es entsteht Stickstoff und Nitrobenzol. Wollte man also etwa die Zersetzung des Nitroäthers als Beweis gegen seine Zugehörigkeit zur Anti-Iso-Reihe anführen, so würde man für das zugehörige Nitrodiazobenzol, diese anerkannt typischste aller »Iso«-Verbindungen, das Gleiche folgern müssen.

Ich habe diese Verhältnisse so ausführlich auseinandersetzen zu sollen geglaubt, weil ich damit auch Einwürfe, welche mir privatim gemacht worden sind, von vornherein widerlegen wollte.

Das Ergebniss dieser Mittheilung lässt sich also in Folgendem zusammenfassen:

Stereoisomere Verbindungen unterscheiden sich von einander hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Farbstoffe zu bilden, graduell zwar sehr bedeutend, aber doch nicht principiell. Syndiazoverbindungen kuppeln direct. Aber auch Antidiazoverbindungen kuppeln mit der Lösung eines Phenols in Alkali, allerdings langsam. Nitrodiazobenzoläther kuppelt nicht an sich, d. i. nicht wesentlich rascher wie Nitroantidiazobenzolnatrium. Der einzige Unterschied, dass die Kuppelung des Aethers durch überschüssiges Alkali nicht verhindert wird, erklärt sich daraus vollkommen, dass der Aether von Alkali unter diesen Bedingungen überhaupt nur langsam angegriffen wird. Seiner Entstehung und seinem ganzen Verhalten nach gehört er in dieselbe Reihe, wie das Nitroantidiazobenzol; beide sind Antidiazoverbindungen:



So natürlich dieser Schluss auf Grund der sterischen Auffassung der Diazo- und Isodiazokörper als Syn- und Antiverbindungen ist, so wenig vereinbar ist er mit Bamberger's structureller Auffassung der Isodiazokörper als Nitrosamine. Das Nitroantidiazobenzolhydrat ist nach ihm Nitrophenylnitrosamin $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, könnte also als solches nur einen Stickstoffäther, nicht aber einen Sauerstoffäther

$C_6H_4NO_2.N:N.OCH_3$ geben. So bemerkt auch Bamberger: »Hätte Hantzsch Recht, so würde der Stereochemie der Diazoverbindungen damit eine ziemlich sichere Stütze gegeben sein«.

Man kann also völlig sicher behaupten: Es spricht alles für meine Ansicht, dass der Nitroäther der Antireihe zugehört. Man ist völlig berechtigt, ihn als Iso-Antidiazäther anzusehen. Der absolute Beweis kann nur deshalb nicht geliefert werden, weil der isomere Syndiazäther fehlt, aber auch schwerlich existiren dürfte.

Bamberger's zurückweisende Behauptung: »Ich nenne Hantzsch's Irrthum unbegreiflich, weil die Ausführung des entscheidenden Versuches (Kuppelung in alkalischer Lösung) so enorm einfach ist« beweist nur, dass trotz des scheinbar enorm einfachen Versuches der unbegreifliche Fehler im vorliegenden Falle keineswegs auf meiner Seite liegt.

Bamberger's andere Einwürfe gegen die Stereochemie der Diazoverbindungen im Allgemeinen und meine Auffassung der labilen Salze der Benzoldiazosulfonsäure sowie der Diazobenzolsäure zu widerlegen behalte ich mir vor.

Würzburg, im October 1894.

543. A. Heffter: Ueber zwei Cacteenalkaloide.

[Mittheilung aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. November.)

Es ist mir vor einiger Zeit gelungen, in verschiedenen Mitgliedern der Cacteenfamilie die Anwesenheit von Alkaloiden nachzuweisen. Diese Untersuchungen wurden veranlasst durch Mittheilungen eines früher in Mexico ansässigen deutschen Arztes, des Hrn. Dr. Friedrich Tischer, denen zu Folge die Indios des nördlichen Mexico's manche Cacteen als narkotische Genussmittel gebrauchen. Ueber die Einzelheiten der Benutzung dieser Pflanzen, sowie über die physiologischen Wirkungen der darin enthaltenen Stoffe ist bereits an anderer Stelle¹⁾ von mir berichtet worden. Hier sollen nur die Ergebnisse der chemischen Untersuchung der wirksamen Bestandtheile in Kürze mitgetheilt werden.

Die Darstellung grösserer Mengen der Cacteenalkaloide ist sehr erschwert durch die Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials. Wenn es mir gelungen ist, von zweien dieser Cacteenalkaloide zur Analyse hinlängliche Quantitäten zu erhalten, so war die Ursache davon, dass mir von der einen Art zufällig sehr viele Exemplare zur Verfügung

¹⁾ Arch. f. exper. Path. und Pharmakol. 34, Heft 1 u. 2.

standen und dass die andere untersuchte Cactee ausserordentlich viel von dem Alkaloid enthielt.

Die Methode der Darstellung der Alkaloide ist bereits an dem angeführten Orte ausführlich beschrieben worden, so dass hier darauf verwiesen werden kann.

Aus Anhalonium fissuratum, von welcher Pflanze mir 1000 Stück getrocknet und in Scheiben zerschnitten zur Verfügung standen, wurde ein krystallinisches Alkaloid isolirt, das ich Anhalin genannt habe. Diese Base bildet sternförmig gelagerte weisse Prismen und ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Chloroform und Petroleumäther. Sie kann indessen aus keinem dieser Lösungsmittel in analysenreiner Form erhalten werden, da sehr rasch Braunfärbung eintritt. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt das Anhalin glatt und ohne Zersetzung bei 115°.

In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle schnell ohne Färbung auf und die Lösung bleibt auch beim Erwärmen farblos. Auf Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure tritt Grünfärbung auf. Noch charakteristischer ist folgende Reaction: Beim Erwärmen mit wenig Salpetersäure löst sich das Alkaloid mit gelber Farbe, die sich auf Zusatz von Kalilauge in ein schönes, längere Zeit bleibendes Orangeroth verwandelt.

In wässrigen, mit Hülfe einer Mineralsäure hergestellten Alkaloidlösungen erzeugen die meisten Alkaloidreagentien amorphe Fällungen. Platinchlorid, Goldchlorid und Sublimat rufen in wässrigen Lösungen keine Niederschläge hervor, dagegen in alkoholischen Lösungen aus Tröpfchen bestehende Fällungen, die nicht krystallinisch erhalten werden konnten.

Mit einigen Säuren bildet das Anhalin gut charakterisirte, zur Analyse verwendbare Salze.

Anhalinsulfat, $(C_{10}H_{17}NO)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Dieses Salz bildet farblose, glänzende, bei 197° schmelzende Tafeln. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und verliert sein Krystallwasser schon über Schwefelsäure.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{17}NO)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$.

Procente:	H ₂ O	7.69,	C	55.56,	H	8.56,	N	6.43.	
Gef.	»	»	7.73, 7.53,	»	55.09, 55.22,	»	8.47, 8.23,	»	6.13.
			Ber. Procente: H ₂ SO ₄		22.68.				
			Gef.		»				22.44.

Somit kommt dem Anhalin die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO$ zu.

Anhalinchlorhydrat, $C_{10}H_{17}NO \cdot HCl$. Durch Umsetzen des Sulfats in wässriger Lösung mit Baryumchlorid erhält man das Chlorhydrat als gelblichen Syrup. Er wird in absolutem Alkohol gelöst,

und beim Zusatz von Aether erhält man die Verbindung in feinen, sehr zerfliesslichen Täfelchen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO \cdot HCl$.

Procente HCl 17.93,

Gef. » » 18.06.

Anhalinoxalat, $(C_{10}H_{17}NO)_2 \cdot (COOH)_2$, wird dargestellt durch Umkrystallisiren einer Lösung der freien Base mit Oxalsäure und ist in seinem äusseren Habitus und Löslichkeit der schwefelsauren Verbindung sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{17}NO)_2 \cdot (COOH)_2$.

Procento: $(COOH)_2$ 21.25.

Gef. » » 21.06.

Versuche, die Aufklärung über die Constitution des Anhalins hätten geben können, mussten wegen Mangels an Material unterbleiben. Denn trotz der grossen Menge Droge erhielt ich nur wenige Gramme, da ein Kilogramm der Cactusscheiben nicht mehr als 0.2 g Anhalinsulfat ergab.

Aus einer anderen mexicanischen Cactee, Anhalonium Williamsi, konnte ich ebenfalls eine krystallinische Base darstellen und zwar in sehr reichlicher Menge. Bei einem der Versuche wurden aus 20.30 g frischer Cacteen 18.1 g Alkaloid erhalten. Das entspricht einem Alkaloidgehalt von 0.89 pCt. Ein derartiger Reichthum an Alkaloid ist bei so stark wasserhaltigen Pflanzen bisher ohne Beispiel.

Da die Mutterpflanze in Mexico als »Pellote« bezeichnet wird, habe ich für das Alkaloid den Namen Pellotin vorgeschlagen.

Pellotin, $C_{13}H_{21}NO_3$. Die Base ist in Alkohol, Aceton, Aether und Chloroform leicht, schwerer in Petroläther löslich. In kaltem Wasser lösen sich nur Spuren. Aus Alkohol scheidet sie sich in harten, fast wasserhellen Tafeln ab, in kleineren Krystallen erhält man sie aus Petroläther. Der Geschmack ist intensiv und nachhaltend bitter. Der Schmelzpunkt liegt bei 110° . Die lufttrockenen Krystalle verlieren, bis 100° erhitzt, nichts an Gewicht, sind also frei von Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{21}NO_3$.

Gef. Procento: C 65.27, H 8.79, N 5.85.

» » 64.88, 65.01, » 9.17, 9.01, » 6.26.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit schwach gelblicher Farbe, die sich beim Erwärmen nicht ändert. Bei Zusatz eines kleinen Tropfens Salpetersäure tritt eine intensive Permanganatfärbung auf.

Wässrige Pellotinsalzlösungen geben mit den Alkaloidreagentien amorphe Niederschläge, die fast sämmtlich nach kurzer Zeit krystallinisch werden.

Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure geben sehr voluminöse, weisse, resp. citronengelbe Fällungen.

Mit Kaliumquecksilberjodid erhält man einen weiss-gelblichen Niederschlag, bald in kurze dicke Prismen übergehend.

Kaliumcadmiumjodid liefert farblose rechteckige Tafeln, zu moosähnlichen Formen vereinigt.

Kaliumwismuthjodid erzeugt zuerst einen amorphen, orange-farbigen Niederschlag, aus dem sich gekrümmte Nadeln bilden.

Mit Jodjodkalium entstehen nach einiger Zeit äusserst dünne, sehr lange Nadeln.

Das pikrinsaure Salz fällt in sternförmig gruppirten Prismen aus, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen.

Pellotinplatinchlorid, $(C_{13}H_{21}NO_3)_2H_2PtCl_6$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man zu einer salzsauren alkoholischen Pellotinlösung Platinchlorid zufügt. Goldgelbe, farnwedelähnliche Krystallaggregate, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{21}NO_3)_2H_2PtCl_6$.

Procente:	Pt 22.22,	Cl 23.91.
Gef. »	» 22.12, 22.05,	» 24.02.

Von einfachen Salzen habe ich das Oxalat und das Chlorhydrat dargestellt. Ersteres krystallisirt in Nadeln, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind.

Pellotinchlorhydrat, $C_{13}H_{21}NO_3 \cdot HCl$. Wasserhelle, harte Prismen des rhombischen Systems, die in Wasser sehr löslich, schwer löslich in Alkohol sind und kein Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{21}NO_3 \cdot HCl$.

Procente:	Cl 13.25.
Gef. »	» 13.21.

Mit Jodmethyl vereinigt sich die freie Base leicht zu einem festen krystallinischen

Jodmethylat, $C_{13}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J$. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man einige Gramme Pellotin in möglichst wenig Methylalkohol und fügt die äquivalente Menge Jodmethyl zu. Unter geringer Erwärmung treten zunächst einzelne Krystalle auf und in kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer weissen Krystallmasse. Durch Krystallisation aus Methylalkohol erhält man die Verbindung in schneeweissen Prismen, die nach vorheriger Sinterung bei 198° schmelzen. Sie enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° verloren wird, und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{24}NO_3J + H_2O$.

Procente:	H_2O 4.51,	J 33.33.
Gef. »	» 4.52,	» 33.21.

Durch Behandeln des Jodmethylats mit frisch gefälltem Silberchlorid erhält man leicht das

Chlormethylat, $C_{13}H_{21}NO_3 \cdot CH_3Cl$,

in schneeweissen feinen Nadelchen, die viel leichter löslich sind, als die Jodverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 226° . Krystallwasser ist nicht darin enthalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{21}NO_3Cl$.

Procente: Cl 12.26.

Gef. » » 11.92.

Es lässt sich nach der Zeisel'schen Methode nachweisen, dass das Pellotin Methoxylgruppen enthält. Eine Bestimmung mittels des von Zeisel angegebenen Apparats ergab folgende Zahl:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NO(OCH_3)_2$.

Procente: OCH_3 25.95.

Gef. » » 26.63.

Eine Methoxylgruppe würde verlangen 12.97 pCt. Demnach enthält also das Pellotinmolekül zwei Methoxylgruppen.

Erhitzt man Pellotin mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, so tritt bei $110-120^\circ$ eine starke Rothbraunfärbung der Flüssigkeit ein. Es gelingt nicht, irgend welche krystallinischen Producte daraus zu isoliren. Lässt man die Salzsäure bei nur 100° einwirken, so bleibt die Flüssigkeit nahezu farblos. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht mit mässigem Drucke Chlormethyl, mit grüner Flamme brennend. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt, wobei sie sich rasch braun und schliesslich schwarz färbte. Durch Ausschütteln mit Aether wurde eine sehr kleine Menge einer Base erhalten, die mit Platinchlorid ein orangerothes in Prismen krystallisirendes Doppelsalz lieferte.

Die Untersuchung des Pellotins und seiner Verbindungen werde ich fortsetzen.

544. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss der Carminsäure.

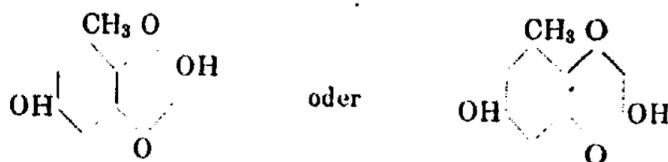
(Eingegangen am 20. October; Referent Hr. Täuber.)

Die Chemie der Carminsäure wurde bekanntlich in letzter Zeit dank den schönen Untersuchungen von v. Miller und Rohde¹⁾ um einen bedeutenden Schritt vorwärts gerückt. Die genannten Chemiker kommen, hauptsächlich auf Grund des Studiums der von Will und Leymann²⁾ entdeckten beiden Bromide der Carminsäure und deren

¹⁾ Diese Berichte 26, 2647.

²⁾ Diese Berichte 18, 3182.

Umwandlungen zu dem Schluss, der Farbstoff der Cochenille wäre ein Dioxymethyl- α -naphtochinon von der Formel:



Die Eigenschaften der Carminsäure stimmen im Allgemeinen mit der befürworteten Formel überein. Die elementare Zusammensetzung weicht jedoch von den für die Formel berechneten Werthen bedeutend ab. Gefunden wurde nämlich von verschiedenen Forschern ca. 54 pCt. C und gegen 5 pCt. H, während sich 64.7 pCt. C resp. 3.92 pCt. H berechnet. Demzufolge wird von v. Miller und Rohde angenommen, dass in der Carminsäure nicht ein Dioxymethyl- α -naphthoquinon als solches vorliegt, sondern ein nach Art des Trichinoyls oder der Leucensäure hydratisirtes Chinon, welches analog den genannten Körpern das Wasser unvollständig und nur unter theilweiser Zersetzung verliert. Die so corrigirte Formel der Carminsäure erfordert nun nur 55 pCt. C und das noch vorhandene Deficit wird von v. Miller und Rohde mit Recht darauf zurückgeführt, dass die bis jetzt analysirte Carminsäure, weil nicht krystallisirt, wohl nicht absolut rein war.

Im hiesigen Laboratorium wurden bereits seit längerer Zeit Versuche mit der Carminsäure ausgeführt, wobei das Hauptaugenmerk auf die Reindarstellung dieses Stoffes gelenkt war. Als dann die citirte Arbeit von v. Miller und Rohde erschien, wurde versucht, die von den genannten Autoren gezogenen Schlüsse über die Constitution der Carminsäure an Hand anderer Gesichtspunkte zu prüfen.

Die erhaltenen Resultate sind im Nachfolgenden niedergelegt.

a) Reindarstellung der Carminsäure.

Sehr fein gepulverte Cochenille wird mit Wasser ausgekocht und zu der filtrirten Lösung entweder Baryumhydrat oder Bleizucker zugesetzt. In beiden Fällen wird ein dunkel-rothvioletter Niederschlag erhalten, während die Flüssigkeit farblos wird. Die Verarbeitung beider Niederschläge erfolgt auf gleiche Art, jedoch ist die Bleifällung vorzuziehen, da die mit Baryumhydroxyd erzielte stets magnesiainhaltig ist, ein Umstand der zu unnöthigen Complicationen bei den folgenden Operationen führen würde. Der Bleiniederschlag wird zwischen Filtrirpapier ausgepresst und sodann in einem Mörser mit 98 pCt. Alkohol verrieben. Zu der Suspension setzt man nun tropfenweise unter Umrühren aus einer Bürette conc. Schwefelsäure hinzu, wobei jeder Ueberschuss der letzteren sorgfältig vermieden werden muss. Sobald die violette Farbe des Niederschlages beinahe verschwunden

ist, filtrirt man von dem gebildeten Bleisulfat ab. Das gelblich-rothe Filtrat wird nun bei möglichst niedriger Temperatur langsam abgedampft. Es ist von grosser Wichtigkeit, dass das Eindampfen dieser Lösung bei möglichst niedriger Temperatur geschieht, da Carminsäurelösungen, besonders die wässrigen, auf ihren Kochpunkt oder sogar nicht ein Mal so weit erhitzt, bedeutend verändert werden, indem die aus ihnen erhaltbare Carminsäure nur als amorphe gummiartige Substanz erscheint und mitunter, wenn die Lösungen für längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt waren, vollständig unlöslich in Alkohol ist.

Nach dem Verdunsten der Carminsäurelösung hinterbleibt eine amorphe, glänzende, brüchige Masse zurück, welche mit Leichtigkeit vom Gefäss getrennt werden kann. Sobald die Substanz Anzeichen von Klebrigkeit besitzt, darf man sicher sein, dass der Process nicht normal verlaufen ist.

Der Verdampfungsrückstand besitzt bereits sämtliche von den früheren Forschern beschriebene Eigenschaften der Carminsäure. Er stellt aber durchaus nicht reine Carminsäure vor. Zum Zweck der weiteren Reinigung verfährt man wie folgt: Die pulverisirte Masse wird mit kaltem, absolutem Alkohol behandelt, wobei sie sich zum grössten Theil löst. Nach einiger Zeit wird filtrirt und das Filtrat mit dem mehrfachen Volum von Aether, Benzol oder Chloroform versetzt. Hierbei scheidet sich ein körniger, feurig-rother Niederschlag ab, welcher nach einigem Stehen abfiltrirt wird und nach tüchtigem Waschen mit Benzol oder Chloroform getrocknet wird. Sollte das trockene Product sich stellenweise gebräunt haben, so wird es von Neuem in Alkohol gelöst und zum zweiten Mal durch Benzol oder Chloroform ausgefällt. Die Substanz erscheint so als compacte, feurig roth gefärbte Masse. Um sie in krystallinischem Zustande zu erhalten, löst man sie in absolutem Alkohol und lässt die Lösung ganz langsam verdampfen. Es scheiden sich nach und nach rothe prismatische Kryställchen ab, die unter dem Mikroskop wohl ausgebildet erscheinen. Man kann übrigens auch die Carminsäure krystallisirt erhalten, wenn man das Filtrat von den oben erwähnten Benzol- oder Chloroformfällungen langsam verdampfen lässt. Die an den Wänden anhaftenden Krystalle werden gesammelt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Das Filtrat von den Krystallen endlich hinterlässt bei vollständigem Eindampfen eine dunkelbraune, klebrige Masse, welche ohne Zweifel die Verunreinigungen der Rohcarminsäure repräsentirt, welche die Krystallisation erschweren resp. mitunter gänzlich verhindern. Es muss übrigens hervorgehoben werden, dass die wässrige Lösung der krystallisirten Carminsäure keine Krystalle beim Verdampfen liefert, sondern eine amorphe, der Rohcarminsäure ähnliche Masse, die jedoch eine weit reinere und feurigere Farbe besitzt.

Die krystallisirte Carminsäure unterscheidet sich in ihren Eigenschaften nicht viel von den der früher beschriebenen Producte. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwieriger in absolutem Alkohol, sehr wenig in Aether und unlöslich in Benzol und Chloroform.

Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von nur geringen Mengen von Baryum- oder Calciumhydrat zunächst braune Fällungen, deren Farbe jedoch bei weiterem Zusatz dieser Hydroxyde violett wird, ein Umstand der darauf hinweist, dass die Carminsäure zwei Reihen von Verbindungen mit Basen bilden kann. Die Fällungen mit Blei- und Aluminiumacetat sind ebenfalls violett gefärbt, die mit Zinnchlorid scharlachroth.

Die alkoholische Lösung der Carminsäure zeigt im Spectrum drei nicht besonders gut begrenzte Bänder; das eine liegt im Grün, die anderen im Blau. Die alkalische Lösung zeigt ebenfalls drei Bänder, welche im Vergleich zu den vorerst erwähnten etwas nach dem weniger brechbaren Ende verschoben sind — sie kommen nämlich im Gelb und Grün zum Vorschein. Im Capillarrohr erhitzt, zeigt die Carminsäure keinen Schmelzpunkt. Bereits bei 130° fängt ihre Farbe an dunkler zu werden. Die Dunkelfärbung nimmt mit dem Zuwachs der Temperatur zu und bei 205° erscheint die Masse total schwarz und nimmt an Volum etwas zu.

Es sei erwähnt, dass auch wir den Befund Hlasiwetz's und Grabowski's¹⁾ über die vermeintliche Glycosidnatur der Carminsäure nicht bestätigen konnten. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Schwefelsäure wird die Farbe der Lösung nicht verändert und nach Entfernung des Farbstoffs kann eine geringe Menge einer die Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz nur dann beobachtet werden, wenn die Carminsäure nicht ganz rein war²⁾.

Schliesslich möge noch einer eigenthümlichen Eigenschaft der Carminsäure Erwähnung gethan werden, die, wie es scheint, bis jetzt noch nicht beobachtet wurde. Setzt man zu einer wässrigen Lösung der Carminsäure etwas Thierkohle, so verschwindet die rothe Farbe der Lösung sofort, die Thierkohle schwillt enorm auf, die ganze Masse wird gelatinös und so steif, dass, wenn man den Versuch in einem schmalen Frobirglase ausführt, man dasselbe umkehren kann, ohne dass der Inhalt ausgeschüttet wird. Alkohol entzieht dieser Verbindung der Thierkohle mit Carminsäure nichts. Alkalien hingegen wirken zerstörend ein, indem einerseits die Carminsäure,

¹⁾ Ann. d. Chem. 141, 333.

²⁾ Das Filtrat von dem oben erwähnten Bleiniederschlag der Carminsäure liefert bekanntlich nach dem Entbleien und theilweisen Verdampfen Tyrosin. Die Mutterlaugen von letzterem enthalten nicht unbedeutliche Mengen einer die Fehling'sche Lösung reducirende Substanz.

andererseits die Thierkohle so zu sagen regenerirt werden. Letztere nimmt nach dieser Behandlung ihr gewöhnliches Aussehen an und schrumpft auf ihr ursprüngliches Volumen zusammen. Das geschilderte Verhalten der Carminsäure gegenüber der Thierkohle mag vielleicht bei zukünftigen Studien über die immer noch nicht aufgeklärte Ursache der entfärbenden Wirkung der Thierkohle von Interesse sein.

Analyse: Die Substanz wurde bis zur Gewichtskonstanz im Kohlensäurestrom bei 115° getrocknet.

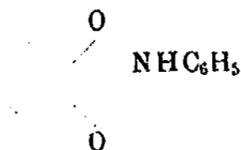
Ber. für $C_{11}H_{12}O_6$ (Methyldioxy-naphtochinon + 2 H₂O)

Procente: C 55.00, H 5.00.

Gef. » » 54.78, » 5.03.

b) Anilid der Carminsäure.

Die Annahme, Carminsäure wäre ein Naphtochinonderivat, liess erwarten, dass sich der besagte Körper gegenüber gewissen Reagentien ebenso verhalten wird, wie Naphtochinon selbst. Als äusserst charakteristisch für die Chinone überhaupt ist bekanntlich die von Zincke so eingehend studirte Reaction dieser Körper mit primären Aminen zu bezeichnen. Das α -Naphtochinon reagirt mit Leichtigkeit mit Anilin unter Bildung eines sog. Anilids, dem Liebermann¹⁾ die Constitutionsformel



zuertheilte. Es war demnach zu prüfen, ob sich Carminsäure gegenüber dem Anilin analog verhalten würde. Der Versuch wurde wie folgt ausgeführt: Cochenille wurde fein zermahlen und mit Wasser einige Zeit lang gekocht. Nach dem Abfiltriren wurde die Carminsäure mit Bleiacetat ausgefällt. Der Niederschlag wurde weiter ebenso behandelt, wie bereits oben beschrieben wurde. Die alkoholische Lösung wurde mit Chloroform gefällt, die Fällung mit Chloroform und Aether gewaschen, sofort in siedendem Alkohol gelöst, mit Anilin versetzt, stark²⁾ bei Siedetemperatur des Alkohols concentrirt und stehen gelassen. Ueber Nacht schieden sich dann prächtige, rubinrothe Krystalle ab, die abfiltrirt, mit kaltem absoluten Alkohol, dann mit Aether gewaschen und endlich im Kohlensäurestrom getrocknet wurden. Der erhaltene Körper repräsentirt das Anilid der Carminsäure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 211. 82.

²⁾ Zu concentrirt darf jedoch die Lösung nicht sein, da sonst unveränderte Carminsäure durch Anilin gefällt wird.

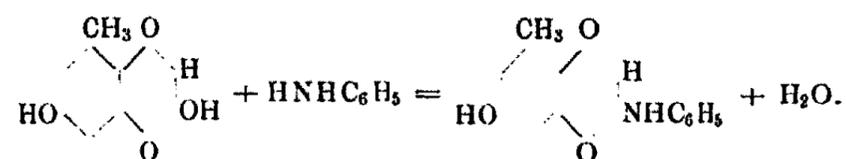
Der beschriebene Weg führt am sichersten zu dem gewünschten Resultate. Es ist jedoch hervorzuheben, dass es nicht immer gelingt, das Anilid der Carminsäure rein zu gewinnen. Es ist auch manches Mal passiert, dass die Ausbeute an Anilid geradezu verschwindend war — Thatsachen, deren Ursache wir nicht aufzuklären vermochten. Es scheint jedoch, dass die erste Bedingung eines normalen Verlaufes der Reaction möglichste Reinheit der angewandten Carminsäure ist. Versuche beispielsweise, die mit nach de la Rue's Methode dargestellter Carminsäure ausgeführt wurden, waren immer sehr ungünstig ausgefallen: das erhaltene Anilid war stark verunreinigt und konnte nicht weiter gereinigt werden.

Die nach der zuerst erwähnten Methode erhaltenen Krystalle des Carminsäureanilids besaßen folgende Eigenschaften. Unter dem Mikroskop betrachtet stellen sie lange, flache Prismen dar, welche im durchfallenden Licht orangeroth erscheinen. Im reflectirten Licht sind sie prachtvoll rubinroth und glasglänzend.

Beim Erhitzen der Substanz im Capillarrohr wird sie gegen 130° dunkler und schmilzt unter starkem Aufschäumen bei $189-190^{\circ}$. Bei schnellem Erhitzen kann der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt um 3° erhöht werden.

Das Anilid löst sich in Wasser, Alkohol und Aceton; es ist schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin, Benzol und Chloroform. In siedendem Anilin löst es sich ziemlich leicht und krystallisiert beim Erkalten des Lösungsmittels theilweise heraus.

Die Lösung in Alkalien unterscheidet sich wenig von der der Carminsäure. Was die Zusammensetzung des gebildeten Anilids, wie auch seine Constitution und Bildungsweise anbelangt, so ist wohl anzunehmen, dass die Reaction hier ebenso verläuft wie zwischen Anilin und Oxynaphtochinon. Für letztere Reaction hat Liebermann nachgewiesen, dass der Anilinrest an Stelle des Hydroxyls des Oxynaphtochinons tritt, demnach wäre unter Zugrundelegung der Miller-Rohde'schen Formel für die Carminsäure die Reaction zwischen letzterer und dem Anilin wie folgt zu formuliren:



Es war demnach zu hoffen, dass das Anilid der Carminsäure der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ entsprechen würde, indess überzeugten uns alsbald Analysen, dass in Wirklichkeit die Zusammensetzung durch den Ausdruck $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$ oder $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ gegeben ist, dass also im Carminsäureanilid ausser den beiden von v. Miller und

Rohde in der Carminsäure angenommenen Molekeln Wasser noch eine dritte enthalten ist.

Die Substanz wurde für die Analyse im Kohlensäurestrom bei 120° getrocknet, wobei sie sich etwas dunkler färbte. Höheres Erhitzen war nicht rathsam, da das Product anscheinend etwas angegriffen wird.

Analyse der reinsten Probe:

Ber. Procente: C 61.26, H 5.70, N 4.20
Gef. » » 61.32, » 5.20, » 3.98.

Ueber die Natur der erwähnten Molekeln Wasser können keine Vermuthungen aufgestellt werden. Es ist wohl nicht anzunehmen, dass zwei von denselben im Anilid ebenso gebunden sind, wie es von v. Miller und Rohde für die beiden Wassermolekeln der Carminsäure angenommen wurde, obwohl ein sicherer Blick für diese Verhältnisse nur dann gewonnen wäre, wenn Körper wie Leukonsäure oder Trichinoyl auf ihr Verhalten primären Aminen gegenüber eingehend geprüft sind.

Erwähnt sei schliesslich noch, dass sich das Carminsäureanilid siedenden Alkalien gegenüber ebenso verhält wie α -Naphtochinonanilid, d. h. es liefert Anilin, welches durch Destillation mit Leichtigkeit nachgewiesen werden konnte. Hierbei bleibt im Rückstande (den qualitativen Reactionen nach zu schliessen) Carminsäure zurück, und nicht etwa eine Oxycarminsäure, ein Umstand der dafür spricht, dass der Anilinrest im Anilid der Carminsäure jedenfalls nicht an solchem Orte der Molekel substituirt war, dass seine Eliminirung die Substitution einer Hydroxylgruppe zur Folge hätte.

Kersal, Manchester.

545. Emil Fischer: Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das verschiedene Verhalten der stereoisomeren Hexosen gegen Hefe hat Thierfelder und mich zu der Hypothese geführt, dass die activen chemischen Agentien der Hefezelle nur in diejenigen Zucker eingreifen können, mit denen sie eine verwandte Configuration besitzen¹⁾.

Diese stereochemische Auffassung des Gährprocesses musste an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es möglich war, ähnliche Ver-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2036.

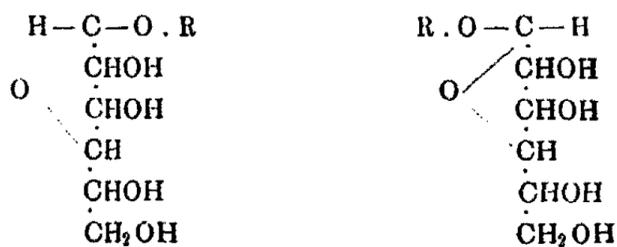
schiedenheiten auch bei den vom Organismus abtrennbaren Fermenten, den sogenannten Enzymen, festzustellen.

Das ist mir nun in unzweideutiger Weise zunächst für zwei glucosidspaltende Enzyme, das Invertin und Emulsin, gelungen. Das Mittel dazu boten die künstlichen Glucoside, welche nach dem von mir aufgefundenen Verfahren aus den verschiedenen Zuckern und den Alkoholen in grosser Zahl bereitet werden können¹⁾. Zum Vergleich wurden aber auch mehrere natürliche Producte der aromatischen Reihe und ebenso einige Polysaccharide, welche ich als die Glucoside der Zucker selbst betrachte, in den Kreis der Untersuchung gezogen. Das Ergebniss derselben lässt sich in den Satz zusammenfassen, dass die Wirkung der beiden Enzyme in auffallender Weise von der Configuration des Glucosidmoleküls abhängig ist.

Versuche mit Invertin.

Das Enzym lässt sich bekanntlich aus der Bierhefe mit Wasser auslaugen und soll aus der Lösung durch Alkohol unverändert gefällt werden. Aus den später angeführten Gründen habe ich auf die Isolirung desselben verzichtet. Die nachfolgenden Versuche sind vielmehr direct mit einer klar filtrirten Lösung angestellt, welche durch 15stündige Digestion von 1 Theil lufttrockener Bierhefe (*Saccharomyces cerevisiae*, Typus Froberg, Reincultur) mit 15 Theilen Wasser bei 30–35° bereitet war.

Alkoholglucoside. Wie ich früher dargelegt habe, lässt die von mir experimentell sehr wahrscheinlich gemachte Glucosidformel die Existenz von 2 Stereoisomeren voraussehen, welche sich nur durch die Anordnung an dem asymmetrischen Kohlenstoff der Glucosidogruppe unterscheiden. Für die Derivate der Hexosen würden dieselben folgende Configurationen haben:



Von den beiden Verbindungen des Traubenzuckers mit dem Methylalkohol habe ich eine isolirt und als Methylglucosid beschrieben. Die zweite entsteht, wie ich ganz richtig vermuthete, gleichzeitig und befindet sich in der syrupösen Mutterlauge²⁾. In der Isolirung derselben ist mir aber Hr. Alberda van Ekenstein³⁾ zuvor-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2400.

²⁾ Diese Berichte 26, 2404.

³⁾ Recueil d. trav. chim. d. Pays-Bas. 13, 183.

gekommen. Mit einer Probe der Krystalle, welche derselbe mir gütigst überlassen hat, konnte ich die Substanz dann ebenfalls krystallisiert erhalten.

Ich schlage vor, das neue Isomere als β -Verbindung von dem älteren α -Methylglucosid zu unterscheiden und die gleiche Bezeichnungweise für alle Isomeren derselben Ordnung vorläufig zu gebrauchen. Wie ich früher schon mitgeteilt habe, wird das α -Methylglucosid durch das Invertin gespalten. Nach 20 stündiger Wirkung der zehnfachen Menge obiger Enzymlösung bei 30--35° war ungefähr die Hälfte in Traubenzucker verwandelt.

Unter denselben Bedingungen blieb das β -Methylglucosid ganz unverändert. Das ist besonders auffallend, da dasselbe nach der Beobachtung von v. Ekenstein durch verdünnte Säuren viel rascher als das Isomere hydrolysiert wird.

Das krystallisierte Aethylglucosid¹⁾ verhält sich gegen Invertin, wie die α -Methylverbindung und gehört also offenbar zur α -Reihe.

Benzyl- und Glyceringlucosid wurden bisher nicht krystallisiert erhalten. Die amorphen Producte sind höchst wahrscheinlich ein Gemisch von α - und β -Verbindung. In der That werden sie durch das Invertin angegriffen, aber unvollständiger gespalten als die reinen α -Glucoside.

Alle übrigen bisher bekannten Alkoholglucoside, welche sich von anderen Zuckerarten ableiten, wie Methyl- und Aethyl-Galactosid, Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Arabinosid, Methyl- und Aethyl-Rhamnosid, werden von der Enzymlösung garnicht angegriffen. Die fünf ersten sind krystallisiert, und man könnte denken, dass sie die β -Formen darstellen; ich halte das aber für unwahrscheinlich, da sie genau so wie das α -Methylglucosid bereitet wurden. Immerhin ist es wünschenswerth, auch hier die Isomeren zu suchen und ihr Verhalten gegen das Enzym zu prüfen.

Besonderes Interesse schien mir endlich die Prüfung eines Derivats der *l*-Glucose darzubieten. Ich habe deshalb die Methylverbindung derselben, welche ich Methyl-*l*-Glucosid nennen will, in derselben Weise wie das α -Methylderivat des Traubenzuckers dargestellt.

Leider konnte für den Versuch keine reine krystallisierte *l*-Glucose benutzt werden, weil sie zu schwer zugänglich ist, und in Folge der Verwendung von nicht ganz reinem Zucker ist bisher die Isolirung der krystallisierten Glucoside misslungen. Dagegen wurde ein Syrup erhalten, welcher unzweifelhaft die Glucoside und zwar nach der Bereitungsweise hauptsächlich die α -Verbindung enthält. Da ferner das Präparat ganz frei von Zucker war, so konnte die Wirkung der

¹⁾ E. Fischer und L. Beensch, diese Berichte 27, 2479.

Sie würden sich also zu einander verhalten wie Methylglucosid zu Methylgalactosid, von welchen nur das erstere durch Invertin zerlegt wird.

Inulin und Stärke in Form von Stärkekleister werden durch die Invertinlösung nicht verändert ¹⁾.

Aromatische Glucoside. Auf Salicin, Coniferin, Phloridzin und das von Michael künstlich dargestellte Phenolglucosid ²⁾ übt die Invertinlösung keine Wirkung aus; dagegen spaltet sie aus dem Amygdalin mit Leichtigkeit Traubenzucker ab. Da hierbei aber weder Bittermandelöl noch Blausäure entstehen, so ist der Vorgang offenbar ganz anders, als bei der Einwirkung von Emulsin. Es scheint vielmehr, dass von den beiden Molekülen Traubenzucker, welche im Amygdalin vielleicht als Maltose enthalten sind, nur die Hälfte durch das Invertin herausgelöst wird. Diese Beobachtung deutet auf eine Art der Glucosidspaltung, welche bis jetzt ohne Analogie dasteht, und ich werde dieselbe weiter verfolgen.

Ueber die praktische Behandlung der Invertinlösung ist noch Folgendes zu bemerken. Wenn dieselbe nicht mit antiseptischen Mitteln versetzt ist oder nicht sehr kalt gehalten wird, so beginnt sie schon nach einigen Tagen zu faulen, wobei sie trübe wird und einen üblen Geruch annimmt. Bei den hydrolytischen Versuchen kann man diese Gefahr, welche durch die höhere Temperatur vergrößert wird, durch Zusatz von Chloroform vermeiden, denn dasselbe verhindert die Wirkung des Enzyms nicht. Anders verhält sich das Phenol, welches in der Lösung sofort einen Niederschlag erzeugt; schon bei Zusatz von 1 pCt. Phenol zur frischen Enzymlösung war die Hydrolyse merklich verringert und bei 2 1/2 pCt. war sie gänzlich aufgehoben. In allen Fällen aber ist es rathsam, die Enzymlösung frisch bereitet zu verwenden. An Stelle derselben kann man übrigens auch direct die mit Wasser angeschlemmte Hefe benutzen, wenn die Lebendthätigkeit der Zellen und die damit verknüpfte Gährwirkung in der bekannten Weise durch Zusatz von Chloroform aufgehoben wird.

Alle zuvor beschriebenen Versuche wurden mit *Saccharomyces cerevisiae*, Typus Froberg, angestellt. Ich habe mich aber überzeugt, dass der Typus Saaz sowohl auf die Alkoholglucoside wie auf die Maltose in der gleichen Weise wirkt. Dagegen darf man erwarten, dass die *Saccharomyces*-Arten, welche Maltose nicht vergähren, wie *S. exiguus*, *Ludwigii* oder *apiculatus* auch kein Glucosid spaltendes Enzym bereiten. Für die Milchzuckerhefe kann ich schon jetzt die Richtigkeit dieser Annahme behaupten.

¹⁾ Dass Inulin von dem nach der Vorschrift von Barth isolirten Invertin nicht verändert wird, hat schon Kiliani (Ann. d. Chem. 205, 189) beobachtet.

²⁾ Michael, Compt. rend. 89, 355.

Anders als die frisch bereitete Enzymlösung verhält sich das feste käufliche Invertin; denn ein von E. Merck in Darmstadt bezogenes Präparat zeigte zwar noch eine ziemlich kräftige Wirkung auf Rohrzucker, liess aber das α -Methyl-Glucosid und die Maltose unverändert. Ob diese Abschwächung der Wirksamkeit durch die angewandte Hefe oder die Art der Isolirung bedingt ist, oder ob neben dem bekannten Invertin in der Hefe ein neues, stärker hydrolysirendes Enzym enthalten ist, hoffe ich bald durch den Versuch entscheiden zu können.

Versuche mit Emulsin.

Für dieselben diene ein von E. Merck bezogenes Präparat, welches eine kräftige Wirkung auf Amygdalin ausübte. 1 Theil des Enzyms wurde mit 2 Theilen des zu prüfenden Glucosids und 20 Theilen Wasser 15—20 Stunden bei 30—35° gehalten.

Mit dem Invertin stimmt das Emulsin insofern genau überein, als es nur die Glucoside des Traubenzuckers angreift, dagegen die früher erwähnten Galactoside, Arabinoside, Rhamnoside und das Methyl-*D*-Glucosid unverändert lässt.

Dagegen zeigt sich ein scharfer Unterschied der beiden Enzyme gegenüber dem α - und β -Methylglucosid; denn wie das erste von dem Invertin, so wird das zweite ausschliesslich von dem Emulsin angegriffen. Ein quantitativer Versuch ergab, dass von dem β -Methylglucosid unter den oben erwähnten Bedingungen 90 pCt. durch das Emulsin in Traubenzucker verwandelt waren, während unter denselben Verhältnissen die α -Verbindung keine nachweisbare Hydrolyse erfuhr.

Allerdings werden die Glucoside des Glycerins und Benzylalkohols nicht allein von Invertin, sondern auch von dem Emulsin theilweise gespalten. Aber diese amorphen Producte sind offenbar, wie man schon aus der Art der Darstellung schliessen muss und wie schon oben betont wurde, Gemische von α - und β -Verbindung.

Dass viele natürliche aromatische Glucoside, wie Salicin, Coniferin, Arbutin u. s. w. oder das künstlich bereitete Phenolglucosid durch Emulsin hydrolysiert werden, ist bekannt. Da dieselben Producte vom Invertin nicht angegriffen werden, obschon die dabei entstehenden Phenole dem letzteren wegen der grossen Verdünnung keinen Schaden thun könnten, so darf man annehmen, dass jene Glucoside der β -Reihe (Analoge des β -Methylglucosids) angehören.

Maltose¹⁾ und Rohrzucker werden von Emulsin unter den oben angegebenen Bedingungen nicht in nachweisbarer Menge gespalten. Die Wirkung des Emulsins auf den Milchzucker scheint noch nicht

¹⁾ Vergl. v. Mering, Zeitschr. für physiolog. Chemie 5, 190.

geprüft worden zu sein. Zu meiner Ueberraschung habe ich gefunden, dass hier die Hydrolyse leicht stattfindet. Eine Lösung von 2 g Milchzucker in 20 ccm Wasser wurde mit 0.5 g Emulsin versetzt und 22 Stunden auf 35° erwärmt. Zum Nachweis der Spaltungsproducte diente die Osazonprobe. Zu dem Zwecke wurde die Flüssigkeit mit wenig Natriumacetat versetzt, auf dem Wasserbade einige Minuten erwärmt, von dem ausgefallenen amorphen Niederschlag abfiltrirt und nach Zusatz von 2 g Phenylhydrazin und 0.7 g reiner Essigsäure 1¼ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der schon in der Wärme entstehende Niederschlag der Osazone wurde nach dem Erkalten filtrirt und durch Auskochen mit viel Wasser vom Lactosazon befreit. Der Rückstand betrug 0.6 g. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt schmolz derselbe bei 203—205° und zeigte die Zusammensetzung der Phenylhexosazone (Gef. N 15.7 Ber. N 15.6). Das Präparat war unzweifelhaft Hexosazon und zwar ein Gemisch von Glucosazon und Galactosazon.

Bei Maltose und Milchzucker zeigt sich also ein ähnlicher Gegensatz zwischen Invertin und Emulsin, wie bei den α - und β -Glucosiden, obschon der Unterschied in der Configuration der beiden Zucker von anderer Ordnung ist.

Enzym der Kefirkörner.

Nachdem die Wirkung des Invertins auf die Maltose beobachtet und dadurch die directe Vergährbarkeit des Zuckers recht zweifelhaft geworden war, lag die Vermuthung nahe, dass die Milchzuckerhefe auch ein Enzym bereite, welches den Milchzucker spalte und so dessen Gährung ermögliche. Leider stand mir nicht soviel reine Milchzuckerhefe zur Verfügung, um den Versuch ebenso wie mit Bierhefe durchzuführen. Ich habe deshalb zunächst Kefirkörner benutzt. Das Resultat entsprach den Erwartungen. Der durch ein Pukall'sches Thonfilter klar filtrirte wässrige Auszug der Körner zerlegte reichliche Mengen von Milchzucker bei 30—35° im Laufe von 20 Stunden in seine Componenten, welche wie oben durch die Osazonprobe nachgewiesen wurden. Unter denselben Bedingungen blieb die Maltose unverändert. Ich werde das Experiment sobald wie möglich mit reiner Milchzuckerhefe wiederholen und auch die Isolirung des Enzyms versuchen.

Dass ein solches Milchzucker spaltendes Agens in *Saccharomyces* Kefir und in *Saccharomyces Tyrocola* (Käsehefe) enthalten sei, ist schon von Beyerinck¹⁾ behauptet worden. Aber die Art, wie er die Wirkung der sogen. »Lactase« auf den Milchzucker mit Hülfe

¹⁾ »Die Lactase, ein neues Enzym« (Centralbl. für Bacteriologie und Parasitenkunde 6, S. 44).

von Leuchtbakterien beweisen will, ist wohl geeignet, ernste Bedenken gegen die Zuverlässigkeit des Resultats zu erwecken. In der That ist denn auch Beyerinck's Ansicht von Schnurman's Stekhoven¹⁾ sehr bestimmt bestritten worden. Letzterer kommt vielmehr zu dem Schluss, dass das Enzym der Kefirhefe zwar den Rohrzucker und die Raffinose, aber nicht den Milchzucker zerlege. Die Frage, wer hier Recht hat, lässt sich leicht entscheiden, wenn man den Versuch mit reiner Kefirhefe so anstellt, wie er oben für die Kefirkörner beschrieben ist. Ich werde denselben ausführen, so bald mir eine genügende Menge der Hefe zur Verfügung steht.

Ferner beabsichtige ich, noch einige verwandte Enzyme, wie die Glucose, das Ptyalin, Myrosin und die Pancreasfermente zum Vergleich heranzuziehen und die Versuche auch auf die selteneren Polysaccharide, wie Isomaltose, Turanose, Melibiose, Melitriose, Trehalose, Melezitose, die künstlichen Dextrine etc. zu übertragen. Zweifellos werden sich dann noch mehr solcher Gegensätze zeigen, wie sie zwischen dem Invertin und Emulsin jetzt festgestellt sind.

Aber schon genügen die Beobachtungen, um principiell zu beweisen, dass die Enzyme bezüglich der Configuration ihrer Angriffsobjecte ebenso wählerisch sind, wie die Hefe und andere Mikroorganismen. Die Analogie beider Phänomene erscheint in diesem Punkte so vollkommen, dass man für sie die gleiche Ursache annehmen darf, und damit kehre ich zu der vorher erwähnten Hypothese von Thierfelder und mir zurück. Invertin und Emulsin haben bekanntlich manche Aehnlichkeit mit den Proteinstoffen und besitzen wie jene unzweifelhaft ein asymmetrisch gebautes Molekül. Ihre beschränkte Wirkung auf die Glucoside liesse sich also auch durch die Annahme erklären, dass nur bei ähnlichem geometrischem Bau diejenige Annäherung der Moleküle stattfinden kann, welche zur Auslösung des chemischen Vorganges erforderlich ist. Um ein Bild zu gebrauchen, will ich sagen, dass Enzym und Glucosid wie Schloss und Schlüssel zu einander passen müssen, um eine chemische Wirkung auf einander ausüben zu können. Diese Vorstellung hat jedenfalls an Wahrscheinlichkeit und an Werth für die stereochemische Forschung gewonnen, nachdem die Erscheinung selbst aus dem biologischen auf das rein chemische Gebiet verlegt ist. Sie bildet eine Erweiterung der Theorie der Asymmetrie, ohne aber eine directe Consequenz derselben zu sein; denn die Ueberzeugung, dass der geometrische Bau des Moleküls selbst bei Spiegelbildformen einen so grossen Einfluss auf das Spiel der chemischen Affinitäten ausübe, konnte meiner Ansicht nach nur durch neue thatsächliche Beobachtungen gewonnen werden. Die bis-

¹⁾ Koch's Jahresbericht über Gährungsorganismen 1891, 136.

herige Erfahrung, dass die aus zwei asymmetrischen Componenten gebildeten Salze sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt unterscheiden können, genügte dafür sicher nicht. Dass man die zunächst nur für die complicirten Enzyme festgestellte Thatsache bald auch bei einfacheren asymmetrischen Agentien finden wird, bezweifle ich ebensowenig wie die Brauchbarkeit der Enzyme für die Ermittlung der Configuration asymmetrischer Substanzen.

Die Erfahrung, dass die Wirksamkeit der Enzyme in so hohem Grade durch die moleculare Geometrie beschränkt ist, dürfte auch der physiologischen Forschung einigen Nutzen bringen. Noch wichtiger für dieselbe aber scheint mir der Nachweis zu sein, dass der früher vielfach angenommene Unterschied zwischen der chemischen Thätigkeit der lebenden Zelle und der Wirkung der chemischen Agentien in Bezug auf moleculare Asymmetrie thatsächlich nicht besteht. Dadurch wird insbesondere die von Berzelius, Liebig u. A. so häufig betonte Analogie der lebenden und leblosen Fermente in einem nicht unwesentlichen Punkte wieder hergestellt. —

Bei der Ausführung obiger Versuche habe ich mich der eifrigen und geschickten Beihülfe des Hrn. Dr. Paul Rehländer erfreut. Ferner bin ich für die Ueberlassung von reingezüchteten Hefen den HH. Dr. H. Thierfelder, Prof. M. Delbrück und Dr. O. Reinke zu grossem Danke verpflichtet.

546. Rob. Henriques: Ueber Thioderivate des β -Naphtols.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Studien, die auf einem vollkommen andern Gebiete liegen, haben mich veranlasst, die Einwirkung des gewöhnlichen Halbchlorschwefels, S_2Cl_2 , auch auf verschiedene Körperklassen der aromatischen Reihe zu studiren, und es hat sich dabei gezeigt, dass dieses Reagens in erster Linie mit Phenolen und Phenoläthern in glatter Weise derart reagirt, dass das gesammte Chlor in Form von Salzsäure abgespalten wird, während der Schwefel in organische Bindung tritt. Genauer ist nun die Umsetzung zwischen β -Naphtol und Chlorschwefel verfolgt worden; über die dabei erhaltenen Resultate geben die folgenden Zeilen Rechenschaft.

Man leitet die in Rede stehende Reaction, die sich zwischen 2 Molekülen Naphtol und 1 Molekül Chlorschwefel abspielt, am besten wie folgt. β -Naphtol wird in der fünffachen Menge Chloroform gelöst und in die beim Erkalten zu einem Brei erstarrende Maasse die theoretische Menge Chlorschwefel, mit Chloroform verdünnt, eingetröpfelt.

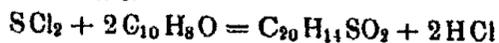
Unter ganz geringer Erwärmung entweichen Ströme von Salzsäuregas, und überlässt man schliesslich die Masse einige Stunden der Ruhe, so ist die Reaction beendet und der gesammte Chlorschwefel verschwunden. Man trennt nun den dicken Krystallbrei von der bräunlich gefärbten Chloroformlösung, wäscht mit wenig Chloroform nach und trocknet den Rückstand, der etwa 85 pCt. vom Gewicht angewandten Naphtols beträgt und eine gelblich-weiße krystallinische Masse darstellt. Dieselbe besteht aus einem Gemenge zweier Verbindungen, die man durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte trennt. Es gehen dabei ungefähr 15 pCt. mit intensiv gelber Farbe in Lösung, während der Rückstand, der das Hauptproduct der Reaction repräsentirt, fast weiss zurückbleibt und durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol, Eisessig oder Essigäther gereinigt, in Gestalt farbloser, gut ausgebildeter kleiner Krystalle vom Schmp. 211° erhalten wird. Dieser Körper entspricht der Formel $C_{20}H_{14}SO_2$. Die zweite, in dem Schwefelkohlenstoff gelöste Verbindung krystallisiert aus der concentrirten Lösung in grossen, schwefelgelben, bei 141° schmelzenden Krystallen fast rein aus und zeigt sich nach der Formel $C_{10}H_7S_2O$ zusammengesetzt. Im Chloroform ist endlich ein dritter Körper enthalten, dessen Reinigung grössere Schwierigkeiten bietet, da das Lösungsmittel nebenbei noch etwas von der zweiten Verbindung, unzersetztes Naphtol, geringe Mengen verharzter Producte und endlich freien Schwefel enthält.

Man dampft deshalb das Chloroform ab, löst in kochendem Alkohol und fällt mit alkoholischer Bleiacetatlösung die unlöslichen Bleisalze der geschwefelten Naphtole aus, setzt diese aus ihren mit Alkohol gewaschenen Bleisalzen durch Salzsäure in Freiheit und trocknet das hellgelbe Krystallgemisch. Durch öfteres Krystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Essigäther trennt man die neue, dritte Verbindung von der ihr beigemischten zweiten und erhält sie so in Form feiner gelber Nadeln, die in den Lösungsmitteln weit löslicher sind, als die beiden ersten Verbindungen, bei 166° schmelzen und nach der Formel $C_{10}H_7SO$ zusammengesetzt sind.

Die so erhaltenen Schwefelverbindungen zeigen alle drei den Charakter der Phenole; sie lösen sich in ätzenden Alkalien, und zwar der erste mit ganz schwach, die beiden anderen mit intensiv gelber Farbe. In kohlensauren Alkalien und Ammoniak ist die erste, bei 211° schmelzende Substanz gar nicht, die beiden anderen Verbindungen ziemlich erheblich löslich, diese lassen sich aber mit Aether der Lösung unverändert entziehen. Ja selbst in Boraxlösung ist der dritte Körper vom Schmp. 166° noch reichlich, der zweite vom Schmp. 141° schwerer löslich, während sie beide in Wasser vollkommen unlöslich sind. Charakteristisch sind für alle drei Thioverbindungen die Bleisalze, in Wasser und in Alkohol unlösliche

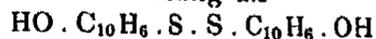
Niederschläge, die man durch Versetzen alkoholischer Lösungen der Substanzen mit alkoholischer Bleizuckerlösung erhält. Die Farbe des Bleisalzes der ersten Verbindung (S. P. 211°) ist schwach gelblich, während die beiden anderen von orangerother Farbe sind. Auf höhere Temperatur erhitzt spalten alle diese Verbindungen Naphtol ab unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Die Constitution der beschriebenen drei Thioderivate konnte nun leicht aufgeklärt werden. Schon die Zusammensetzung des ersten derselben zeigte, dass ein Schwefel- auf zwei Naphtolreste eingetreten war, und da die Formeln des Bleisalzes, sowie der Acetylverbindung zugleich zeigten, dass der Körper zweibasisch war, so war für ihn die Formel $S(C_{10}H_6OH)_2$ äusserst wahrscheinlich gemacht. Dieselbe wird dadurch sicher bewiesen, dass dieselbe Verbindung durch Behandeln von Schwefeldichlorid mit β -Naphtol erhalten werden konnte. Bei der nach der Formel



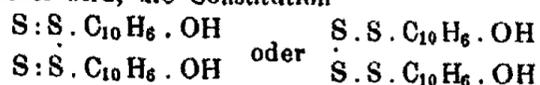
glatt verlaufenden Reaction ist die Bildung der Substanz ziemlich quantitativ. Die Bestimmung des Moleculargewichtes endlich bestätigte ebenfalls diese Formel. Ueber eine dritte und vierte Darstellungsmethode des als Dioxydinaphtylsulfid anzusprechenden Körpers weiter unten.

Die Formel der dritten, bei 166° schmelzenden Verbindung entspricht, wie die Bestimmung des Moleculargewichtes zeigte, nicht dem einfachen Werth $C_{10}H_7SO$, sondern dem doppelten, $C_{20}H_{14}S_2O_2$. Da ausserdem die Analyse ihres Bleisalzes, das auch hier normal zusammengesetzt ist, und der Acetylverbindung zeigte, dass auf jedes Schwefelatom eine saure Gruppe vorhanden ist, auch das Verhalten bei hoher Temperatur auf die Gegenwart unveränderter Naphtolreste hinweist, so ist die Formel eindeutig als

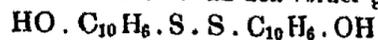


festgelegt; der Körper ist als Dioxydinaphtylsulfid zu bezeichnen.

Die zweite, bei 141° schmelzende Thioverbindung endlich ergab bei der Bestimmung der Dampfdichte ebenfalls Werthe, die auf die verdoppelte Formel $C_{20}H_{14}S_2O_2$ gut stimmten, und da hier das Bleisalz und die Acetylverbindung je eine Hydroxylgruppe auf je zwei Atome Schwefel anzeigten, so ist jene Formel in $(S_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ aufzulösen. Ob nun dem Körper, der als Dithio-dioxydinaphtylsulfid bezeichnet wird, die Constitution

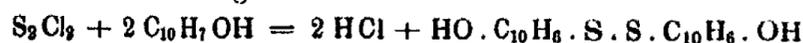


zuzuschreiben ist, muss unbestimmt bleiben. Die erstere dieser Formel wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass es gelang, diese Verbindung durch Schwefeladdition an den vorher geschilderten Körper



zu erhalten. Das Dithio-dioxydinaphtyldisulfid gehört hiernach einer als Persulfide anzusprechenden Gruppe von Körpern an.

Nunmehr ist auch die Art der Einwirkung des Chlorschwefels auf das β -Naphthol vollkommen verständlich. Die a priori zu erwartende Wechselwirkung



findet statt, aber nur in untergeordneter Weise. Daneben wirkt der Chlorschwefel der Hauptsache nach wie ein Gemisch von $\text{SCl}_2 + \text{S}$; es entsteht als Hauptproduct der Körper $\text{S}(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH})_2$ und der freie Schwefel wird theils als solcher abgespalten, theils addirt er sich der Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_2$ an und bildet mit dieser das 4 Schwefelstoffatome enthaltende Derivat $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_4\text{O}_2$.

Dioxydinaphtylsulfid.

Dasselbe bildet farblose und durchsichtige, kleine, rundum ausgebildete Krystalle von starkem Glanz. Aus sehr concentrirter alkoholischer oder Essigäther-Lösung erhält man mitunter lange, seidenglänzende Nadeln, die aber mit der Zeit in dem Lösungsmittel von selbst in die erste Modification übergehen. Schmelzpunkt beider Modificationen 211° . Das Dioxydinaphtylsulfid ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in siedendem Alkohol oder Eisessig und am leichtesten in Essigäther und in Amylalkohol.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{SO}_2$.

Procente: C 75.47, H 4.40, S 10.07.

Gef. » » 75.23, » 4.85, » 10.25, 10.32, 10.33.

Von den Schwefelbestimmungen ist die erste mit Substanz ausgeführt, die mit Halbchlorschwefel, die zweite mit solcher, die mit Schwefeldichlorid erhalten wurde, während die dritte mit der Verbindung erhalten wurde, die aus Naphthol durch Kochen mit Schwefel in alkalischer Lösung entsteht (s. u.).

Die Bestimmung des Moleculargewichts wurde nach der Siedepunktmethode in Essigäther ausgeführt und ergab:

Theorie: 318.

Gef.: 350.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung beim Erwärmen langsam mit blaugrüner Farbe gelöst. Silbersalze spalten aus ihr in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung kein Schwefelsilber ab. Mit Diazoverbindungen combinirt sich das Dioxydinaphtylsulfid momentan. Es entstehen so aber die normalen Azofarbstoffe des Naphthols, während der Schwefel abgespalten wird. Es wird hierdurch wahrscheinlich, dass der Schwefel an derselben Stelle des Naphthalinringes, wie der Stickstoff der Azofarbstoffe sitzt, in α_1 .

Das Bleisalz ist unlöslich in Alkohol und Wasser; es bildet einen schwach gelben, amorphen Niederschlag, dessen Entstehung bereits erwähnt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}SO_2Pb$.

Procente: Pb 39.58.

Gef. » » 39.61.

Mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron wird der Körper unschwer acetyliert. Die Acetylverbindung, die beträchtlich leichter löslich ist, als ihre Ausgangssubstanz, krystallisirt aus Eisessig in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 193° .

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6O \cdot C_2H_3O)_2S$.

Procente: S 7.96.

Gef. » » 8.14.

Besonders charakteristisch für das Dioxydinaphtylsulfid ist sein Oxydationsproduct, das beim Versetzen der alkalischen Lösung mit rothem Blutlaugensalz momentan als ziegelrother Niederschlag ausfällt, und auf das ich weiter unten zurückkomme.

Dithiodioxydinaphtyldisulfid.

Der Körper, dessen Isolirung oben bereits beschrieben wurde, bildet grosse, schwefelgelbe, flächenreiche Krystalle vom Schmelzpunkt 141° . Er ist in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether ziemlich leicht, etwas schwieriger in Alkohol löslich.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}S_4O_2$.

Procente: C 57.97, H 3.38, S 30.91.

Gef. » » 57.77, » 3.71, » 30.68.

Die Moleculargrösse wurde vermittelt der Siedepunktmethode mit Chloroform bestimmt:

Theorie: 414.

Gef.: 403.

Die alkoholisch-ammoniakalische Lösung scheidet beim Kochen mit Silberlösung Schwefelsilber ab. In Alkalien löst sich der Körper mit intensiv gelber Farbe.

Bleizucker fällt aus seiner alkoholischen Lösung das orange-farbene Bleisalz, $C_{20}H_{12}S_4O_2Pb$.

Analyse: Ber. Procente: Pb 33.44.

Gef. » » 33.08.

Mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron acetyliert sich die Verbindung leicht. Das Acetylproduct krystallisirt aus Eisessig oder Essigäther in hellgelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 164° .

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}S_4O_2(C_2H_3O)_2$.

Procente: S 25.70.

Gef. » » 25.38.

Die Verbindung wurde auch erhalten durch längeres Kochen des um 2 Schwefelatome ärmeren Dioxydinaphtyldisulfids in Aetzalkali-Lösung mit einem Ueberschuss von Schwefel. Doch geht die Schwefel-

addition unter diesen Umständen nur äusserst langsam vor sich, und es bleiben stets erhebliche Mengen des Ausgangsproductes unverändert. Durch Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff wurden die beiden Thioverbindungen getrennt.

Dioxydinaphtylsulfid.

Das Dioxydinaphtylsulfid ist in allen organischen Lösungsmitteln reichlich löslich und wird in weichen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 166° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 68.57, H 4.00, S 18.28.

Gef. » » 68.71, » 3.84, » 18.56.

Es acetylirt sich ebenso wie die vorige Verbindung und liefert ein Acetylproduct, das noch schwerer löslich ist, als das dort beschriebene, bei 194° schmilzt, übrigens aber jenem vollständig gleicht.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}S_2O_2(C_2H_3O)_2$.

Procente: S 15.29.

Gef. » » 14.95.

Das Bleisalz ist orangefarben und gleicht dem des schwefelreicheren Körpers durchaus.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}S_2O_2Pb$.

Procente: Pb 37.30.

Gef. » » 37.48.

Auch diese Verbindung spaltet mit Silberlösungen Schwefelsilber ab. Die Bestimmung des Moleculargewichts (Siedepunktmethode, Chloroform) ergab folgende Werthe:

Theorie: 350. Gef.: 377, 366.

Thioderivate des β -Naphthols sind — vom eigentlichen Thionaphthol, $C_{10}H_7.SH$, abgesehen — auch schon früher gewonnen worden. Im D. R.-P. 35788 wird, von Dahl & Co. in Barmen, die Entstehung einer Schwefelverbindung aus Naphthol durch Erhitzen mit Schwefel und Bleioxyd auf $180 - 200^{\circ}$ beschrieben, die bei 214° schmelzen soll, auf deren Zusammensetzung aber nicht näher eingegangen wird. Später hat dann M. Lange¹⁾ durch Kochen von Naphthol in alkalischer Lösung mit einem Ueberschuss von Schwefel zwei Schwefelverbindungen erhalten, von denen die erste, überwiegend entstehende als ein weisser, in Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 210° beschrieben wird. Nach einer vollständigen, gut stimmenden Analyse wird ihm die Formel $S_2(C_{10}H_6OH)_2$ zugeschrieben und ausserdem nachgewiesen, dass er mit der Dahl'schen Verbindung identisch sei. Die grosse Aehnlichkeit dieses Körpers mit meinem um ein Schwefelmolekül ärmeren Dioxydinaphtylsulfid liessen mich vermuthen, dass hier die gleiche Substanz vorläge, und

¹⁾ Diese Berichte 21, 260.

in der That konnte ich mich durch Wiederholung der Lange'schen Versuche überzeugen, dass meine Vermuthung gerechtfertigt war. Die überaus charakteristische Reaction mit rothem Blutlaugensalz zeigte sofort, dass Lange's Disulfid nichts anderes als mein Monosulfid war, und eine Schwefelbestimmung, die oben bereits aufgeführt wurde, bestätigte dies Ergebniss. Woher die Fehler von etwa 8 pCt. Schwefel und 7 pCt. Kohlenstoff in Lange's Analysen rühren, weiss ich nicht. Ausserdem beschreibt Lange noch ein zweites Thioderivat vom Schmelzpunkt 160 — 170°, für dessen Constitution er die Wahl zwischen den Formeln $S_2(C_{10}H_6OH)_2$ und $C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ S \\ \diagup \\ H \end{matrix}$ offen lässt.

Dieser Körper hat sich mit meinem Dioxydinaphtyldisulfid als vollkommen identisch erwiesen, wogegen auch ich die Bildung des höchstgeschwefelten Thioderivats, des Dithiodioxydinaphtyldisulfids, in dem nach Lange dargestellten Körpergemisch nicht auffinden konnte. Nach den oben mitgetheilten Versuchen ist es aber unzweifelhaft, dass sich auch diese Verbindung unter Umständen, besonders bei Anwendung von mehr Schwefel, wird in dem Reactionsproduct auffinden lassen.

Ganz neuerdings haben Loth und Michaelis ¹⁾ durch Einwirkung von Thionylchlorid auf β -Naphtholäther die Verbindung $S(C_{10}H_6OC_2H_5)_2$ gewonnen. Dieselbe ist jedenfalls als Aethyläther meines Dioxydinaphtylsulfids zu bezeichnen. Uebrigens reagiren auch Chlorschwefel und Naphtholäther in ganz glatter Weise auf einander und werden jedenfalls den gleichen Körper erzeugen.

Von den Umsetzungsproducten der beschriebenen drei Thioverbindungen sind weitaus am interessantesten diejenigen des ersten, des Dioxydinaphtylsulfids, und zwar steht hier obenan das Oxydationsproduct dieses Körpers, dessen bereits kurz Erwähnung geschah.

Versetzt man eine alkalische Lösung von Dioxydinaphtylsulfid mit rother Blutlaugensalzlösung, so fällt momentan ein ziegelrother voluminöser Niederschlag, der als ein ausgezeichnetes Reagens auf die Ausgangssubstanz zu bezeichnen ist. Die anderen Thioderivate des Naphthols geben ebenso behandelt lediglich gelblich-weiße Ferricyanverbindungen. Die Menge Blutlaugensalz, die zur vollständigen Bildung des rothen Körpers erforderlich ist, entspricht, wie quantitativ festgestellt wurde, einem Atom Sauerstoff auf ein Molekül des Sulfids. Die neue Verbindung wurde vorläufig bezeichnet als

Dehydrodioxydinaphtylsulfid.

Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus und krystallisirt ihn aus Aether, Eisessig oder Alkohol um, in welchen

¹⁾ Diese Berichte 27, 2546.

Lösungsmitteln er reichlich löslich ist. Man erhält den Körper so in grossen, hochrothen Krystallen. Schmelzpunkt: 155°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}SO_2$.

Procente: C 75.95, H 3.80, S 10.12.

Gef. » » 76.12, » 4.19, » 10.29, 10.33.

Moleculargewicht:

Theorie: 316.

Gef.: 305, 301.

Die Verbindung ist mithin durch Aboxydation zweier Wasserstoffatome entstanden, und zwar müssen dieselben den Hydroxylgruppen entnommen sein, da der Dehydrokörper keine sauren Eigenschaften mehr zeigt, sondern vollkommen neutral ist. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit dunkelblauer Farbe.

Nicht nur die Körperfarbe der Verbindung, sondern auch manche andere Eigenschaft derselben gemahnen an die Klasse der Chinone. So reagirt er äusserst leicht mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin. Mit dem ersten Reagens ist es mir allerdings bisher nicht gelungen, zu analysereinen Derivaten zu gelangen, stets tritt Verschmierung ein, ob man nun mit freiem, essigsaurem oder salzsaurem Hydroxylamin operirt. Dagegen geht die Umsetzung mit Phenylhydrazin vollkommen glatt vor sich, und es bildet sich ein Hydrazon, das aber nicht, wie bei den Chinonen der Fall, durch Austausch eines Sauerstoffs durch den Phenylhydrazinrest entsteht, sondern in dem zwei derartige Reste beide Sauerstoffatome ersetzt haben.

Dihydrazon des Dehydrodioxydinaphtylsulfids.

Man erhält dasselbe am einfachsten, wenn man eine kochende Lösung des Dehydrokörpers in Eisessig mit seinem gleichen Gewicht an Phenylhydrazin versetzt. Unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit erstarrt die Masse alsbald zu einem dicken Brei ziegelrother Nadeln, deren Gewicht fast dem der angewandten Ausgangssubstanz gleichkommt. Sie stellen das Hydrazon in nach dem Abfiltriren und Auswaschen durchaus reiner Form dar. Das so gewonnene Hydrazon ist in allen Lösungsmitteln beträchtlich schwerer löslich als die Ausgangssubstanz.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5)_2S$.

Procente: C 77.42, H 4.84, S 6.45.

Gef. » » 77.78, » 5.06, » 6.66.

Schmelzpunkt: 184°.

i-Dioxydinaphtylsulfid.

Das Dehydrodioxydinaphtylsulfid lässt sich sehr leicht wieder reduciren, am glattesten durch Kochen mit Eisessig und Zinkstaub. Das Reactionsproduct krystallisirt aus der filtrirten, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung in langen, hellgelb gefärbten Nadeln aus,

deren Zusammensetzung dieselbe ist wie die des Dioxydinaphthylsulfids.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}SO_2$.

Procente: C 75.47, H 4.40, S 10.07.

Gef. » » 75.35, » 4.47, » 10.16.

Trotzdem ist die neue Verbindung von diesem Körper vollkommen verschieden: Sie ist gelb, schmilzt fast 60° niedriger, bei 152° , ist im Unterschied zu jener Verbindung leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt stets in Nadeln, und giebt eine ebenfalls gelbe, in kleinen kurzen Kryställchen schmelzende Acetylverbindung vom Schmelzpunkt $147-148^\circ$. Trotzdem ist auch die neue Verbindung ein zweibasisches Phenol, wie die Analyse des gelblichen Bleisalzes ergibt, das demjenigen des Dioxydinaphthylsulfids vollkommen gleicht und ebenso dargestellt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}SO_2Pb$.

Procente: Pb 39.58.

Gef. » » 39.35.

Auch die Moleculargrösse entspricht dieser Formel durchaus:

Theorie: 318. Gef.: 309, 322.

Durch rothes Blutlaugensalz wird die neue Verbindung leicht wieder zu dem rothen Dehydrokörper oxydirt. Versetzt man die alkoholisch-ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat, so fällt ein weisses Silbersalz aus.

Diese vom Dioxydinaphthylsulfid so verschiedene Verbindung lässt sich nun aber mit grösster Leichtigkeit in dieselbe zurückverwandeln. Es genügt, ihre Lösung in Aetzkalkalien einige Zeit zu kochen, um beim Ansäuern das schwer lösliche ursprüngliche Isomere zurückzuerhalten, das, mit Alkohol gewaschen, sofort den richtigen Schmelzpunkt 211° zeigt. Diesem Verhalten entspricht auch vollkommen dasjenige gegen Diazoverbindungen. Versetzt man die kalt bereitete alkalische Lösung mit Diazosulfanilsäure, so tritt keine Farbstoffbildung ein, lässt man dann aber das Gemisch einige Zeit stehen, so färbt es sich bald intensiv roth, indem unter Schwefelaustritt die Azoverbindung des Naphtols entsteht.

Dinaphthylthiophen.

Am schwerwiegendsten unterscheidet sich die als *i*-Dioxydinaphthylsulfid bezeichnete Verbindung von ihren normalen Isomeren durch ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure. Wie dieses, so geht auch jenes mit intensiv blau-grüner Farbe allmählich in Lösung, nur dass das neue Isomere bedeutend leichter, schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen wird. Dabei tritt aber hier eine Condensation eigenthümlicher Art ein, und es bildet sich ein sauerstofffreier, neutraler Körper von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6)_2S$. Aus dem gewöhnlichen Dioxydinaphthylsulfid entsteht diese Verbindung auch nicht

einmal spurenweise. Da dieser sauerstofffreie Körper seinerseits von Schwefelsäure leicht weiter verändert wird, so thut man wohl, zur Erzielung guter Ausbeuten genau folgende bisher am besten befundene Versuchsbedingungen inne zu halten.

Man übergießt *i*-Dioxydinaphtylsulfid mit der 20fachen Menge englischer Schwefelsäure und erwärmt das Gewicht rasch unter fortwährendem Schütteln auf 100°, wobei reichliche Mengen schwefliger Säure entweichen. Alsdann entfernt man sofort die Flamme und überlässt die Masse freiwilliger Erkaltung. Ist diese eingetreten, so verdünnt man mit Wasser, wobei eine graublau, harzige Masse ausfällt, und übersättigt nun direct mit Natronlauge. Dabei gehen alle Schmierer und etwas unangegriffen gebliebene Ausgangssubstanz mit brauner Farbe in Lösung, und es bleibt die neue Verbindung fast rein als hellgelbes Krystallpulver zurück. Die Ausbeute beträgt unter diesen Umständen bis zu 60 pCt. von der Ausgangssubstanz.

Die so erhaltene Substanz, die als Dinaphtylthiophen bezeichnet wird, ist ziemlich schwer in Aether und Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in eigelben, leichten Nadelchen vom Schmp. 147° aus. Sie ist vollkommen neutral und lässt sich, im Gegensatz zu allen bisher behandelten Thiokörpern, unzersetzt destilliren. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit blau-grüner Farbe.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6)_2S$.

Procente: C 84.51, H 4.22, S 11.27.

Gef. » » 84.93, » 3.69, » 11.55.

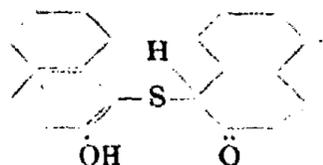
Wie ist nun die Constitution des Oxydationsproductes von dem gewöhnlichen Dioxydinaphtylsulfid und der davon sich ableitenden Verbindungen zu erklären? Für das erstere, das Dehydrodioxydinaphtylsulfid, sind mehrere Formeln discutabel. Es konnte die Oxydation von $S(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ derartig erfolgen, dass sich ein Körper $O : S(C_{10}H_6)_2O$ bildet, also ein Sulfoxyd. Diese Formel würde aber voraussetzen, dass die beiden Naphtolreste sich unter Wasseraustritt mit einander verbänden, eine Reaction, die mittels wasserentziehender Mittel auf keine Weise zu erreichen war. Vollends fällt die Möglichkeit dieser Constitution aber durch die Ergebnisse der Reduction, da dieselbe offenbar für den Fall der Richtigkeit obiger Formel zu einer einbasischen Verbindung $O : S \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_6 \cdot OH \end{matrix}$ hätte führen müssen.

Die an die Chinone gemahnenden Eigenschaften des Oxydationsproductes liessen ferner eine beim Oxydiren erfolgende Umlagerung

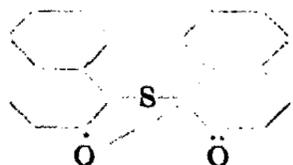
zu $S \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ möglich erscheinen, wonach der Körper ein substi-

tuirtes Naphtochinon wäre. Stimmt hierzu aber schon das Verhalten gegen Phenylhydrazin nicht, das dann wohl, wie im Naphtochinon nur ein Sauerstoffatom hätte ersetzen dürfen, so waren vor allem die Eigenschaften des Reduktionsprodukts auf keine Weise mit denen eines substituirten Naphtohydrochinons zu vereinen, weder die Beständigkeit gegen Metallsalzlösungen, noch vor allem die Abspaltung beider Hydroxylgruppen mit Schwefelsäure.

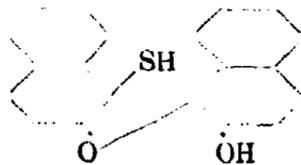
Eine dritte Möglichkeit bestand darin, dass das Dioxydinaphtylsulfid beim Oxydiren hätte in der tautomeren Form



reagiren können. Alsdann hätte das Oxydationsproduct

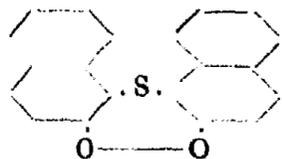


und daraus durch Reduction ein Körper



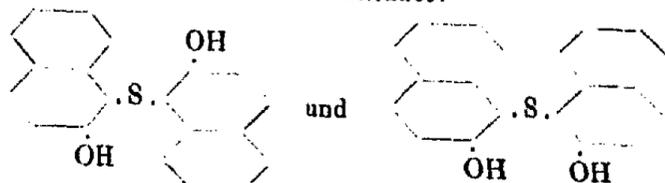
sich bilden können. Es würde dann aber die erstaunliche Thatsache vorliegen, dass ein Körper $O \begin{matrix} C_{10}H_6 \cdot OH \\ C_{10}H_6 \cdot SH \end{matrix}$ durch einfaches Kochen mit Alkali in das isomere $S(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ überginge, was der Festigkeit, mit der derartige Brücken-Sauerstoff- resp. Schwefelatome gebunden sind, durchaus widerspräche. Uebrigens trägt auch diese Formel dem Verhalten gegen Schwefelsäure durchaus nicht Rechnung.

So bleibt denn, da doch die Oxydation die sauren Gruppen beseitigt, nur eine vierte, anscheinend die einfachste Möglichkeit bestehen, dass nämlich beim Abspalten der zwei Wasserstoffatome aus $S(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ die beiden Sauerstoffatome mit einander in Bindung treten, und so ein siebengliedriger Ring entsteht, wie ihn das Schema aufweist:



Dehydrodioxydinaphtylsulfid.

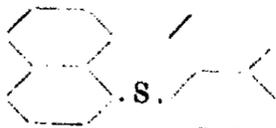
Durch Reduction einer solchen Verbindung kann aber stets nur ein mit dem ursprünglichen Dioxydinaphtylsulfid structuridentisches zweiatomiges Phenol gebildet werden. So bleibt, soviel ich sehen kann, nur eine Möglichkeit bestehen, dass wir nämlich hier zwei stereoisomere Dioxydinaphtylsulfide vor uns haben, deren Verschiedenheit sich durch die Schemata kennzeichnet:



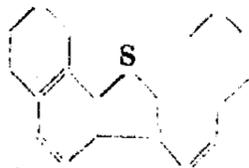
normales Dioxydinaphtylsulfid.

i-Dioxydinaphtylsulfid.

Diese Formeln, denen keine Eigenschaft der beschriebenen Körper widerspricht, würden also die Oxydation derart erklären, dass im ursprünglichen »Anti«-Sulfid durch die beim Oxydiren erfolgende Bindung der beiden Sauerstoffe der eine Naphtalinring gleichsam herumklappt, und so ein Körper entsteht, der befähigt ist, beim Reduciren in die »Syn«-form überzugehen. Die Abspaltung der beiden Hydroxylgruppen aus dieser Verbindung, ebenso wie die Unmöglichkeit der gleichen Reaction bei den Isomeren, liesse sich dann leicht verstehen; es würde im ersteren Fall entstehen:



oder anders geschrieben:



Dinaphylanthiophen.

Ist diese Erklärungsweise richtig, so läge hier das erste Beispiel vor, dass bei einfachen Schwefelverbindungen Stereoisomerie beobachtet wurde, ebenso wie eine derartige verschiedene Gruppierung der Naphtalinringe gegen einander bisher nicht nachgewiesen wurde. Es seien daher die aufgestellten Formeln mit aller Reserve gegeben. Auch ich würde jede Deutung im geometrischen Sinne bevorzugen, wenn es mir möglich wäre, Formelbilder zu finden, die allen von mir beschriebenen Beobachtungen entsprächen, was nicht der Fall. Durch das Studium der Oxydationsproducte der neuen Verbindungen hoffe ich, die gegebenen Formeln weiter stützen zu können.

Zum Schluss sei erwähnt, dass es mir bisher nicht gelungen ist, ähnliche Oxydationsproducte von Thioverbindungen wie beim β -Naphtol

in anderen Reihen zu erhalten. Das wäre bei Körpern mit unbesetzter Parastellung ja weiter nicht auffallend, denn hier wäre es erklärlich, dass der Schwefel zur Hydroxylgruppe in 1.4-Stellung einträte, wodurch Ringbildung durch Oxydation ausgeschlossen wäre. Aber auch Substanzen, wo dies nicht der Fall, wie *p*-Kresol und Hydrochinon, bilden, nach vorläufigen Versuchen, Körper von ähnlichen Eigenschaften nicht.

Meinem Assistenten, Hrn. S. Minikes, der die meisten der vorstehend erwähnten Analysen ausgeführt hat, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

547. A. Michaelis und K. Luxembourg: Ueber die angebliche Nichtexistenz des Isopropylen-*p*-amidophenols.
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. November.)

Gelegentlich einer Untersuchung der Einwirkung von Schwefeldioxyd und Benzaldehyd auf *p*-Amidophenol¹⁾ machte E. Haegele die Beobachtung, dass sich die letztgenannte Verbindung in essigsaurer Lösung sehr leicht mit Aldehyden condensirt und sich, wenn auch weniger leicht, mit Aceton umsetzt²⁾. Hr. Haegele untersuchte dies Verhalten auf meine Veranlassung näher und kam zu dem Resultat, dass sich *p*-Amidophenole und zwar namentlich die Paraverbindung fast ebenso leicht wie Phenylhydrazin mit Aldehyden, etwas schwieriger mit Ketonen condensiren.³⁾

Die Herren A. Hantzsch und H. Freese³⁾ suchten nun vor Kurzem auf diese Angabe hin ein Condensationsproduct des Methyläthylketons mit *p*-Amidophenol darzustellen, fanden jedoch, dass ein solches nicht erhalten werden kann, und wiederholten deshalb die Versuche Haegele's mit Aceton. Sie kommen zu dem Resultat, dass auch hier keine Condensation erfolgt. »Die auffälligen Beobachtungen Haegele's, wie die Wasserlöslichkeit, leichte Bildung des angeblichen Condensationsproductes u. a. m.« erklären sich nach ihnen dadurch, »dass eben gar keine Condensation stattgefunden hat.« »Nur bleibt«, wie die HH. Hantzsch und Freese fortfahren, »unerklärt, wie Haegele bei der Analyse die für das Condensationsproduct berechneten Zahlen gefunden hat.«

Da die Arbeit des Hrn. Haegele im hiesigen chemischen Institut auf meine Veranlassung ausgeführt war, so habe ich nicht versäumt,

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 244.

²⁾ Diese Berichte 25, 2753.

³⁾ Diese Berichte 27, 252S.

die Angaben desselben sowohl als die der HHrn. Hantzsch und Freese gleich nach Beginn des Semesters (und zwar in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Hrn. Dr. Luxembourg) zu wiederholen.

Ich gestehe, dass ich nach der Bestimmtheit, mit der die Herren Hantzsch und Freese den Angaben des Hrn. Haegeler, trotz der von diesem ausgeführten, sehr gut stimmenden Analyse, widersprachen, anfangs stutzig wurde und zweifelhaft war, ob hier nicht ein Versehen bezw. ein »unbegreiflicher experimenteller Fehler« des Hrn. Haegeler vorliege.

Unsere Versuche haben jedoch zweifellos ergeben, dass Haegeler bezüglich der Existenz des Condensationsproductes von Aceton und *p*-Amidophenol vollkommen recht hat und nur die Angaben desselben über die Eigenschaften dieser Verbindung nicht ganz correct sind.

Zur Darstellung des Isopropylen-*p*-amidophenols¹⁾ erhitzen wir 20 g käufliches, sehr schön krystallisirtes (von Kahlbaum bezogenes) *p*-Amidophenol mit 180 g reinem, aus der Bisulfitverbindung erhaltenen Acetons einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Es trat dabei schon vor dem Sieden des Acetons eine auffallende Veränderung des Amidophenols ein, indem sich die Krystalle desselben zu einer compacten, aus feinen Nadeln bestehenden Masse zusammenballten, welche erst allmählich in Lösung ging. Beim Erkalten krystallisirt aus der hell-bräunlichroth gefärbten Flüssigkeit eine reichliche Menge fast farbloser Krystalle, die abfiltrirt und mit Aether gewaschen wurden. Zur Reinigung wurden diese Krystalle nochmals aus heissem Aceton umkrystallisirt, wiederum mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen fein zerrieben, eine Zeit lang im evacuirten Exsiccator aufbewahrt, um etwa eingeschlossenes oder anhängendes Aceton völlig zu entfernen.

Die vollständige Analyse ergab nun:

0.2570 g Substanz lieferten 20.0 ccm Stickstoff bei 760 mm und 13°, entsprechend 9.20 pCt. Stickstoff.

0.2525 g Substanz lieferten 20.4 ccm Stickstoff bei 753.5 mm und 13.5°, entsprechend 9.44 pCt. Stickstoff.

0.19.55 g Substanz lieferten 0.5235 g Kohlensäure und 0.1335 g Wasser, entsprechend 73.04 pCt. Kohlenstoff und 8.59 pCt. Wasserstoff.

0.1810 g Substanz lieferten 0.4770 g Kohlensäure und 0.1220 g Wasser, entsprechend 71.88 pCt. Kohlenstoff und 7.59 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix}$	Procente:	C 66.05,	H 9.72,	N 12.83.
» » $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ NC(CH_3)_2 \end{matrix}$	»	72.48,	» 7.38,	» 9.40.
Gef.	»	73.04, 71.88,	» 7.59, 7.51,	» 9.20, 9.44.

¹⁾ Bezüglich des Namens dieser Verbindung vergl. Knorr, Ann. d. Chem. 238, 180.

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass nicht unverändertes *p*-Amidophenol, sondern ein Condensationsproduct desselben mit Aceton vorliegt. Die Verbindung wird schon beim Kochen mit Wasser theilweise, beim Erhitzen mit Säuren vollständig zersetzt, so dass z. B. beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure der Geruch nach Aceton sofort sehr deutlich hervortritt.

Destillirt man die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man ein Destillat, in welchem sich sehr reichlich Aceton vermittelst der Jodoformreaction nachweisen lässt. Wie die HH. Hantzsch und Freese angeben können: »Es wurde übrigens noch besonders nachgewiesen, dass das aus der Acetonlösung erhaltene Paraamidophenol auch nicht einmal Spuren des angeblichen Condensationsproduct enthält: beim Kochen mit verdünnten Säuren liess sich im Destillat nicht die geringste Menge Aceton durch die Jodoformreaction oder durch Phenylhydrazin nachweisen« ist uns unverständlich. Ein jeder der Herren Fachgenossen kann sich bei der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials durch einen einfachen Versuch überzeugen, dass das gerade Gegentheil richtig ist.

Der Schmelzpunkt des Isopropylamidophenols liegt nicht wie Haegerle angiebt bei 158°, sondern bei 172—174° und zwar schmilzt es bei dieser Temperatur zu einer klaren bräunlichen Flüssigkeit. Auch lässt sich die Verbindung aus Wasser nicht »leicht« unkrystallisiren, sondern wird, wie schon angegeben, durch Erhitzen mit diesem theilweise zersetzt, indem eine bräunliche Lösung entsteht, aus der beim Erkalten schwach braun gefärbte Krystalle anschiessen.

Die HH. Hantzsch und Freese geben ferner an, dass »das reine mit Aceton behandelte Paraamidophenol die typische Chlorkalkreaction nicht zeige«. Auch diese Angaben können wir keineswegs bestätigen.

Die HH. Hantzsch und Freese theilen zunächst nicht mit, wie sie die Chlorkalkreaction ausgeführt haben, obgleich es durchaus nicht gleichgültig ist, ob man in salzsaurer oder essigsaurer Lösung operirt, und ob man die Chlorkalklösung zu der Amidophenollösung oder umgekehrt die Amidophenollösung zu der Chlorkalklösung giesst. Lossen¹⁾, der diese Reaction empfiehlt, sagt »besonders charakteristisch zeigt sich die Chlorkalkreaction, wenn man die Lösung des salzsauren Amidophenols vorsichtig in die Chlorkalklösung fliessen lässt, indem dann an der Einflussstelle zunächst eine violette Färbung entsteht, welche bei darauffolgendem Umschütteln der Flüssigkeit in Grün übergeht«. Die Reaction gelingt in der That so sehr gut, wenn man ziemlich concentrirte Lösungen des salzsauren Amidophenols z. B. 1procentiger Lösungen anwendet und die Chlorkalklösung sehr ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 176, 296.

dünnt¹⁾. Als wir zu einer Lösung von Chlorkalk, welche im ccm 0.0306 g bleichendes Chlor enthielt, eine 1procentige Lösung von salzsaurem Amidophenol hinzufügten, trat auch bei vorsichtigem Zusatz dieser Lösung keine Violetfärbung, sondern nur eine schwach gelbgrüne Färbung ein. Erst als die Chlorkalklösung mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt wurde, waren die von Lossen angegebenen sehr schönen Färbungen bei vorsichtigem Arbeiten bemerkbar, sichere Resultate gab aber erst eine mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnte Chlorkalklösung. Eine Lösung von 0.1 g *p*-Amidophenol in der entsprechenden Menge titrirter Salzsäure auf 100 ccm verdünnt, also 1 : 1000, gab jedoch die Violetfärbung, wenn sie zu Chlorkalklösung hinzugegossen wurde nicht mehr oder doch nur sehr unsicher. Wir führten daher, um uns über die beste Art der Ausführung der Reaction und über die ungefähre Grenze derselben zu belehren, folgende Versuche aus.

0.25 g *p*-Amidophenol wurden in 3 ccm 50procentiger Essigsäure gelöst und die Lösung auf 250 ccm verdünnt. 20 ccm dieser Lösung gaben mit 0.1 ccm Chlorkalklösung, welche im ccm 0.0306 wirksames Chlor enthielt, eine sehr deutliche Violetfärbung, welche auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung bis 1 ccm noch dunkler wurde, bei fernerm Zusatz von 1 ccm Chlorkalklösung jedoch ohne vorübergehende Grünfärbung in Hellgelb übergang.

0.1 g *p*-Amidophenol wurden in 3 ccm 50procentiger Essigsäure gelöst und die Lösung zu 1 Liter verdünnt. 20 ccm dieser Lösung gaben auf Zusatz von 0.1 ccm (1 Tropfen) der obigen Chlorkalklösung eine sehr deutliche Violetfärbung, welche sich auf Zusatz eines zweiten Tropfens noch etwas verstärkte, bei Zusatz eines dritten Tropfens jedoch verschwand.

Man kann auf diese Weise also noch *p*-Amidophenol in Lösungen von 1 : 10000 deutlich nachweisen.

1 g *p*-Amidophenol wurden mit 10 ccm Normalsalzsäure zu salzsaurem Amidophenol gelöst und die Lösung zu 1 Liter verdünnt. 20 ccm dieser Lösung gaben mit 1 Tropfen Chlorkalklösung sehr deutliche Violetfärbung, welche sich auf Zusatz von weiteren 6 Tropfen verstärkte. Auf Zusatz von fernerm 1 ccm Chlorkalklösung wurde die Flüssigkeit mehr roth und auf Zusatz von noch $\frac{1}{2}$ ccm schön grün. Mehr Chlorkalklösung führt den Endzustand, hellgelbe Färbung, herbei. Löst man das *p*-Amidophenol in mehr als der berechneten Menge von Salzsäure, z. B. 1 g in 20 ccm Normalsalzsäure (auf 1 Liter verdünnt), so wird der Eintritt der Violetfärbung ausserordentlich verzögert, so dass durch Zusatz von 0.1 ccm Chlorkalklösung

¹⁾ Auch Lossen giebt ausdrücklich an, verdünnte Chlorkalklösung anzuwenden.

zu 20 ccm einer solchen Lösung erst nach längerer Zeit eine deutliche Färbung eintritt.

Liegt daher freies *p*-Amidophenol vor, so weist man dies am besten vermittelst der Chlorkalkreaction nach, indem man zu der schwach essigsäuren Lösung desselben tropfenweise eine Chlorkalklösung hinzufügt.

Löst man nun das beschriebene Isopropylamidophenol in wenig 50procentiger Essigsäure, verdünnt mit Wasser und setzt auch nur einen Tropfen obiger Chlorkalklösung hinzu, so tritt sofort aufs deutlichste Violetfärbung ein, indem die Verbindung durch die Säure in *p*-Amidophenol und Aceton gespalten wird.

Ein jeder der Herren Fachgenossen kann sich hiervon aufs leichteste überzeugen.

Die Angaben der Herren Hantzsch und Freese, dass mit Aceton behandeltes *p*-Amidophenol die Chlorkalkreaction nicht zeige, ist also unrichtig. Es ist Sache der genannten Herren, festzustellen, ob die von ihnen gezogene weitere Consequenz, dass auch Anilin mit Chlorkalk keine Färbung gäbe, richtig oder nicht richtig ist.

Rostock, 1. November 1894.

548. C. Liebermann und P. Michaelis: Analysen alizarin-gefärbter Baumwollstoffe.

[1. Theil.]

(Eingegangen am 1. November.)

Gelegentlich theoretischer Betrachtungen¹⁾ über das Färben mit oxydischen Beizen machte der Eine von uns darauf aufmerksam, dass, trotz einzelner Angaben von E. Kopp, Rosenstiehl, Liechli und Suida, uns so gut wie jede Kenntniss der Mengenverhältnisse fehlt, in denen Farbstoff und oxydische Beizen auf gefärbten Stoffen zu einander stehen. Mochte es nun auch von vornherein recht zweifelhaft erscheinen, ob die Sachlage bei der praktischen Färberei eine so einfache ist, dass die gewünschten Zahlenverhältnisse der l. c. entwickelten Färbetheorie auch nur zur Stütze würden dienen können, so erschien doch einerseits diese Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, und andererseits das Interesse der Färberei auch an der blossen Ermittlung derartiger Zahlen genügend gross, um uns die Vornahme einer Reihe von Versuchen angezeigt erscheinen zu lassen.

Bei den bisher von uns angestellten Analysen hat sich nun allerdings ein für den angestrebten theoretischen Zweck durchaus negatives Resultat

¹⁾ Diese Berichte 26, 1574.

ergeben. Es sind indessen im Einzelnen doch manche namentlich auch in färberischer Hinsicht interessante Aufschlüsse gewonnen worden, welche wohl die folgende Mittheilung rechtfertigen. Namentlich erkennt man auch die Klippen, welche man bei der Weiterverfolgung dieses Gegenstandes zu vermeiden haben wird.

Zu den Analysen verwandten wir technisch gefärbte Kattune, welche wir der Firma Schlieper & Baum in Elberfeld verdanken¹⁾. Hrn. Dr. Adolf Schlieper sind wir für sein freundliches Entgegenkommen und die grosse Bereitwilligkeit mit der er auf alle unsere Wünsche bezüglich der Herstellung der Proben einging und noch einging, zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Die sämtlichen Proben (Türkischroth, Dunkelkrappviolet und Bordeaux) sind je einfarbig, ungemustert über den ganzen Stoff gleichmässig gefärbt und selbstverständlich unappretirt.

Technische Ausfärbungen zu benutzen, statt solche etwa selbst auszuführen, was event. mit einem einheitlicheren als dem technisch verwendeten Farbstoff hätte geschehen können, bewog uns die Ansicht, dass der Färber mit seiner uralten Kunst, welche auf die grösstmögliche Schönheit, Gleichmässigkeit und Echtheit (Beständigkeit) der Färbungen ausgeht, zugleich auch empirisch und unbewusst die Bedingungen erfüllt, welche die Reinheit und Einheitlichkeit der hergestellten Verbindungen am besten verbürgen, indem sich die eine Gruppe von Eigenschaften mit der anderen deckt. Auf diesen Standpunkt stehen wir auch heute noch theilweise, trotz der unerwartet grossen Complicationen, die wir auf den Stoffen gefunden haben, die aber diesem Gedanken doch nicht direct widersprechen.

Lediglich Kattune (Baumwollstoffe) mit Ausschluss jeder anderen Faser wurden benutzt, weil die Baumwolle weder mit dem Farbstoff noch mit dem beizenden Oxyd eigentlich chemische Verbindungen eingeht, weil sie fast reine, aschefreie²⁾ Cellulose ist, und endlich den für das Abziehen der Farbe benutzten Reagentien gut widersteht. Als Farbstoffe wurden ausschliesslich solche der Alizarinreihe (Techn. Alizarin) deshalb benutzt, weil sie die beständigsten Färbungen geben, beim Färben als reine Farbstoffe zur Verwendung kommen, und nach dem Abziehen von der Faser leicht quantitativ bestimmbar sind. Sie haben auch noch den Vorzug, die praktisch wichtigsten zu sein.

Eine allgemeine Schwierigkeit in der Analyse derartiger Stofffärbungen liegt darin, dass die Mengen Farbstoff und oxydischer

¹⁾ Eine der analysirten Proben («Hellviolet») ist uns von der Firma N. Wolff & Sohn in Berlin gütigst geliefert worden.

²⁾ 2000 qcm des zu den Färbeproben verwendeten gebleichten Kattuns gaben beim Glühen am Gebläse nur 0.0076 g Asche, worin 0.0022 g Fe_2O_3 + Al_2O_3 und 0.0032 g CaO.

Beizen die sich auch selbst auf sehr tief gefärbtem Stoff befinden, doch relativ recht klein sind. Man muss sie von ungefähr 2000 qcm Stoff quantitativ herunterziehen, um die für die Analyse nöthige Menge Material (etwa $\frac{1}{4}$ g der gemischten Oxyde) zu erhalten. Im Folgenden sind, soweit nicht genau diese Stoffgrösse für die Analyse angewendet ist, alle Analysen auf 2000 qcm Stoff umgerechnet.

Unsere ersten Analysen stellten wir, noch in Erwartung einfacherer Verhältnisse, mit dem Türkischroth an. Als die Ergebnisse sich hier als zu complicirt erwiesen, untersuchten wir die Färbungen auf nicht geölten Stoffen, mittels Eisenoxyds erzeugtes Violet, und mit Chromoxyd erzeugtes Bordeaux. Im Folgenden ist für den complicirtesten Fall, den des Türkischroths, der Gang der Analyse beschrieben, für die übrigen einfacheren Fälle ergibt er sich dann, unter Weglassung einiger durch das Oel bedingter Operationen von selbst.

Das Türkischroth enthält:

Farbstoffe: Alizarin nebst Flavo- und Anthrapurpurin.

Thonerde (mit minimalen Spuren Eisen), Kalk, Zinn (Spuren von Alkalien und Phosphorsäure), Ricinusölsäure.

Letztere rührt vom »Oelen« her. Da hierzu Ricinusölseife (hauptsächlich ricinusölschwefelsaures Alkali) zur Verwendung kommt, so war festzustellen, ob noch Ricinusölschwefelsäure auf dem Stoff vorhanden ist oder ob sie, wie entsprechend ihrem bekannten Zerfall zu vermuthen, den Schwefelsäurerest bei den verschiedenen Färboperationen bereits verloren hat. Letzteres ist der Fall, denn eine grössere Probe des gefärbten Stoffs gab nach der Behandlung mit rauchender Salpetersäure und Schmelzen des Abdampfs mit Soda und Salpeter nur minimale Mengen Schwefelsäure, welche nur etwa 5 pCt. der vorhandenen Oelsäure in Form der Oelschwefelsäure entsprochen hätten. Zugleich zeigt dieser Versuch, dass die beträchtlichen Mengen Kalk, welche sich auf der Faser befinden, nicht auch nur theilweise als Sulfat vorhanden sein können. Eigentliches Fett (Glycerid) fand sich auf unsern Proben neben der Ricinusölsäure nicht oder höchstens in kleiner Menge vor, da die vom Stoff abgezogene Fettsubstanz sich in ammoniakalischem Wasser so gut wie klar löste.

Dagegen befand sich die Oelsäure auf dem Stoff in zwei verschiedenen Zuständen, »frei« und in Salzform (»gebunden«). Dies ergibt sich daraus, dass Aether (oder Schwefelkohlenstoff) einen Theil der Oelsäure vom gefärbten Stoff direct abzieht, während ein anderer Theil erst nach der Behandlung des Stoffs mit Mineralsäure durch dieselben Lösungsmittel abziehbar wird. Zwischen diesen beiden Zuständen ist bei der Analyse zu unterscheiden.

Auch ein, aber nur minimaler und zu vernachlässigender, Theil des Farbstoffs ist weniger fest als die Hauptmenge gebunden, insofern er sich durch einige Lösungsmittel, z. B. Alkohol in geringer Menge

vom Stoff abziehen lässt. Absoluter Aether dagegen bleibt beim Zusammenstehen mit dem Stoff noch so gut wie ungefärbt¹⁾.

In der »Vollanalyse«, (daneben fanden zur Controle noch Aschenanalysen statt) wurden alle obigen Bestandtheile in folgender Weise bestimmt. Die ausgemessene, ungefähr 2000 qcm grosse Stoffprobe wurde in einem geeigneten cylindrischen Glasstöpselgefäss mit etwa 200 ccm absoluten Aethers überschichtet über Nacht stehen gelassen, welcher die freie Oelsäure nebst einer Spur Farbstoff aufnimmt. Eine 2. und 3. gleiche Behandlung der Probe mit geringeren Aethermengen und in kleineren Zeitintervallen befreit die Probe von diesen Bestandtheilen.

Die gesammelten ätherischen Lösungen werden abdestillirt, und das rückständige gelbe Oel in einer gewogenen Glasschale bei 80° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Das Gewicht des Oels ist als »unverbundene Oelsäure« in Rechnung gestellt. Thatsächlich enthält es noch kleine Mengen vornehmlich aus Thonerde bestehender Asche, welche wohl von etwas in die Aetherlösung übergegangener ricinusölsaurer Thonerde herrühren. Der Aschengehalt sollte wohl den Mineralsubstanzen zugerechnet werden. Dies ist nur zum Theil geschehen, weil er erst später bemerkt wurde, ändert aber an dem Resultat wenig, da er nur 1—2 mg pro 2000 qcm Stoff beträgt.

Der mit Aether extrahirte Stoff wird nun, ohne ihn aus dem ursprünglichen Extractionsgefäss herauszunehmen, durch einen Luftstrom vom Aether befreit (um ihn besser benutzbar zu machen), und mit Salzsäure vom spec. Gew. 1.125 übergossen, 12 Stunden stehen gelassen²⁾. Die rothe Farbe ist dann durchweg zerstört, und an ihre Stelle die rein gelbe der Alizarinfarbstoffe getreten. Die salzsaure Lösung wird nun in eine Porzellan- oder Platinschale abgegossen und zur Trockne verdampft, gleichzeitig übergiesst man die Stoffprobe in dem ursprünglichen Gefäss mit Alkohol, um die Hauptmenge des Farbstoffs und der gebunden gewesenen Oelsäure abzuziehen. Durch mehrmaliges Abgiessen und Aufgeben neuen Alkohols erhält man den Stoff sehr bald rein weiss. Die alkoholischen Auszüge werden für sich zur Trockne gebracht, die Probe nochmals mit verdünnter wäss-

¹⁾ Nach Wartha (diese Berichte 3, 673) soll Aether oder Ligroin eine eigenthümliche Fettsäurealizarinverbindung, der das Türkischroth sein Feuer verdanke, ausziehen. Wahrscheinlich hat die Extraction mit alkoholhaltigem, siedendem Aether stattgefunden, wobei der Alkohol eine kleine Menge des Farblacks dissociirt, anscheinend unter Lösung von etwas ölsaurer Thonerde mit kleinen Mengen Farbstoffs. Vielleicht liegt die Ursache von Wartha's abweichender Beobachtung auch noch in einer speciellen Herstellung des von Wartha benutzten Türkischroths.

²⁾ Bisweilen und namentlich bei den nicht türkischroth gefärbten Stoffen, deren Färbung der Säure weit weniger widersteht, wurde mit beträchtlich verdünnterer Salzsäure durchfeuchtet.

riger Salzsäure ausgezogen und endlich die Abdampfrückstände sämtlicher, alkoholischer und wässriger, sauren Auszüge vereinigt. Der Stoff enthält meist nur noch sehr wenig Asche, welche, wenn nöthig, mit in Rechnung gestellt wurde.

Die vereinigten, zur Trockne gebrachten Abdampfrückstände werden mit einigen Tropfen Salzsäure befeuchtet und mit kaltem Wasser aufgenommen, wobei die Mineralbestandtheile in Lösung gehen, Farbstoff und Oelsäure aber ungelöst bleiben. Die Letzteren werden auf einem vorher gewogenen, mit Wasser genässten Filter gesammelt, Letzteres sorgfältig ausgewaschen, dann sammt seinem Inhalt in ein mit Glaskappe verschliessbares Wägegglas gegeben, in demselben zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Der Inhalt des Wägegläschens wird hierauf mit frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff vollständig erschöpft, wobei die Oelsäure in Lösung geht, der Farbstoff aber zurückbleibt und dem Gewichte nach festgestellt wird¹⁾. Er enthält etwas Asche, die man nach dem Glühen vom Gewichte des Farbstoffs abzieht und zur Lösung der Mineralbestandtheile giebt.

Das Gewicht der »gebundenen« Oelsäure kann sowohl aus der Differenz berechnet, als aus der Schwefelkohlenstofflösung durch Verdampfen und Trocknen des Rückstands bei 80° direct bestimmt werden. Diese Oelsäure ist ziemlich stark braun gefärbt, doch rührt die Färbung, wie colorimetrische Vergleiche in alkalischer Lösung zeigten, nur zum geringsten Theile von Alizarin her, weshalb für dieses eine Correction nicht nöthig wird.

Die saure Lösung der Mineralbestandtheile ist stets von etwas in Lösung gegangenen Alizarinfarbstoffen schwach gelblich gefärbt. An sich ist die Farbstoffmenge, wie Controlversuche ergaben, klein genug, um sie für das Resultat vernachlässigen zu können. Dagegen lag die Möglichkeit vor, dass sie die Resultate der Mineralanalysen ungünstig beeinflussen möchte. Die Lösung wurde daher nochmals zur Trockne gebracht, zur Zerstörung der organischen Substanz mit etwas Soda

¹⁾ Dieser Farbstoff besteht aus Alizarin und den beiden technischen Purpurinen. Ihre ungefähre Relation konnte aus der uns bekannten Mischung der beim Färben der Proben angewandten Fabrikmarken geschlossen werden. Wir controlirten das Verhältniss beiläufig noch so, dass wir den beim Abziehen erhaltenen Farbstoff in möglichst wenig Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure lösten, durch Wasserzusatz möglichst vollständig auskrySTALLISIREN liessen und die so erhaltene Substanz der Elementaranalyse unterwarfen. Der Schluss auf die Zusammensetzung beruht auf der procentualen Zusammensetzungsdifferenz von Alizarin und Purpurin. Unser Versuch ergab nahezu das aus der angewandten Farbstoffmarke erwartete Verhältniss. Beim Türkischroth schien die relative Alizarinmenge auf dem Zeuge gegen den angewendeten Farbstoff etwas gestiegen.

und Salpeter geglüht und dann die Bestimmung des Zinns, der Thonerde und des Kalks in üblicher Weise vorgenommen. Die Vorsichtsmaassregel der Einschaltung der Sodaschmelze ergab übrigens eine spätere Vergleichsanalyse als unnöthig.

Vom Türkischroth lagen nach 2 verschiedenen Verfahren (A und B) gefärbte Stoffe vor. A ist mit »alkalischem Thonerdemordant« (Flaschen mit Thonerdenatron, Trocknen, Verhängen, Waschen, Kreidebad) dargestellt, ähnlich wie Bull. soc. industr. de Mulhouse 1884, 959 beschrieben; B hat den üblichen »sauren Mordant«: essigsaure Thonerde (aus Alaunlösung und Calciumacetat) nebst etwas essigsaurem Zinn erhalten. Die weiteren Operationen haben sie gemeinsam durchgemacht; hier mag es genügen, anzuführen, dass sie continu in einem Bade ausgefärbt sind, in dem sich Alizarin: Flavo: Anthrapurpurin etwa im Verhältniss von 4:4:5 (aus den Alizarinmarken berechnet), und zwar alle drei, durch Zusatz der erforderlichen Menge Kalkwassers, als Monocalciumverbindungen befanden. Auf jede derartige Ausfärbung, deren zwei ertheilt wurden, folgte je ein Flatschen mit saurer Ricinölseife und ein Dämpfen, endlich das mehrmalige übliche Seifen unter Zusatz von etwas Zinnsalz.

Die nach obigem Gang ausgeführten Analysen ergaben Folgendes:

2000 qcm Stoff.

	B				A	
	1 Voll- analyse	2 Voll- analyse ohne Ver- schmelzen mit Soda	3 Directe Aschen- analyse des gefärb- ten Stoffes	4 Ungefärbtes Mol.-Verh. berechnet auf 10 Mol. Farbstoff	5 Voll- analyse	6 Ungefärbtes Mol.-Verh. berechnet auf 10 Mol. Farbstoff
Ungebundene Oelsäure	0.3385 g	—	—	6.9	0.1577 g	3.6
Gebundene Oelsäure	0.3413 g	—	—	7.0	0.3471 g	7.3
Farbstoff (ca. 9 Th. Alizarin auf 11 Th. Anthra- +-Flavopurpurin)	0.4014 g	—	—	10.0	0.4495 g	10.0
Al ₂ O ₃	0.0486 g	0.0472 g	0.0506 g	3.0	0.1450 g	10.2
SnO ₂	0.0994 g	0.1062 g	0.0912 g	2.3	0.0764 g	1.8
CaO	0.1035 g	0.0968 g	0.0905 g	11.6	0.0987 g	12.6

Zur leichteren Uebersicht sind in Spalte 4 und 6 die Analysenzahlen in Molecularverhältnisse in abgerundeter Form umgerechnet, von 10 Mol. Farbstoff als Ausgangspunkt.

Interessant ist der aus den Analysen sich ergebende Einblick in die geringe Menge Farbstoff und Beizoxyde, welche genügt, den Stoff

bis zum intensivsten Türkischroth zu färben. Für 1 qm Zeug bedarf es nicht mehr als 2.0—2.3 g Farbstoff und 1.2—1.6 g in Summa sämtlicher Metalloxyde.

Aus den 3 sich kontrollirenden Analysen der Mineralsubstanzen von B ergibt sich ferner, dass die Vertheilung der Einzelbestandtheile auf demselben Stoff zwar, wie nicht anders zu erwarten, keine absolut gleichmässige ist, aber der Gleichmässigkeit doch noch leidlich nahe kommt.

Die Analysenzahlen zeigen deutlich, dass die beiden auf verschiedene Art türkischroth gefärbten Stoffe A und B, welche im Uebrigen eine so ähnliche Intensität, Nuance und Feuer der Färbung besitzen, dass sie nur ein sehr geübtes Auge zu unterscheiden vermag, doch ganz verschiedene Bestandtheile enthalten. Während A ein Thonerde-Kalklack mit wenig Zinn ist, erscheint B als ein Thonerde-Kalk-Zinnlack mit relativ wenig Thonerde und viel Zinn. Dasselbe Färberesultat lässt sich also anscheinend durch verschiedene Verbindungen erreichen.

Diese an sich recht wichtige Thatsache dürfte der Ermittlung der wahren Formel des Türkischroths die grössten Schwierigkeiten bereiten.

Sehr überraschend ist in beiden Proben die Höhe des Kalkgehalts, wenn man auch schon seit sehr langer Zeit die Nothwendigkeit des Kalks beim Färben mit Krappfarbstoffen und seit Rosenstiehl's Untersuchungen den Grund dafür im Eingehen des Kalks in den Farblack kennt. Verständlich wird die Herkunft dieses Kalks in den vorliegenden Proben ja allerdings sehr leicht, insofern hier nicht allein der Kalkgehalt des beim Färben benutzten Wassers zur Verfügung stand, sondern Kalk in den Voroperationen — Färben mit Mono-calciumalizarat; bei A sogar Thonerdekalkmordant — auch reichlich zugeführt wurde. Auch kann hier der Kalk zum Theil durch die Oelsäure gebunden sein. Aber auch in den weiter unten angeführten Analysen des ohne Mithilfe von Ricinölsäure gefärbten Violets und Bordeaux's tritt er in derselben Höhe auf, so dass sich fast die Vermuthung aufdrängt, dass dieser Kalkgehalt nicht allein einen Bestandtheil des Farblacks ausmacht, sondern zum Theil in irgend einer Weise von der Baumwolle selbst zurückgehalten wird.

Für Ableitung von Formeln für das Türkischroth würde man wohl die »ungebundene Oelsäure« ausser Betracht lassen müssen, da sie wegen der Leichtigkeit, mit der sie sich durch Aether abziehen lässt, wohl keinen Bestandtheil des Farblacks bildet, sondern nur mechanisch beigemischt ist.

Zur Aufstellung von Formeln für das Türkischroth können die Analysenresultate nicht anregen, da diese Formeln jedenfalls sehr

complicirt ausfallen würden. Dazu fehlt es uns zu sehr an jedem Anhalt, mit welcher Hydratstufe (bezw. Säurewerthigkeit) die mehrwerthigen Metalle Al und Sn in Rechnung zu stellen wären. Sehr wohl könnte man auch daran denken, dass Calciumaluminat oder Calciumstannat vorhanden seien, die ihre noch freien Hydroxyle durch Farbstoffradical sättigen.

Zur Erklärung der Resultate wird man vielleicht auch in Betracht ziehen müssen, dass Thonerde, Zinnoxid, und andere Beizoxyde sich möglicher Weise zum kleinen Theil auf der Faser in einer anhydridartigen mit Farbstoff vielleicht nicht mehr verbindbaren Form befinden könnten. Auch könnte bisweilen der Fall eintreten (siehe einen solchen unter Bordeaux), dass der Färber wegen bereits erreichter genügender Farbentiefe den Process unterbrochen hätte, ehe alles Beizoxyd ausgefärbt ist.

Hier ergeben sich also aus unseren Analysen einige Bedenken gegen die Ableitbarkeit von Formeln auf dem eingeschlagenen Wege, die aber zum Theil doch durch geeignet abgeänderte Färbeversuche beseitigt werden können. Namentlich wird man auch einfachere Verhältnisse, als sie im Türkischroth vorliegen, aufsuchen müssen.

Was nun die in der Literatur vorhandenen früheren Analysen von Alizarin- und Türkischroth auf Zeugen (resp. in Lacken) anbetrifft, so handelt es sich dabei um vereinzelte, meist nur Aschenbestimmungen, bei denen die Oelsäure und Fette gar nicht, die Farbstoffmengen hauptsächlich nur aus dem Glühverlust bestimmt sind.

E. Kopp¹⁾ fand in nicht geschöntem Türkischroth bei der Aschenanalyse das Verhältniss $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{CaO}$ und in geschöntem auffallender Weise neben Zinn dasselbe Verhältniss $5 \text{Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{CaO} : 1 \text{SnO}_2$. Rosenstiehl²⁾ ermittelte in ungeöltem Alizarinroth durch Aschenanalyse das Verhältniss $2 \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{CaO}$ und berechnet dasselbe Verhältniss auch aus Hausmann's Analysen krapproth gefärbter Stoffe. Sehr merkwürdig sind die Angaben Saget's³⁾, welcher in 3 bis in die zweite Decimale(!) übereinstimmenden Analysen 89.85 pCt. Alizarin, 4.11 pCt. Al und 6.03 pCt. Ca fand, was mit der daraus berechneten Formel $2 \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca} + \text{Al}_2(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_3$ ⁴⁾ gleichfalls auf Hundertstel Procente übereinstimmt.

¹⁾ Diese Berichte 8, 980.

²⁾ Bull. soc. industr. de Mulhouse 1875, 56.

³⁾ Moniteur scientifique 1883, 1086.

⁴⁾ Leider fehlen bei Saget die Angaben über die Ausführung dieser Analysen. Auch ist sonderbarer Weise Zinn anscheinend übersehen worden. Und sollte das Alizarin nicht auch Purpurin enthalten haben?

Eine ausführliche Arbeit liegt nur von Liechti und Suida ¹⁾ vor, die sich aber hauptsächlich mit den Lacken ausserhalb der Faser beschäftigt, deren sie verschiedene herstellten ²⁾.

Für das Türkischroth konnten Liechti und Suida aus ihren Analysen, die nicht weiter angeführt sind, zu keinem Schluss gelangen. Dagegen gaben sie dem Alizarinroth die Formel $(Al_2O_3)(CaO)(C_{14}H_6O_3)_3H_2O$ und dem Alizarinviolet die correspondirende $(Fe_2O_3)(CaO)(C_{14}H_6O_3)_3H_2O$. Für beide Verbindungen scheint es uns wenig bewiesen ³⁾, dass sie wirklich auf dem Stoff vorhandenen entsprechen.

Stellt man die Resultate früherer Beobachter tabellarisch zusammen:

Kopp für Türkischroth (ungeschönt)	
(Aschenbestimmung)	$Al_2O_3 + 2 CaO$
Kopp für Türkischroth (geschönt)	
(Aschenbestimmung)	$5 Al_2O_3 + 10 CaO + SnO_2$
Rosenstiehl für Alizarinroth	
(Aschenbestimmung)	$2 Al_2O_3 + 3 CaO$
Saget für Alizarinroth (Vollanalyse)	$Al_2(C_{14}H_6O_4)_3 + 2 Ca(C_{14}H_6O_4)$
Liechti und Suida für Alizarinroth	$Al_2O_3CaO(C_{14}H_6O_3)_3H_2O$
Liechti und Suida für Alizarinviolet (Aschenbestimmung) . . .	$Fe_2O_3CaO(C_{14}H_6O_3)_3H_2O$

so sieht man, dass nur Saget's Analysen mit der Aschenbestimmung Kopp's übereinstimmen, sonst aber alle Beobachter zu recht verschiedenen Resultaten gelangen. Mit Berücksichtigung auch unserer obigen Befunde gelangt man wohl zu dem Schluss, dass bisher lediglich eine Anzahl von Einzelfällen mit mehr zufälliger Annäherung an die eine oder andere Formel vorliegt, die noch kein Recht zur Verallgemeinerung der Formeln giebt.

Wie vorsichtig man in der Benutzung solcher Einzelzahlen für die Aufstellung von Formeln sein muss, ergab sich uns eclatant aus der Aschenanalyse eines Türkischroth (b), welches die Färbevorstufe zu obiger Probe B bildete, d. h. B war aus b einfach durch zweimaliges Seifen unter Zusatz kleiner Mengen Zinnsalz erhalten worden. Beide Proben sahen sich noch sehr ähnlich, aber b hatte bei dieser Operation einen sehr grossen Theil ihres Thonerdegehaltes eingebüsst und dafür allerdings eine kleine Menge Zinn, die aber in gar keinem auch nur an-

¹⁾ Mittheilungen d. Technol. Gewerbemuseums Wien 1885, 1 u. 1886, 1.

²⁾ Bezügl. der Lacke s. a. C. O. Weber, Dingl. polyt. Journ. 289, 160 und G. Ulrich, Mittheilungen d. Technol. Gewerbemuseums 1881, 200, woselbst auch Literatur.

³⁾ z. B. beruht die für das Violet angenommene Formel nur auf Aschenbestimmung.

nähernd äquivalenten Verhältniss zur verlorenen Thonerde stand, aufgenommen, derart, dass das Atomverhältniss der Aschenbestandtheile gänzlich verschoben worden war.

Auch bezüglich der Alizarinviolets und Bordeaux' haben bisher unsere Analysen noch zu keinem brauchbaren Resultate geführt, und wir führen sie hier mehr an, um das negative Bild zu vollenden und Fingerzeige für spätere Versuche zu geben.

2000 qcm Stoff.

	Helles Violet			Tiefdunkles Violet		Bordeaux		
	Voll-analyse	Ungef. Mol.-Verh.	Aschen-analyse	Voll-analyse ¹⁾	Ungef. Mol.-Verh.	Voll-analyse ²⁾	Ungef. Mol.-Verh.	
Fette und Fett.(Oel-)säuren ³⁾	0.0073 g	—	—	0.0737 g	—	Fette und Fett.(Oel-)säuren ³⁾	0.0635 g	—
Farbstoff	0.1146 g	10	—	0.7517 g (4 Th. Alizarin auf 1 Th. Purpur)	10	Farbstoff (4 Th. Alizarin auf 1 Th. Purpur)	0.3674 g	10
Fe ₂ O ₃ ⁴⁾	0.0235 g	3.2	0.0208 g	0.1942 g	4	Cr ₂ O ₃	0.3519 g	14.7
CaO	0.0910 g	34	0.0836 g	0.0930 g	5.3	CaO	0.0635 g	4
						Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0.0167 g	0.4

Bei dem hellen Violet ist die grosse Menge Kalk kaum anders als durch theilweise Aufnahme durch den Stoff auch ohne Zusammenhang mit der Färbung zu erklären. — Aus den Zahlen für Dunkelviolett liess sich, beiläufig bemerkt, leicht eine Formel berechnen, wenn nicht die früheren Erfahrungen vorlägen. Im Bordeaux ist das Chromoxyd in derartigem Ueberschuss vorhanden (ganz im Gegensatz zu den Erfahrungen über den Thonerdegehalt des Roths und den Eisengehalt des Violets), dass weit mehr als ein Molekül Chromoxyd auf ein Farbstoffmolekül vorhanden ist. Diese Menge Chromoxyd lediglich als Bestandtheil des Farbmoleküls wäre selbst dann noch unwahrscheinlich, wenn man annehmen wollte, dass das Chromoxyd etwa in der Form einer Chromidkalkverbindung vorhanden wäre und dadurch

¹⁾ 0.006 g Asche, die in dem Stoff zurückgeblieben waren, sind nicht in Rechnung gebracht.

²⁾ Ausserdem enthielt die extrahirte Probe noch 0.0148 g Asche.

³⁾ Ungeölter Stoff; die kleine Menge Fette resp. Fettsäuren rührt nur vom Seifen resp. dem Stoff anhaftenden Fetten her.

⁴⁾ Spur thonerdehaltig.

einen Theil seiner Hydroxylvalenzen gegen Kalk abgesättigt hätte. Hier konnten wir indessen den Grund des so auffällig hohen Chromgehalts zum Theil auffinden. Als die analysirte Bordeauxprobe nämlich noch einmal in Alizarin ausgefärbt wurde, nahm sie noch sehr viel Farbstoff auf und wurde sehr beträchtlich dunkelfarbiger. Hier liegt also der Fall vor, wo der Färber die Beize nicht vollständig ausfärbt, sei es, weil er den gewünschten Ton schon vorher erreicht hat oder weil ihn die Farbe des noch unveränderten Oxyds nicht stört. Im Falle des Chromoxyds wäre es sogar nicht undenkbar, dass der Färber, bewusst oder unbewusst, die grünliche Farbe noch unveränderten Chromoxyds mit zur Nuancirung benutzt. Hier liegt also ein sehr deutlicher Fingerzeig für künftige derartige Analysen vor: So lange noch unausgefärbte Beiztheile auf dem Zeuge sind, kann die Analyse nicht zum Ziel führen. Die Proben müssen daher immer bis zur grösstmöglichen Tiefe ausgefärbt sein. Diese Forderung erscheint allerdings sehr einfach und durch Färben mit stark überschüssigen Farbstoffen leicht erfüllbar, praktisch hat auch sie gewisse Schwierigkeiten wegen der dadurch leicht verminderten Farbenschönheit, Nothwendigkeit nachfolgender Seifens, Avivirens u. a., die die Untersuchung von Neuem compliciren.

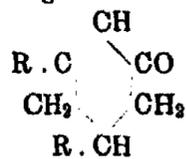
Immerhin glauben wir in dem bisherigen negativen Verlaufe unserer Arbeit manche Erfahrungen gesammelt zu haben, welche uns zu der Hoffnung berechtigen, bei weiterer Fortsetzung der Arbeit künftig vielleicht positivere Resultate vorlegen zu können.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

549. A. Klages und E. Knoevenagel: Synthese von *m*-Chlor-*o*-toluol und *s*-Chlorxylool mittels Acetessigester.

(Eingegangen am 1. November.)

Wie der Eine ¹⁾ von uns vor Kurzem mittheilte, lassen sich durch Condensation von Aldehyden mit Acetessigester ziemlich allgemein Δ_2 -Keto-R-hexene von der allgemeinen Formel:



darstellen.

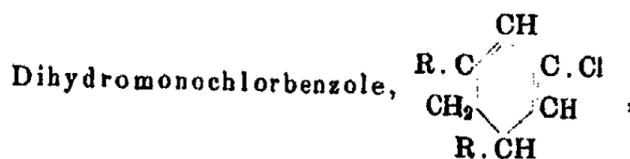
Auf diese Δ_2 -Keto-R-hexene wirkt Phosphorpentachlorid äusserst energisch ein unter stürmischer Salzsäureentwicklung. Um die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 281, 25.

Reaction zu mässigen, haben wir sie unter Verdünnung mit wasserfreiem Aether oder Chloroform ausgeführt. Auf diese Weise gelingt es, das Sauerstoffatom glatt durch zwei Chloratome zu ersetzen. Es entstehen vorübergehend

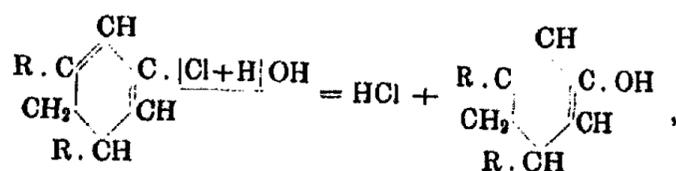


welche äusserst unbeständig sind. Sie lassen sich nicht isoliren, sondern spalten 1 Molekül Salzsäure zum Theil schon in der Kälte, vollständig bei gelindem Erwärmen ab und gehen in



über, die im Vacuum unzersetzt destillirt werden können.

Behandelt man diese mit ca. 95 proc. Schwefelsäure in der Kälte, oder mit verdünnter Schwefelsäure im Einschmelzrohr bei 160°, so wird unter Wasseraufnahme das ursprüngliche Δ_2 -Keto-R-hexen regenerirt. Diese eigenthümliche Reaction ist vielleicht so zu interpretiren, dass zunächst durch Einwirkung des Wassers unter Freiwerden von Salzsäure ein tertiärer Alkohol entsteht:

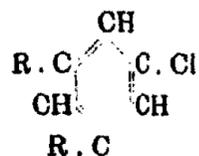


welcher durch Wanderung des Hydroxylwasserstoffatoms in ein Keton, das Δ_1 -Keto-R-hexen, zurückverwandelt wird, das früher schon durch die mannigfachsten Reactionen als Keton charakterisirt wurde. Es ist aber wahrscheinlicher, dass Alkohol und Keton desmotrope Formen einer und derselben Substanz sind, in gleicher Weise wie nach Wallach dem Carveol¹⁾ sowohl Alkohol- als auch (gewissen Reagenzien gegenüber) Ketoncharakter zukommt. Wenn das auch hier der Fall ist, so müssen die Δ_2 -Keto-R-hexene sich unter Umständen auch wie tertiäre Alkohole verhalten. Versuche, die hierüber Licht verbreiten könnten, haben wir bisher noch nicht angestellt.

Lässt man auf die Derivate des Dihydromonochlorbenzols 1 Molekül Brom einwirken, so erhält man daraus Dibromadditions-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 277, 122.

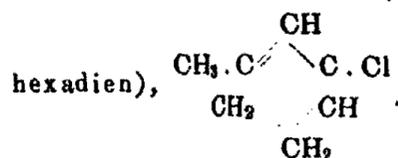
producte, welche unter Bromwasserstoffabspaltung in Chlorbenzole von der allgemeinen Formel:



übergangen, die durch Darstellung von Sulfosäuren und ihren Derivaten näher charakterisirt wurden.

Diese Darstellung von Derivaten des Chlorbenzols bietet eine weitere Stütze für die Annahme, dass in den Δ_2 -Keto-R-hexenen ein Ring von 6 Kohlenstoffatomen vorhanden ist.

Dihydro-*m*-chlortoluol (1-Chlor-3-methyl- $\Delta_{2,6}$ -cyclo-



1 Molekül (10 g) 3-Methyl- Δ_1 -keto-R-hexen wird in (30 g) trockenem Chloroform gelöst und etwas mehr als 1 Molekül (12 g) Phosphorpentachlorid allmählich eingetragen. Sobald das Phosphorpentachlorid in Lösung gegangen ist, wird zur Vollendung der Reaction $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei man die Hauptmenge des Chloroforms entweichen lässt. Der Rückstand wird in Eiswasser gegossen, mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Soda durchgeschüttelt, darauf mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium oder entwässertem Glaubersalz sorgfältig getrocknet. Der Aether wird verdampft und das zurückbleibende Chlorid im Vacuum destillirt; nach einmaligem Fractioniren ist es vollkommen rein. Aus 10 g des 3-Methyl- Δ_2 -keto-R-hexens erhält man ca. 6 g reines Chlorid, welches bei 25 mm Druck von 78—80° unzersetzt siedet und eine stark lichtbrechende, dünnflüssige, aromatisch riechende Flüssigkeit darstellt, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Unter gewöhnlichem Druck siedet das Chlorid unter Zersetzung von 160—170°; ebenso ist es mit Wasserdampf leicht, jedoch nicht völlig unzersetzt flüchtig. Die Analyse führt zu der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.70.

Gef. » » 28.35, 28.12.

Durch 95 procentige Schwefelsäure wird es unter Wasseraufnahme und stürmischer Salzsäureentwicklung in das 3-Methyl- Δ_2 -keto-R-hexen zurückverwandelt. Diese eigenartige Reaction wurde schon oben erwähnt; sie findet sich auch bei dem unten beschriebenen höheren Homologen wieder, bei dem sie genauer verfolgt wurde.

Dibromid des Dihydro-*m*-chlortoluols.

Behandelt man das Dihydro-*m*-chlortoluol in Chloroform oder Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte mit etwas mehr als 2 Atomen Brom, so entsteht ein sehr unbeständiges Dibromid, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Bromwasserstoff abspaltet und daher in reinem Zustande nicht isolirt werden konnte. Bei höherer Temperatur verliert es Brom in Gestalt von Bromwasserstoff unter Bildung von

m-Chlortoluol.

Zur Ueberführung des Dihydro-*m*-chlortoluols in *m*-Chlortoluol wird die Dihydroverbindung (10 g) allmählich mit einem Ueberschuss von Brom (8 g anstatt 6.2 g) in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform unter Eiskühlung versetzt.

Das Brom wird sehr schnell addirt. Man verdampft das Lösungsmittel auf dem Wasserbade, wobei gleichzeitig grosse Mengen von Bromwasserstoff entweichen. Das rückständige, wenig gefärbte Oel wird nun zur Vollendung der Bromwasserstoffabspaltung wiederholt mit siedendem Chinolin behandelt. Man destillirt $\frac{2}{3}$ des Chinolins ab und erhält aus diesem Destillat durch Aufnehmen des Chinolins mit Säure ein in Säuren unlösliches schwach gefärbtes Oel, das von 165—175° siedet. Dieses inconstant siedende Product besteht der Hauptmenge nach aus *m*-Chlortoluol, enthält daneben aber noch nennenswerthe Mengen des Dihydro-*m*-chlortoluols¹⁾, von welchem er durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden kann. Die Trennung gelang uns aber dadurch, dass wir das Product mit 95 procentiger Schwefelsäure behandelten:

Trägt man nämlich das Oel von 165—175° Siedepunkt in Schwefelsäure von dieser Concentration ein, so wird das Dihydro-*m*-chlortoluol in Salzsäure und in 3-Methyl- Δ^2 -keto-R-hexen gespalten, das in Schwefelsäure löslich ist, während das *m*-Chlortoluol von der Schwefelsäure in der Kälte nicht gelöst wird.

¹⁾ Dass trotz des grossen Ueberschusses von Brom, mit welchem wir arbeiteten, schliesslich doch noch ein grosser Theil des Dihydro-*m*-chlortoluols zurückerhalten wird, ist zunächst befremdlich. Die Erscheinung findet aber eine Analogie in dem Verhalten des Dibromides des Tetrahydrobenzols, welches nach A. von Baeyer (diese Berichte 26, 231) beim Behandeln mit Chinolin nur in ganz geringer Menge Bromwasserstoff abgespalten und in Dihydrobenzol übergeht, während der bei weitem grösste Theil, Brom als solches abspaltet unter Rückbildung des Tetrahydrobenzols.

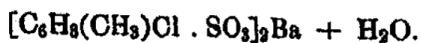
Das Verhalten des Dibromides des Dihydro-*m*-chlortoluols rechtfertigt auch die Anwendung des oben erwähnten Ueberschusses von Brom; in der That wird die Ausbeute an *m*-Chlortoluol bedeutend herabgedrückt, wenn man nur die theoretische Menge Brom verwendet.

Die auf der Schwefelsäure schwimmende Oelschicht wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und fractionirt. Sie ging von 162—165° über, während der Siedepunkt des *m*-Chlortoluols zu 162,2° angegeben wird (Beilstein).

Zur Charakterisirung führten wir dieses aus Acetessigester synthetisch erhaltene *m*-Chlortoluol in die von Wynne¹⁾ beschriebene Sulfosäure über.

Diese erhält man, wenn das Product mit ca. 6 pCt. SO₃ enthaltender Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln auf 60—70° so lange erwärmt wird, bis eine Probe in Wasser klar löslich ist. Alsdann wurde das Ganze in Eiswasser gegossen, zur Gewinnung des Baryumsalzes der Sulfosäure mit Baryumcarbonat neutralisirt und die abfiltrirte klare Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Das erhaltene Baryum Salz zeigt dieselben Eigenschaften wie das von Wynne (loc. cit.) beschriebene.

Es ist leicht löslich in heissem Wasser und enthält ein Molekül Krystallwasser:

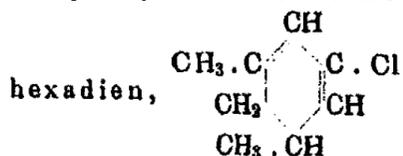


Analyse: Ber. Procente: Ba 24.2.

Gef. » » 23.9.

Das aus der Sulfosäure durch Chlorphosphor bereitete Chlorid der Sulfosäure schmolz bei 49—50°, während Wynne 53° angiebt.

Dihydro-*s*-chlorxylol (1-Chlor-3,5-dimethyl-*A*_{2,6}-cyclo-



10 g des 3,5-Dimethyl-*A*₂-keto-*R*-hexens wurden mit 30 g trockenem Chloroform gemischt und unter Eiskühlung 17 g (etwas mehr als 1 Molekül) Phosphorpentachlorid eingetragen. Die weitere Behandlung ist genau so wie wir sie oben zur Bereitung des Dihydro-*m*-chlortoluols beschrieben haben.

10 g des Ketons liefern 7 g reines Dihydro-*s*-chlorxylol, das bei 15 mm Druck von 78—80° unzersetzt siedet. Der Körper hat die Zusammensetzung C₈H₁₁Cl.

Analyse: Ber. Procente: Cl 24.94.

Gef. » » 25.08.

Das Chlorid stellt eine farblose dünnflüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche im reinen Zustande einen angenehm aromatischen Geruch besitzt, der an denjenigen der Chloride aromatischer Kohlenwasserstoffe erinnert. An der Luft färbt sich das Chlorid all-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 61 (1892) 1075; diese Berichte 26, Ref. 611.

mählich und verharzt schliesslich vollständig unter Salzsäureentwicklung. Mit Wasserdampf ist das Chlorid leicht flüchtig. Selbst bei gewöhnlichem Druck geht es im Gegensatz zum vorher beschriebenen Homologen fast unzerstört von 176—178° über, wovon wir uns durch eine Halogenbestimmung eines bei gewöhnlichem Druck destillierten Productes überzeugten, welches anstatt des berechneten Chlorgehaltes einen solchen von 23.30 und 23.02 zeigte.

Erhitzt man das Dihydro-*s*-chlorxylole mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 160—180°, so wird das 3.5-Dimethyl-*A*₂-keto-*R*-hexen zurückgebildet.

Dieselbe Umsetzung vollzieht sich noch viel leichter mit 95procentiger Schwefelsäure. Diese wirkt schon bei 0° auf das Chlorid ein: Unter stürmischer Salzsäureentwicklung bildet sich 3.5-Dimethyl-*A*₂-keto-*R*-hexen, welches durch seinen Geruch, seinen Siedepunkt, Schmelzpunkt seines Oxims und durch Ueberführung in das zugehörige *s*-Xylenol ¹⁾ identificirt wurde.

Dibromid des Dihydro-*s*-chlorxyloles.

Das Dibromadditionsproduct des Dihydrochlorxyloles wird in derselben Weise gewonnen, wie das des Dihydrochlortoluols, unter Anwendung eines geringen Ueberschusses an Brom. Auch hier gelang es uns nicht, das Dibromid im reinen Zustande zu isoliren, da es äusserst zersetzlich ist.

Will man aus dem Dibromid das *s*-Chlorxylole durch Bromwasserstoffabspaltung bereiten, so ist es erforderlich, einen grösseren Ueberschuss von Brom anzuwenden, weil sonst die Ausbeute an *s*-Chlorxylole infolge Abspaltung von Brom und Rückbildung des Dihydro-*s*-chlorxyloles bedeutend geringer wird.

Auf 6 g des Chlorids wurden 5 g (statt 3.4 g) Brom angewendet. Bei Anwendung dieses Bromüberschusses lässt sich das Dibromid unter Bromwasserstoffabspaltung überführen in das

s-Chlorxylole.

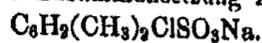
Die Ueberführung geschieht genau wie beim *m*-Chlortoluol. Aus 6 g Chlorid erhält man etwa 3 g eines Oeles von 180—195° Siedepunkt. Dieses Rohproduct besteht der Hauptmenge nach aus *s*-Chlorxylole, welches indessen durch Dihydro-*s*-chlorxylole stark verunreinigt ist. Durch kalte concentrirte Schwefelsäure kann aus diesem Gemenge (wie beim Chlortoluol) reines *s*-Chlorxylole erhalten werden,

¹⁾ Die Ueberführung in *s*-Xylenol führten wir aus, um der Vermuthung zu begegnen, dass bei den erwähnten Reactionen eine Wanderung des Keton-sauerstoffs zum benachbarten Kohlenstoffatom stattgefunden habe. Wäre das der Fall gewesen, so hätte das unsymmetrische *m*-Xylenol (CH₃:CH₃:OH = 1:3:4) entstehen müssen.

das constant von 190—191° siedet. Es ist eine stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Dampf die Schleimhäute stark reizt.

Durch Behandeln mit ca. 6 procentiger rauchender Schwefelsäure wird es unter gelinder Erwärmung in eine Sulfosäure übergeführt, welche sich bei richtiger Concentration auf Zusatz von Eisstückchen aus der schwefelsauren Lösung in schönen glänzenden Blättchen abscheidet, die in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 65—68° schmelzen.

Das Natriumsalz der Sulfosäure wird aus der Lösung der Sulfosäure in Wasser durch Kochsalzlösung in schönen Blättchen ausgesalzen. Es scheint die Zusammensetzung zu haben:



Analyse: Ber. Procente: Na 9.5.

Gef. » » 10.2.

Durch Neutralisation der schwefelsauren Lösung mit Baryumcarbonat erhält man das

Barytsalz der Sulfosäure

in glänzend weissen Krystallblättchen, die in Wasser leicht löslich sind.

Mit Phosphorpentachlorid giebt die Sulfosäure ein aus Ligroin in farblosen langen Nadeln von 48—49° Schmelzpunkt krystallisirendes Chlorid der Sulfosäure.

Aus dem Chlorid entsteht durch Verreiben mit trockenem Ammoncarbonat das Amid der Sulfosäure, das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt und von 189—190° schmilzt.

Die Stellung der Sulfogruppe in dieser Säure haben wir bis jetzt nicht ermittelt.

Von den drei möglichen isomeren Chlor-*m*-xylolen war bisher nur das 4-Chlor-1.3-xylol bekannt, das bei 186.5° siedet und eine Sulfosäure liefert, in welcher die Sulfogruppe die sechste Stelle substituirt¹⁾. Das Amid dieser Säure schmilzt bei 195°.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Jacobsen, diese Berichte 18, 1762.

Berichtigung:

Jahrgang 27, Heft 14, S. 2187, Z. 8 v. u. lies: »Benzylidenanilin« anstatt »Benzylidianilin«.



Inhaltsangabe zu No. 17.

	Seite		Seite
Sitzung vom 12. November 1894 .	8027	564. Cramer, Lüppo, Ueber einige Derivate des Caffeins . . .	8089
Mittheilungen:		565. Löb, W., Ueber die Einwirkung von Aminoacetal auf <i>o</i> - und <i>p</i> -Nitrobenzoylchlorid	8098
550. Dühring, Ulrich, Zur Wahrung der Allgemeingültigkeit des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen gegenüber den HHrn. Kahlbaum und v. Wirkner .	8028	566. Heller, Hans, Ueber einige Derivate des Aminoaldehyds	8097
551. Besthorn, E., Bauzhaß, E., u. Jaeglé, G., Ueber das γ -Ortho-Oxyphenylchinolin u. das γ -Meta-Oxyphenylchinolin	8085	567. Alexander, Walter, Ueber die Phtalylverbindungen des Aminoacetals	8102
552. Walter, G., Notiz über eine polymere Form des Oxäthylsulfonäthylensulfinsäurelactons	8048	568. Müller, Hermann, Ueber <i>p</i> -Hydrazinodiphenyl	8105
553. —, Ueber einige Abkömmlinge des Oxäthylmethylsulfons	8045	569. Kopsch, Friedrich, Ueber einige Oxyderivate der Phenylbuttersäure	8109
554. Büniger, M., Ueber 1.2-Amidonaphtolsulfosäuren	8050	570. Winterstein, E., Ueber ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct der Pilzcellulose	8113
555. Otto, Robert, Zur Kenntniss der Bildungsweisen und des chemischen Verhaltens des Vinyltriphenylsulfons (Triphenylsulfonmethan)	8055	571. Killian, H., u. Baslen, M., Ueber Maltol	8115
556. Lovén, J. M., Darstellung der Thiodiglycolsäure	8059	572. Goldsobel, A. G., Zur Constitution der Ricinölsäure und Ricinstearolsäure	8121
557. Bolam, H. W., Zur Verseifung des Dicarboxylglutaconsäureesters	8061	573. Meyer, Victor, Riddle, W., Lamb, Th., Verfahren zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei Glühhitze	8129
558. Ladenburg, A., Ueber reines <i>d</i> -Coniin. II.	8062	574. —, Der Molecularzustand des Calomeldampfes	8143
559. Graebe, C., Ueber Nomenclatur ringförmiger Naphtalinderivate	8066	575. —, u. Sudborough, J. J., Weiteres über die Esterbildung aromatischer Säuren	8146
560. Lagodzinski, K., u. Hardine, D., Ueber 1.2-Dioxynapht-3.4-acridon	8068	576. —, Ueber einige mehrfach nitrierte aromatische Körper	8158
561. —, Ueber die Darstellung des 1.2-Naphtochinons	8075	577. —, Ueber die Entstehung von Dicarboniden aus Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur	8160
562. Ciamician, G., Ueber die Eigenschaften zweifach hydrirter Chinoline und die Constitution stickstoffhaltiger Ringsysteme	8077	578. Pinnow, Joh., Ueber Tetramethyldiamidodiphenylmethan	8161
563. Techow, Walter, Ueber die Verwandlungen des Dimethylalloxans	8082	579. Hantzsch, A., Ueber die Ursache der Umlagerung von α -Bromacetessigäther in γ -Bromacetessigäther	8168
		Berichtigungen	8169
		Referate: Siehe nachstehend.	
		Bericht über Patente von Ulrich Sachse: Siehe nachstehend.	

Seite	Seite
Mills, E. J. u. Macfarlane, W., Ueber die Oxydation des Anilins (I)	Carrara, G., Ueber die Selenetine, eine neue Reihe von Selenverbindungen
—, u. Watson jun., G., Ueber die Oxydation des Anilins (II)	Pellizzari, G., Eine neue Synthese des Triazols und seiner Abkömmlinge
Jones, W., Ein Reductionsproduct des Orthosulfobenzoylchlorides	
Lengfeld, F. u. Stieglitz, J., Ueber Stickstoff-Halogenverbindungen (II)	Physiologische Chemie.
Smith, W. R., Ueber die Additions- producte der aromatischen Iso- cyanide	Gibbs, W. u. Reichert, E. T., Systematische Untersuchung der Wirkung verwandter chemischer Verbindungen auf den Thierkörper
Urban, L. C. u. Kremers, E., Ketone von Pinenabkömmlingen	Bedson, P. Ph., Ueber die giftige Wirkung von Bleisalzen
Walker, C., Die Condensations- producte aromatischer Hydrazide des Acetessigesters. — Indol- und Pyrazolderivate	Cambier, R. und Brochet, A., Die Darstellung von Formaldehyd- dampf für Desinfectionszwecke
Malagnini, G., Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isomethyl- eugenol	Leclerc du Sablon, Ueber die Keimung der Oelsamen
Bertoni, G., Ueber Furfurylnitrit und andere Alkoholnitrite	Analytische Chemie.
Peratoner, A., Eine merkwürdige Bildungsweise des Epiäthylins und einige Bemerkungen über den Acetoläther	Gaud, F., Ueber Glucosebestim- mungen mit alkalischen Kupfer- lösungen
Angeli, A., Einwirkung der sal- petrigen Säure auf Aminocampher	de Koninck, L. L. u. Nihoul, Ed., Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen
—, Ueber die Verbindungen, welche die Ringe $C_8N_2O_2$ enthalten	Muspratt, M., Bestimmung des Cadmiums
Peratoner, A. und Leone, R., Untersuchungen über die Pyron- gruppe IV. Ueber eine Synthese der Comensäure und über eine Chlorpyroneconsäure	Webster, Ch. S. S., Ein automa- tisches Signal für Wasseröfen und Wasserbäder
Vincenzi, V., Ueber das Hydro- chinolin von Königs und Lell- mann	Platten, T., Modification des Ver- fahrens zur Bestimmung des Arsengehaltes im Kupfer durch Destillation mit Eisenchlorid
Zanetti, C. U. und Levi, E., Ueber das Tetrahydrocarbazol	Procter, H. R., Ueber die quali- tative Bestimmung von Gerbstoffen
Angeli, A. und Mole, P., Ueber das Diisosafrol und das Cubabin	Bamboletti, A., Einige Fehler- quellen bei der Härtebestimmung des Wassers nach Boutron und Boudet und ein Verfahren zu ihrer Vermeidung
—, und Malagnini, G., Ueber die Configuration einiger Glyoxime	Schiff, H., Ueber die Verfahren der indirecten Analyse

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Angeli, A. 797. 799.	Claisen, L. 788.	Leone, R. 797.
Bach, A. 790.	Gaud, F. 788. 808.	Levi, E. 798.
Ballard, H. H. 795.	Gibbs, W. 802.	Longo, E. 784.
Bamboletti, A. 806.	Heibling, J. 781.	Lossen, W. 785.
Bartoli, A. 788.	Jones, C. 781.	Macfarlane, W. 790.
Bedson, P. Ph. 808.	Jones, W. 790.	Malagnini, G. 795. 799.
Bertoni, G. 796.	Kastle, J. H. 782.	Mills, E. J. 790.
Bishop, A. W. 788.	de Koninck, L. L. 804.	Miolati, A. 784.
Brochet, A. 808.	Kremers, E. 798.	Mole, P. 799.
Cambier, R. 808.	Leclerc du Sablon 808.	Montemartini, C. 784.
Carrara, G. 801.	Lengfeld, F. 781.	Muspratt, M. 804.

Nihoul, E. 804.	Reichert, E. T. 802.	Urban, L. E. 798.
Noyes, W. A. 795.	Renard, A. 799.	Vaillant, V. 789.
Paternò, E. 784.	Roslofsan, J. A. 782.	Vautin, C. 781.
Pellizzari, G. 801.	Schiff, H. 806.	Vincenzi, V. 798.
Peratoner, A. 796. 797.	Sinclair, W. 788.	Walker, C. 798.
Perret, J. 781.	Smith, W. R. 791.	Watson jun., G. 790.
Plutti, A. 788.	Stieglitz, J. 791.	Webster, C. S. S. 805.
Platten, F. 805.	Stracciati, E. 788.	Zanetti, C. U. 798.
Procter, H. R. 805.	Tocher, J. F. 790.	

Bericht über Patente.

	Seite		Seite
Melville, J. J., in Winnington (England). Apparat zur Behandlung fester, halbfester oder flüssiger Substanzen mit Gasen. (D. P. 75227/1898)	807	Bracklesberg, E. W., in Ohlig. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Zink. (D. P. 75090/1898)	809
Plath, G., in Bettenhausen-Cassel. Thonkühlmaschine. (D. P. 75441 1898)	807	Meyer, J., in Düdelingen (Luxemburg). Kohlengas von Eisen in der Glasspfanne durch Ziegel aus Kohle und Kalk. (D. P. 74819 1890)	810
Lentz, E. A., in Berlin. Sitzring für Infandirbüchsen. (D. P. 75250 1898)	807	Sattmann, A., und Homatsch, A., in Donawitz b. Leoben (Steiermark). Verfahren zur Krzeugung von Roheisen und zum Frischen desselben. (D. P. 74987/1898) 810	810
Glatzel, E., in Breslau. Elektrischer Sammler, dessen Flüssigkeit beim Laden ohne Gasentwicklung zersetzt und beim Entladen wiederum ohne Gasentwicklung zurückgebildet wird. (D. P. 75148/1898)	808	Greene, W. H., u. Wahl, W. H., in Philadelphia. Verfahren zur Erzeugung von kohlenstoffarmen Mangan-Eisenlegierungen. (D. P. 75820/1898)	810
Barnett, G. Th., in London. Elektrode mit vergrößerter Oberfläche für galvanische Elemente. (D. P. 75221/1898)	808	Burghardt, Ch. A., in Manchester (England). Verfahren, Eisenchlorid in feste und haltbare Form überzuführen. (D. P. 75547/1898) 811	811
Maschinenfabrik Germania, vorm. J. S. Schwalbe & Sohn in Chemnitz. Vorrichtung zur Einführung von durch Verdunstung Kälte erzeugenden Flüssigkeiten in aufrecht stehende Kälteerzeugungsröhren. (D. P. 75299 1898)	808	Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Herstellung alkalischer, Eiweiss nicht coagulirender, antiseptischer Flüssigkeiten. (D. P. 74684/1898)	811
Salzburger, K., in Burgateinfurt (Westf.) Verfahren zur Desinfektion und zum Wiederbenutzbarmachen von Gebrauchswässern. (D. P. 75877/1898)	809	Périgne, Lesault & Cie. in Paris. Verfahren zur Darstellung von Vanillin. (D. P. 75264/1898) 812	812
Kanberg, H., in Hamburg-Elmsbüttel. Vorrichtung zum Reinigen von Filterplatten. (D. P. 75859 1892)	809	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pyrazins. (D. P. 75298/1898) 812	812
		Knorr, L., und Pschorr, R., in Jena. Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2.8-dimethyl-4-oxy-6-pyrazolon. (D. P. 75878/1898) 813	813

	Seite
Wendt, G., in Berlin. Verfahren zur Verstärkung der Wirksamkeit von Condensationsmitteln. (D. P. 754555/1892)	814
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung gemischter Schwefelsäureester mit je einem Alkylrest der fetten und aromatischen Reihe. (D. P. 75456/1898)	814
Born, G. E., in Dresden. Feueranzünder aus Reisig und Waldstreu, und Formrahmen zur Herstellung derselben. (D. P. 74889 1898)	814
Lönnhold, W., in Berlin. Gewinnung von Halbwassergas. (D. P. 74763 1892)	814
Auer v. Welsbach, C., in Wien. Glühkörper. (D. P. 74745/1891)	815
Rosenthal, M., in Berlin. Glühkörper aus gebrannter Porzellanerde. (D. P. 74758/1898)	815
Wolkersdorfer, Ad., in Fürth i. B. Verfahren zur Herstellung eines Glasersatzes aus Collodiumwolle. (D. P. 74855/1898)	815
Michelin & Cie. in Clermont-Ferrand (Frankreich). Verfahren zum Entvulcanisiren von vulcanisirtem Kautschuk. (D. P. 75068 1898)	816
Lévy-Samson, E., in Paris. Stetig wirkende Schleuder. (D. P. 74981 1898)	816
Grumbacher, Fr. M., in Berlin. Verfahren und Apparat zum Altern von Weinen, Spirituosen, sowie anderen Destillations- und Gährungsproducten. (D. P. 75070/1892)	817
Behr, A., in Halle a/S. Behandlung der ungehopften Bierwürze unter Druck mit ozonhaltiger Pressluft. (D. P. 75366/1898)	817
König, L., in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen aus Salpeter und Harzlösungen. (D. P. 75270/1898)	817
Hauff, J., in Feuerbach bei Stuttgart. Verfahren zum Entwickeln photographischer Bilder mittels Diamidokresol. (D. P. 74842/1892)	817
—, Anwendung von 1.8-Diamido-4.6-Dioxybenzol als photographischer Entwickler. (D. P. 75181 1892)	818
—, Verwendung der Glycine von Amidophenolen zum Entwickeln photographischer Bilder. (D. P. 75505/1891)	818

	Seite
Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, in Paris. Verfahren zur Darstellung eines grünblauen basischen Farbstoffes. (D. P. 75127/1892)	818
Leonhardt, A. & Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung eines basischen Farbstoffs der Pyrongruppe. (D. P. 75138/1898)	819
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung des Methyläthers deso-Oxyanthrachinons. (D. P. 75054/1898)	819
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von α_1 -Amido- α_1 -naphtol- α_3 -sulfosäure. (D. P. 75065/1898)	819
Cassella, L. & Co., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\beta_1$ -Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 75066/1891)	819
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von α_1 -Naphtylamin- $\beta_3\alpha_4$ -disulfosäure. (D. P. 75084/1893)	820
Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung einer $\beta_1\beta_4$ -Amidonaphtoldisulfosäure. (D. P. 75142/1898)	820
Cassella, L. & Co., in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_1$ -Dioxynaphtalin- $\beta_3\beta_3$ -disulfosäure. (D. P. 75153/1892)	820
Leonhardt, A. & Co., in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Dimethyl- <i>m</i> -amido- <i>p</i> -kresol. (D. P. 75284/1892)	820
—, Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl- <i>m</i> -amido- <i>p</i> -kresol und Diaminen der Benzolreihe. (D. P. 75243/1898)	821
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Diazofarbstoffen der Congogruppe aus Dioxynaphtoeimonosulfosäure. (D. P. 75258/1893)	821
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Amidophenolen durch elektrolytische Reduction von Nitrokohlenwasser-	

Seite		Seite
	stoffen der Benzolreihe in schwefelsaurer Lösung. (D. P. 75260/1898)	821
	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines Diphenylmethanderivates durch elektrolytische Reduction von <i>p</i> -Nitrotoluol in schwefelsaurer Lösung. (D. P. 75261/1898)	822
	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von β -Chloranthrachinon. (D. P. 75288/1898)	822
	—, Verfahren zur Darstellung von <i>p</i> -Amidoäthoxymethyldiphenylamin. (D. P. 75292/1892)	822
	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von braunen bis braunschwarzen Azofarbstoffen. (D. P. 75298/1892)	823
	—, Verfahren zur Darstellung von substituirten $\alpha_1\beta_2$ -Naphtylendaminen bzw. deren Sulfosäuren. (D. P. 75296/1898)	823
	—, Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- α_2 -sulfosäure. (D. P. 75317/1891)	824
	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der α_1 -Naphtylamin- β_1 -sulfosäure aus α -Naphtylamin durch aromatische Amidosulfosäuren. (D. P. 75319/1892)	824
	Geigy, J. R. & Co., in Basel. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Benzidin und seinen Homologen mit <i>p</i> -Nitrotoluolsulfosäure. (D. P. 75326/1898)	824
	Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1 -Amido- α_2 -naphtol- β_4 -sulfosäure. (D. P. 75327/1898)	825
	Weil, H., in München. Verfahren zur Darstellung von Tetramethyldiamidobenzhydrocyanid. (D. P. 75334/1892)	825
	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines blauen Azofarbstoffes aus $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha_2\beta_1$ -disulfosäure (S). (D. P. 75356/1891)	825
	—, Verfahren zur Darstellung eines blauen Azofarbstoffes aus $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- α_2 -sulfosäure (S). (D. P. 75357/1891)	826
	Leonhardt, A. & Co., in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung von Diamidodioxyditolymethan. (D. P. 75378/1898)	826
	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung rother bis violetter Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidophenoläthern. (D. P. 75411/1891)	826
	Rotten, M. M., in Berlin. Verfahren zum Färben von Textilstoffen jeder Art in der Indigoküpe. (D. P. 75300/1893)	827
	Hertel, G., in Höchst a/M. Anwendung von Türkischrothöl zum Bleichen von Baumwollwaaren. (D. P. 75435/1898)	827
	Henseling, F., in Delligsen. Papierstoffholländer. (D. P. 72878/1898)	827
	Weston, E., in Newark (New-Jersey, V. St. A.). Normalelement. (D. P. 75194/1892)	828
	Andreoli, E., in London. Elektrotechnischer Apparat. (D. P. 75088/1898)	828
	Friedrich, M., & Glass, in Leipzig. Vorrichtung zum Entfernen fester Stoffe aus Abwässerkanälen. (D. P. 75388/1898)	828
	Voltmer, L., in Hannover. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Mangan. (D. P. 74959/1892)	829
	Oliver Aluminium Company in New-York. Schmelzöfen mit ringförmigem Rost. (D. P. 75228/1892)	829
	Rawson, W. S., in London. Verfahren zum Beizen und Reinigen von Eisen- und Stahlplatten, Drahtreifen u. dergl. (D. P. 75265/1898)	829
	Wynne, H., und Stahl, W., in Niederschbach. Verfahren zur Fällung von Wismuth, Blei und Silber aus kupferhaltigen Laugen. (D. P. 75408/1898)	829
	Cochon, A., in Berlin. Elektrotechnische Metallabscheidung mit intermittirendem Strome. (D. P. 75482/1898)	829
	Höflich, A., in München. Anode aus basischen Zinksalzen. (D. P. 75556/1898)	829
	Kaufmann, L., in Aachen. Entleerungsvorrichtung für Vacuumverdampfapparate. (D. P. 75421/1898)	830
	Schneider, R., in Dresden. Verfahren und Ofen zur Herstellung von Baumaterial aus Wirthschaftsabfallstoffen. (D. P. 75822/1898)	830

Seite	Seite		
Schleuning, W., in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung imitirter Terracotta-Gegenstände. (D. P. 75389/1898)	880	Neumayr, J., in München. Kühlapparat mit concentrisch angeordneten mehrfachen Kühltanglen. (D. P. 75478/1898)	884
Prüssing, G., in Jena. Verfahren zur Verbesserung von Cement. (D. P. 75476/1898)	880	Pratt, Sp., in Lower Tooting (Grafsch. Surrey), und Watney, R., in Brighton (Grafsch. Sussex, England). Verfahren zur Herstellung einer möglichst fettfreien Stärkelösung aus stärkemehlhaltigen Materialien. (D. P. 75478/1898)	884
Voltz, C., in Strassburg i/E. Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Wölbungen, Trägerbekleidungen, Wänden, Decken u. dergl. (D. P. 75480/1898)	881	Haase, F., in Dresden. Mittel gegen Fliegen und andere Insecten. (D. P. 75774/1898)	884
Bistrzycki, A., u. Ulfers, Fr., in Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Diacet-p-phenetidid. (D. P. 75611/1898)	881	Bronzeck, J., u. Mettel, Frau C. in Berlin. Verfahren zum Vertilgen von Wanzen. (D. P. 75851/1898)	886
Dupré, L. W., in Leopoldshall bei Stassfurt. Verfahren zur Darstellung von Harnstoff. (D. P. 75819/1898)	881	Smart, A. Chr., in Melbourne (Victoria, Australien). Verfahren zum Einbrechen von Verzierungen in Holz. (D. P. 74957/1898)	885
Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung von Chloralhydrat mit Coffein. (D. P. 75847/1898)	881	Krohn, G. F., in Altona. Verfahren zum Reinpuliren. (D. P. 75740/1898)	885
Geigy, J. R. & Cie., in Basel. Verfahren zur Darstellung von Monomethylanilin, Monomethyltoluidinen und symmetrischem Monomethylphenylhydrazin. (D. P. 75854/1898)	882	Barnes, G. Pl., in London. Verfahren und Einrichtung zur Hervorbringung von Wasserzeichen auf Papier während der Herstellung des letzteren. (D. P. 75256/1898)	885
La Société anonyme des parfums naturels de Cannes in Paris. Verfahren zur Reinigung der Rückstände, welche bei der Behandlung fetter Stoffe, besonders öligter Früchte oder Körner, zurückbleiben. (D. P. 75318/1898)	882	Lohmann, P., in Berlin. Verfahren zur Entfernung von Druck und Schrift aus gebrauchtem Papier (Maculatur). (D. P. 75447/1898)	885
Mills, W., in London. Verfahren und Apparat zum Bleichen, Geruchlosmachen und Reinigen von Fetten und Oelen. (D. P. 75567/1898)	888	Opl, C., in Kruschau (Oesterr. Schlesien). Verfahren der Verwendung von Sulfitzellstofflaugen zum Gerben. (D. P. 75351/1898)	886
Wendtland, A., in Berlin. Verfahren zum Bleichen von Mineralöl. (D. P. 75656/1898)	888	Brüning, H. W., in Neumünster. Gefässbatterie für stetige Brüherbung. (D. P. 75864/1898)	886
Gerritzen, B., in Goch. Vorrichtung zur abwechselnden Beschickung von Oelfiltrirapparaten. (D. P. 75798/1898)	888	Pflug, L., in Kiel. Schiffsanstrich. (D. P. 75504/1898)	886
Baron Kaiserstein, H., in Wien. Verfahren zur Herstellung eines Pferdefutters aus Blut, Fleischextract und isländischem Moos oder Häcksel. (D. P. 75876/1898)	888	Aichlburg, D., in Villach (Kärnten). Metallfarbe aus Spatheisenstein. (D. P. 75788/1898)	886
Utescher, A., in Tangermünde. Verfahren zur Conservirung von Nahrungs- und Genussmitteln, insbesondere von Eiern mittels eines Eisenoxydsalzes und Calciumhydroxydes. (D. P. 75671/1898)	884	Rosenthal, J., in Fürth. Herstellung von Broncepulvern. (D. P. 77597/1898)	887
		Cassella, L. & Co., in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_3$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_4$ -disulfosäure. (D. P. 75482/1898)	887
		Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen aus β_1 -Amido- α_2 -naphtol- β_4 -sulfosäure. (D. P. 75469/1898)	887

Seite		Seite
	alkylierte Farbstoffe. (D. P. 75529 1892)	889
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung eines blauen beizenfärbenden Farbstoffs der Anthracenreihe. (D. P. 75490 1898)		888
—, Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Phthalsäure-Rhodaminen und aromatischen Basen. (D. P. 75500/1898)		888
Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Ueberführung von dialkylierten Rhodaminen in höher alkylierte Farbstoffe. (D. P. 75528 1892)		888
Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Ueberführung dialkylierter Rhodamine in höher		
	alkylierte Farbstoffe. (D. P. 75529 1892)	889
	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von grünblauen bis grünen Diazofarbstoffen. (D. P. 75551/1890)	889
	—, Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus aromatisch substituirten $\alpha_1 \alpha_4$ -Naphtylaminsulfosäuren. (D. P. 75571/1898)	889
	Ashworth, A., in Bury (England), und Sandoz, E., in Basel. Verfahren zur Darstellung brauner beizenfärbender Farbstoffe aus o-Nitrosnaphtolen (D. P. 75688 1898)	840
	—, Verfahren zur Darstellung brauner beizenziehender Farbstoffe aus $\alpha_1 \beta_9$ -Amidonaphtol. (D. P. 75684/1898) 840	840

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrication 820.	Gesellschaft für chemische Industrie 821.	Opl, C. 836.
Aichburg, D. 836.	Glatzel, E. 808.	Périgue, Lessault & Cie. 812.
Andreoli, E. 828.	Greene, W. H. 810.	Pflug, L. 836.
Ashworth, A. 840.	Grumbacher, Fr. M. 817.	Plath, G. 807.
Auer v. Welsbach, C. 815.	Haase, F. 834.	Pratt, Sp. 834.
Badische Anilin- und Soda-fabrik 825. 837. 838. 839.	Hauß, J. 817. 818.	Prüssing, G. 830.
Barnes, G. Pl. 835.	Henseling, F. 827.	Pschorr, R. 818.
Barnett, G. Th. 808.	Hertel, G. 827.	Rawson, W. S. 829.
Behr, A. 817.	Höflich, A. 829.	Rosenthal, J. 987.
Bistrzycki, A. 881.	Homatsch, A. 810.	Rosenthal, M. 815.
Born, G. E. 814.	Baron Kaiserstein, H. 838.	Rotten, M. M. 827.
Bracklesberg, E. W. 809.	Kanberg, H. 809.	Salzberger, K. 809.
Bronzeck, J. 835.	Kaufmann, L. 830.	Sandoz, E. 840.
Brüning, H. W. 836.	Knorr, J. 818.	Sattmann, A. 810.
Burghardt, Ch. A. 811.	König, L. 817.	Schleuning, W. 830.
Cassella, L. & Co. 819. 820. 837.	Krohn, G. F. 835.	Schneider, R. 830.
Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) 811. 831.	La Société anonyme des parfums naturels de Cannes 832.	Smart, A. Chr. 835.
Cohn, A. 829.	Leonhardt, A. & Co. 819. 820. 821. 826.	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis 818.
Dupré, L. W. 831.	Lentz, E. A. 807.	Stahl, W. 829.
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 812. 814. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 839.	Lévy-Samson, E. 816.	Ulffers, Fr. 831.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning 817. 822. 838.	Lönholt, W. 814.	Utascher, A. 834.
Friedrich, M. & Glass 828.	Lohmann, P. 835.	Voltmer, L. 829.
Geigy, J. R. & Co. 824. 832.	Maschinenfabrik Germania, vorm. J. S. Schwalbe & Sohn 808.	Voltz, C. 831.
Gerritzen, B. 833.	Melville, J. J. 807.	Wahl, W. H. 810.
	Mettel, Frau C. 835.	Watney, R. 834.
	Meyer, J. 810.	Weil, H. 825.
	Michelin & Cie. 816.	Wendt, G. 814.
	Mills, W. 833.	Wendtland, A. 833.
	Neumayr, J. 834.	Weston, E. 828.
	Oliver Aluminium Company 829.	Wolkersdorfer, Ad. 815.
		Wynne, H. 829.

Sitzung vom 12. November 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Wacker, Dr. Leonhard, München;
Zinkeisen, Ed., }
Detert, W., } Kiel;
Lehmann, L., }
Vortmann, Dr. Georg, Wien;
Müller, Dr. Ferdinand, Mainkur bei Frankfurt a. M.;
Rüdt, Hermann, Heidelberg;
Weiler, Max, Heidelberg;
Krauth, Wilh., Frankfurt a. M.;
Stieglitz, Dr. Julius, Chicago;
Tiesenholt, Woldemar, St. Petersburg;
Naschhold, W., Stuttgart;
Archdeacon, W. H., } Leeds;
Nirst, H. K., }
Lehmann, Berlin;
Rateann, Dr. A. de, } Genf;
Jordan, C., }
Stanojewitsch, Dr. J., Stuttgart;
Clairmont, Walter, Mülhausen i. E.;
Kroll, M., Lodz i. Polen;
Mohr, E. C. J., Haarlem;
Brascamp, E. W., Amsterdam;
Illgen, Dr. Herm., Crimmitschau i. S.;
Perkin, J. Mollwo, Würzburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Niebel, W., Kreisthierarzt, Frank- }
furter Allee 75, Berlin } (durch J. Fogh und
Rosenberg, Hugo, Leipzigerstr. 93, } C. D. Harries);
Berlin W. }
Goebel, E., Johannisstr. 12 II, Berlin NW. (durch M.
Freund und C. D. Harries);

Ferenczy, Andreas, IX Ditrichs-) (durch Josef
 steingasse 8 Th. 18, Wien) Herzig und Rud.
 Rint, Otto, III Erdbergstr. 27, Wien, Wegscheider);
 Burckhardt, Eduard, chem. Institut, Goethestr., Strass-
 burg i. E. (durch R. Fittig und Fritz Fichter);
 Buss, Dr. Hans, Bifangweg, Basel (durch A. Werner und
 A. Bischler).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

746. Mayrhofer, J. Instrumente und Apparate zur Nahrungsmittel-Unter-
 suchung. (Bibliothek der Nahrungsmittel-Chemiker, herausgegeben von
 J. Ephraim; 3. Bd.) Leipzig 1894.
 747. Friedheim, Carl. Einführung in das Studium der qualitativen che-
 mischen Analyse. (8. gänzlich umgearbeitete Auflage von C. Rammels-
 berg's Leitfaden der qualitativen chemischen Analyse.) Berlin 1894.
 748. Roscoe-Schorlemmer's kurzes Lehrbuch der Chemie, von H. E.
 Roscoe und Alexander Classen. 10. Aufl. Braunschweig 1894.
 749. Nietzki, R. Chemie der organischen Farbstoffe. 2. Aufl. Berlin 1894.
 750. E. Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie. II. Theil. I. Bd.
 Lfrg. 8 (Schluss). Von Karl von Buchka. Leipzig 1894.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

L. V.
 H. Jahn.

Mittheilungen.

550. Ulrich Dühring: Zur Wahrung der Allgemeingültigkeit
 des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen gegen-
 über den HHrn. Kahlbaum und v. Wirkner.

(Eingegangen am 6. October.)

1) Auf Seite 1894—1902 dieses Jahrgangs der Berichte wenden
 sich die HHrn. Kahlbaum und v. Wirkner mit einer »Prüfung«
 gegen das von mir im Jahre 1877 aufgefundene¹⁾ und kürzlich in
 einer Abhandlung in den Annalen der Physik²⁾ vertheidigte Gesetz
 der correspondirenden Siedetemperaturen. Diese Prüfung gründen sie
 aber auf einige wenige, erst ganz neuerlich aus ihrem Laboratorium
 hervorgegangene Experimentaldaten, deren Umfang zu dem des ge-

¹⁾ E. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie,
 erste Folge, Leipzig 1878, S. 70—97.

²⁾ Wied. Ann. (1894) 52, 556—588.

samtlichen bisher schon vorhandenen Experimentenmaterials, welches für Prüfung meines Gesetzes zur Verfügung steht, sich verhält wie eine Handvoll zu einem Scheffel. Gleichwohl glauben sie den vollständigen Nachweis erbracht zu haben, dass dieses Gesetz nur in einzelnen Fällen anwendbar sei. In diesem Sinne sprechen sie sich am Schluss ihres Aufsatzes unter Berufung auf eine Aeusserung eines Schriftstellers auf dem Gebiet der physikalischen Chemie aus, die der Letztere jedoch weder in der in jenem Aufsätze citirten Schrift, noch sonstwo experimentell oder theoretisch zu begründen versucht, sondern in wenigen Zeilen eben bloß verlautbart hat.

Demjenigen, der aufmerksam auch nur die allernächstliegenden Folgerungen ziehen will, wird es wohl fast überflüssig erscheinen, wenn ich hier ausdrücklich bemerke, dass, wenn auch die speciellen Voraussetzungen und Schlüsse der HHrn. Kahlbaum und v. Winkler bis ins Kleinste richtig wären, ihr zusammenfassendes Endergebniss hätte doch auf die Behauptung beschränkt werden müssen, dass jenes Gesetz in gewissen Fällen keine unmittelbare Geltung habe. Ich meinerseits zweifle jedoch nicht daran, gegenüber den vermeintlichen Gegeninstanzen jener beiden Herren nicht nur, was sich bei dem geringen Umfang ihres Materials von selbst versteht, die Richtigkeit meines Gesetzes im Allgemeinen, sondern auch dessen ausnahmslose Anwendbarkeit, also das Zutreffen desselben auch in den von ihnen als Gegeninstanzen vorgeführten Fällen, aufrecht erhalten zu können. Um nunmehr diesen meinen Standpunkt dem Leser als völlig gerechtfertigt nachzuweisen, ist ein Eingehen auf die Einzelheiten der Ausführungen der beiden fraglichen Herren erforderlich, weswegen ich auch einige Aufmerksamkeit für rechnerische Auseinandersetzungen zu erbitten mir gestatten muss.

2) Die Art, wie die beiden Herren ihr Experimentenmaterial in Bezug auf das fragliche Siedegesetz rechnerisch bearbeiten, ist in verschiedenen Hauptpunkten eine von vornherein verfehlte und unzulässige. Dieses Siedegesetz erfordert, dass der Quotient aus den correspondirenden Siedepunktabständen verschiedener Stoffe, zwischen den verschiedensten Druckintervallen genommen, derselbe bleibe. In Buchstaben lautet dies so:

$$\frac{t' - s'}{t - s} = q = \text{Const., d. h.}$$

$$\frac{t'_1 - s'_1}{t_1 - s_1} = \frac{t'_2 - s'_2}{t_2 - s_2} = \frac{t'_3 - s'_3}{t_3 - s_3} = \dots,$$

wo die Indices 1, 2, 3, die verschiedenen Druckintervalle von einander unterscheiden; diese Druckintervalle dürfen übrigens an einander angrenzen oder einander einschliessen. Der Strich an s oder t dient zur Unterscheidung der Temperatur des einen Stoffes von der des andern bei gleichem Siededruck; es sind nämlich sowohl unter

den s als unter den t Siedetemperaturen zu verstehen, von welchen den mit s bezeichneten vorzugsweise die Rolle von Ausgangs- oder Normalsiedepunkten zukommt. Will man nun untersuchen, ob diese Gleichungen sich mit den Experimentalergebnissen in Uebereinstimmung befinden, so wird man nur für erhebliche Druckintervalle jene Quotienten berechnen, weil sonst die unvermeidlichen Beobachtungsfehler zu unbrauchbaren Resultaten führen. Gesetzt, das Druckintervall für s und t sei so klein, dass die Differenz $t - s$ nur 2° beträgt und $t' - s'$ 2.5° , so ergibt sich der Quotient $q = 1.25$; ein Beobachtungsfehler von nur $\pm 0.5^\circ$ in dem experimentell ermittelten Werth von $t' - s'$ würde aber q um 0.25 , also um 20 pCt. seines Werthes, vermehren oder vermindern. Auch wenn $t - s = 10^\circ$, was beim Wasser dem Druckintervall von $525 - 760$ mm entspricht, würde q noch um wenigstens 4 pCt. unsicher sein, auch wenn der mathematische Beobachtungsfehler 0.5° nicht überschritte. Wird ein anderer Bezugsstoff als Wasser gewählt und ist auch noch die Differenz $t - s$ mit Beobachtungsfehlern behaftet, so verdoppelt sich der Fehler in q . Von anderartigen Fehlerquellen, wie sie aus der graphischen Interpolationsmethode sowie aus der besonders bei Hrn. Kahlbaum¹⁾ in Uebung befindlichen Anwendung des Dalton'schen ungenauen Siedegesetzes zur Reduction der Siedetemperaturen auf Normaldruck entspringen, braucht hierbei noch nicht die Rede zu sein; denn schon die unvermeidlichen Fehler der unmittelbaren Beobachtungen selbst lassen es hiernach begreifen, dass mittels solcher Dampfspannungs- und Siedepunktstabellen, welche die unmittelbar beobachteten oder bloß graphisch interpolirten Werthe enthalten und nicht etwa auf dem (fehlerausgleichenden) Wege analytischer Interpolation entstanden, der spezifische Factor q nur aus correspondirenden Siedepunktdifferenzen zwischen hinreichend von einander entfernten Drucken berechnet werden darf, wenn man nicht unrichtige und unbrauchbare Werthe erhalten will. Die Druckgrenzen von 760 mm einerseits und 200 bis 500 mm andererseits dürften in dieser Hinsicht noch als ziemlich enge zu betrachten sein, falls es sich nicht um Experimentaldaten von ausgezeichneter Genauigkeit handelt.

Die HHrn. Kahlbaum und v. Wirkner haben aber diesen Erfordernissen keine Rechnung getragen. Nicht nur, dass sie den fraglichen Quotienten für so winzig kleine Druckintervalle, wie dasjenige von $700 - 760$ mm, feststellen wollten, haben sie sogar zuweilen eingeständenermaßen absichtlich den extremsten und demgemäß fehlerhaftesten Werth, den sie für den spezifischen Factor herausrechnen konnten, angewendet, um hiernach die Differenzen zwischen den beobachteten und den nach dem Gesetz berechneten

¹⁾ Verh. d. Naturforsch. Ges. in Basel (1893) 9, 679.

Temperaturen zu bestimmen, welche sich alsdann natürlich so gross wie nur irgend möglich ergaben (z. B. im Falle von Benzol und Alkohol). Wenn alsdann bei den beiden Herren herauskommt, dass sogar die nach meinem Gesetz berechneten Siedetemperaturen gegen einander um 5—6° differiren sollen, je nachdem der Beziehungstoff Wasser oder Benzol ist, so kann hierin wesentlich auch nur eine Folge unrichtiger Werthbestimmungen der specifischen Factoren erblickt werden. In der sich hieran anschliessenden Polemik gegen meinen Vorschlag, das Gesetz zur Prüfung und Sichtung von zweifelhaftem Beobachtungsmaterial zu verwerthen, nehmen die beiden Herren auf den Umstand keine Rücksicht, dass eine solche Controle, falls sie durch Vergleichung der beobachteten und der nach dem Gesetz berechneten Siedetemperaturen ausgeführt werden sollte, die vorherige Kenntniss des richtigen specifischen Factors voraussetzt, der aber aus selber noch zu prüfenden Beobachtungen eben nicht zuverlässig ermittelbar ist. Dagegen ist unter allen Umständen die Berechnung der Quotienten correspondirender Siedepunkteabstände für verschiedene Druckintervalle ein, wie ich glaube, vorzügliches Mittel, eine Beobachtungsreihe auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen, d. h. ihre Unbrauchbarkeit zu constatiren oder einzelne sich als sicherlich ungenau erweisende Positionen auszumerzen, keineswegs aber um ein entscheidendes Merkmal für ihre Genauigkeit zu liefern¹⁾.

Die specifischen Factoren sind zwar nicht absolut constant²⁾; sie zeigen in vielen (jedoch nicht in den meisten) Fällen eine Veränderung um 0.06—0.08 pCt. für jeden Grad, um welchen sich die entsprechende Siedetemperatur des Bezugstoffes ändert. Wenn aber diese Variation den Betrag von 0.001 pro Grad (also z. B. für 50° Siedepunktänderung 0.05) erreicht oder übersteigt, oder wenn sich ein unregelmässiges Schwanken (bei graphischer Darstellung eine stark geneigte³⁾, eine Zickzack- oder Schlangelinie) zeigt, so müssen die Beobachtungen nach den bisherigen Erfahrungen als ungenau angesehen werden. Jedoch fehlt es hier an Raum, dies auf Grund des massenhaften Beobachtungsmaterials und der verschiedenen Hilfs-

¹⁾ U. Dühring, Zeitschr. f. physik. Chem. (1894) 13, 497.

²⁾ E. und U. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, zweite Folge, Leipzig 1886, S. 36 und 40—41.

U. Dühring, Zeitschr. f. physik. Chem. (1894) 13, 497—498; Wied. Ann. (1894) 52, 560—562, 568 u. 570.

³⁾ Construiert man die beobachteten Siedetemperaturen als Abscissen (etwa 1° C. = 2 mm), die daraus berechneten specifischen Factoren als Ordinaten (etwa die Einheit in dem Maassstabe von 500 mm), so entspricht eine Neigung der die Endpunkte der Ordinaten verbindenden Linie um etwa 12—14 Grade gegen die Abscissenaxe den äussersten Abweichungen, die nicht auf Beobachtungsfehler zurückgeführt zu werden brauchen.

mittel zur Feststellung der mannichfachen Abstufungen seiner Qualität in eingehender Ausführlichkeit darzulegen. Dies ist aber zur Widerlegung der Kahlbaum-Wirkner'schen Kritik auch nicht erforderlich; aber um den Einwand gegen die Brauchbarkeit meines Gesetzes zur Prüfung und Sichtung von Experimentalergebnissen als unhaltbar nachweisen zu können, muss ich zunächst noch die diesbezüglichen Consequenzen meines Standpunktes klarlegen; alsdann werden sich die Hauptfehler in den fraglichen Beobachtungen auf sicherer Grundlage erörtern lassen.

3) Berechnet man bei einem Flüssigkeitspaar den specifischen Factor q , von einem Normalsiededruck ausgehend, für verschiedene Druckintervalle, so findet man im Allgemeinen eine schwache, dabei überdies allmähliche und stetige Veränderung von q mit dem Steigen oder Fallen der entsprechenden Temperatur (sowohl derjenigen des Beziehungstoffes als auch der andern). Setzen wir nun im Hinblick hierauf überhaupt $\frac{\Delta q}{\Delta t} = k$, so ist k in Bezug auf das Verhältniss meines Gesetzes zu den Experimentaldaten gewissermassen der Abweichungscoefficient; er zerfällt in einen reellen Bestandtheil, der jedenfalls kleiner als 0.001 ist, und in einen von den Experimentalfehlern herrührenden, so dass durch eine zwischen $(k - 0.001)$ und $(k + 0.001)$ belegene Grösse die Ungenauigkeit der Beobachtungen innerhalb des in Frage kommenden Druckintervalls gemessen wird; die constanten Beobachtungsfehler, welche die Uebereinstimmung zwischen Gesetz und Experimentaldaten nicht berühren, bleiben hierbei freilich ausser Anschlag, weshalb eine Beobachtungsmethode auch sonst zuverlässig sein muss, d. h. für ihre Genauigkeit noch andere Gründe als derjenige der Kleinheit des Abweichungscoefficienten k sprechen müssen, wenn ihre Ergebnisse als richtig angenommen werden sollen.

Hat man zuverlässig genaues Beobachtungsmaterial, so kann der von Experimentalfehlern herrührende Bestandtheil des Abweichungscoefficienten k vernachlässigt werden, und es lässt sich den wirklichen Variationen des specifischen Factors¹⁾ leicht mit Hilfe einer Interpolationsformel oder graphischen Kurve Rechnung tragen, wobei es sich versteht, dass die Veränderlichkeit einer so allmählich und stetig sich ändernden Grösse innerhalb eines ziemlich weiten Druckspielraums durch eine gradlinige Abhängigkeit von der Siedetemperatur

¹⁾ In meiner Abhandlung in Wied. Ann. 52, 556—588, habe ich nachgewiesen, dass auch die erheblichsten vorkommenden Abweichungen von meinem Gesetz, die ich überdies in den dort zu findenden fünfzehn Vergleichungstabellen nicht nur nicht unaufgeführt gelassen, sondern noch besonders ins Licht gesetzt habe, nur von untergeordneter Natur sind und das Gesetz nur in secundärer Weise modificiren (vergl. namentlich S. 561).

selbst dargestellt werden kann. Es ist eine Consequenz der Theorie der Interpolation, dass die Annahme einer solchen linearen Abhängigkeit meist hinreichend den Thatsachen entsprechen muss, und die daraus hervorgehende dreiconstantige Formel zur Interpolation von Dampfdrucken oder Siedepunkten

$$t' = s' + [q_1 + k(t' - s')] (t - s) = s' + \frac{q_1}{1 - k(t - s)} (t - s)$$

übertrifft thatsächlich, wie sich sowohl experimentell als aus thermodynamischen Gründen nachweisen lässt, die am meisten gebräuchliche Interpolationsformel $\log p = a - b\alpha^t$ in allen Fällen um mehr als das Sechsfache an Genauigkeit, — von der ungleich grösseren Bequemlichkeit gar nicht zu reden.

Beispielsweise ergibt sich aus Regnault's Beobachtungen für Benzol und Wasser zwischen 35 und 6400 mm Druck $s' = 80.2^\circ$, $q_1 = 1.167$, $k = 0.00079$. Für Brombenzol und Wasser würden die Daten des Hrn. S. Young $s' = 156^\circ$, $q_1 = 1.39$, $k = 0.00073$ zwischen 5 und 7100 mm Druck ergeben; für Brombenzol bezogen auf Benzol wäre somit

$$q_1 = \frac{1.390}{1.167} = 1.191 \text{ und } k = \frac{0.00073 - 0.00079}{1.167} = -0.00005.$$

Bei den HHrn. Kahlbaum und v. Wirkner kommen jedoch überwiegend die scheinbaren und nicht die wirklichen Schwankungen der specifischen Factoren in Frage. Ich zeigte bereits, wie derartige Schwankungen durch ein unzweckmässiges Berechnungsverfahren übermässig gesteigert werden müssen. In der That zeigen sich oberhalb 10 mm Druck die Schwankungen der specifischen Factoren in den Kahlbaum-Wirkner'schen Tabellen als nicht sehr bedeutend, wenn man von den unzulässigen Druckintervallen absieht. Unterhalb 10 mm Druck können aber die Kahlbaum'schen Messungen, soweit sie durch die sogenannte dynamische Methode erhalten sind, nicht zur Prüfung meines Gesetzes in Frage gebracht werden. Denn dieses Gesetz bezieht sich, wie ich bereits einer früheren Bestreitung durch Hrn. Kahlbaum¹⁾ gegenüber geltend gemacht habe²⁾, auf die normalen Siedetemperaturen und nicht auf die »Kochpunkte« überhitzter Flüssigkeiten. Nun muss die Differenz zwischen dem normalen Siedepunkt (wie er durch die sogen. statische Methode bei reinen Dämpfen gefunden wird) und dem Kochpunkt einer überhitzten, durch aufgelösten Sauerstoff und Stickstoff verunreinigten Substanz, die beim Sieden nicht blos den Druck auf ihrer freien Ober-

¹⁾ Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck u. s. w., Leipzig 1885, S. 117 und 142.

²⁾ E. und U. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, zweite Folge, Leipzig 1886, S. 34—35.

fläche, sondern auch das Gewicht ihrer eigenen Schichten zu überwinden hat, um so grösser sein, je kleiner der Druck ist. Dies wird sogar durch die Kahlbaum'schen Beobachtungen selbst bestätigt; der »Kochpunkt« der Buttersäure war in seinem Apparat unter 50 mm Druck um 2°, unter dem Druck von 10 mm um 5°, unter 3 mm um 11°, unter 1 mm um 16° höher als die normale, nach der statischen Methode bestimmte Siedetemperatur¹⁾.

Noch grössere Ueberhitzungen hat Hr. Kahlbaum bei der Valeriansäure angetroffen²⁾, und die Berufung für die Genauigkeit seiner »Kochpunkte« auf den Umstand, dass die für die letzteren gefundenen Zahlen in drei Beobachtungsreihen bis auf Zehntelgrade mit einander übereinstimmen³⁾, lehrt uns hiermit zugleich, welches Gewicht der Kahlbaum-Wirkner'schen Berufung auf die Uebereinstimmung verschiedener Beobachtungsreihen für die Kochpunkte des Brombenzols und Benzylalkohols beigelegt werden darf. Jene Uebereinstimmungen zeigen nämlich, dass der Unterschied der Ergebnisse der einigermaassen noch problematischen und zweideutigen dynamischen Methode der Dampfdruckmessung von denjenigen der statischen Methode bei Anwendung identischer oder ähnlicher Apparate und Verfahrensarten einen fast constanten Betrag hat, so dass man die Fehlerhaftigkeit der Ergebnisse der ersteren Methode danach im Voraus bestimmen und nach Gradon und Zehntelgraden sozusagen taxiren kann.

4) Uebrigens vermüthe ich, dass in den Apparaten des Hrn. Kahlbaum die Flüssigkeiten zuweilen (namentlich bei Drucken von 30—150 mm) schon unter der normalen Siedetemperatur scheinbar zu sieden anfangen und dass sein Verfahren bis jetzt nicht einmal dazu geeignet ist, den Temperaturpunkt des wirklichen Kochens einer Flüssigkeit sicher zu bestimmen. Mag nun diese oder eine andere Fehlerursache vorhanden und wirksam sein, jedenfalls haben die Abweichungen der Beobachtungen des Hrn. Kahlbaum von dem von ihm wiederholt angegriffenen Siedegesetz die Eigentümlichkeit, im Laufe der Jahre immer kleiner zu werden. Dies geht sichtlich aus folgenden Einzelfällen hervor. In seiner Schrift von 1885 giebt Hr. Kahlbaum auf S. 66 für Benzaldehyd die von ihm gefundenen Siedepunkte unter 10.7, 22.5, 38.0 und 120.6 mm Druck an, aus denen sich die specifischen Factoren 1.309, 1.376, 1.439 und 1.737 berechnen. Jetzt siedet in seinem Laboratorium der Benzaldehyd unter 10, 33, 50, 100 mm Druck bei Temperaturen, aus denen die speci-

¹⁾ Vergl. in Kahlbaum und Schröter's Abhandlung, Verh. d. Nat. Ges. in Basel, Bd. 9, die Tabelle auf S. 767 mit derjenigen auf S. 709.

²⁾ Vergl. die Tabelle, ebenda S. 823, mit derjenigen auf S. 715.

³⁾ Ebenda S. 815, 824, 825.

fischen Factoren 1.311, 1.339, 1.344 und 1.362 folgen. Der spezifische Factor ist also schon achtmal constanter geworden als vor 9 Jahren. Beim Brombenzol zeigt er jetzt kaum ein Drittel soviel Veränderlichkeit wie damals; er stieg in Hrn. Kahlbaum's Siedegefass von 1.294 auf 1.459 bei Erhöhung des Druckes von 8.9 auf 75.8 mm; jetzt beschränkt er sich darauf, von 1.296 auf 1.356 zu kommen, wenn der Druck von 10 auf 100 mm erhöht wird. Die angeführten spezifischen Factoren beziehen sich auf Wasser und den Ausgangsdruck von 760 mm, so wie ich sie von jeher zu berechnen pflegte; die Behauptung der HHrn. Kahlbaum und v. Wirkner, ich hätte ursprünglich die unter einem Drucke von 4.6 mm beobachteten Siedetemperaturen als Ausgangspunkte vorgeschlagen, ist einfach nicht richtig.

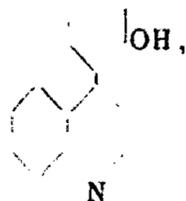
Neuendorf bei Potsdam, den 4. October 1894.

551. E. Besthorn, E. Banzhaf und G. Jaeglé: Ueber das γ -Ortho-Oxyphenylchinolin¹⁾ und das γ -Meta-Oxyphenylchinolin.

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

(Eingegangen am 1. Novemb.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte 27, 907) über die Darstellung des γ -*p*-Oxyphenylchinolins²⁾ wurde schon darauf hingewiesen, dass es uns gelungen sei, auch das γ -*o*-Oxyphenylchinolin,



auf synthetischem Wege darzustellen und dass dieses Phenolchinolin mit dem von Koenigs erhaltenen Abbauprodukt aus dem Apocinchen dem Chinolinphenol²⁾ identisch sei.

Ueber den Gang der Darstellung dieses Körpers verweisen wir auf das, was in der Einleitung der erwähnten früheren Mittheilung gesagt wurde und gehen hier gleich zur Beschreibung der einzelnen

¹⁾ Diese Arbeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Eugen Banzhaf begonnen und habe sie, nach dem leider zu früh erfolgten Ableben des Hrn. Banzhaf, mit Hrn. Jaeglé zu Ende geführt. (Besthorn).

²⁾ Diese Berichte 26, 719.

Verbindungen über, welche bei der Darstellung des γ -*o*-Oxyphenylchinolins als Zwischenproducte erhalten worden sind.

Wir gingen aus vom

o-Aethoxyacetophenon, $(C_2H_5O)_0 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$.

Dieses Keton wurde nach den Angaben von Tahara¹⁾ aus dem Salicylsäurediäthyläther²⁾ bereitet. Tahara beschreibt das *o*-Methoxyacetophenon, das er aus dem Methyläthylsalicylat erhalten hat und welches nach ihm eine Flüssigkeit ist. Unser Keton ist ein prächtig krystallisirender Körper, welcher mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Weil die Verbindung so ausserordentlich leicht rein zu erhalten war, zogen wir es vor, in diesem Falle von den äthoxylirten, statt wie früher (bei der Darstellung γ -*p*- und γ -*m*-Oxyphenylchinoline) von dem methoxylirten Acetophenon auszugehen. Wir bereiteten uns aus Salicylsäurediäthylester, Essigäther und Natrium den *o*-Aethoxybenzoylessigäther und verfahren dabei gerade so, wie es Tahara bei der entsprechenden Methoxyverbindung angiebt. Der *o*-Aethoxybenzoylessigäther wurde nicht weiter gereinigt, sondern direct durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure der Ketonspaltung unterworfen. Das Keton wurde der sauren Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen, der Aether verdampft und der Rückstand nach Zusatz von Natronlauge im Wasserdampfstrom destillirt. Dabei geht das Keton als Oel über, welches in der Vorlage zu grossen farblosen Krystallen erstarrt. Aus 100 pCt. Salicylsäurediäthylester erhielten wir gewöhnlich 25—30 pCt. Keton.

Das *o*-Aethoxyacetophenon siedet unzersetzt bei 243—244°; es ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man es in grossen tafelförmigen Krystallen, welche bei 43° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$.

Procento: C 73.17, H 7.31.

Gef. » » 73.08, » 7.32.

Wird das *o*-Aethoxyacetphenon mit Essigäther und mit trockenem Natriumalkoholat (nach Claisen) behandelt, so erhält man gerade so, wie schon bei der entsprechenden *p*-Verbindung³⁾ angegeben worden ist, das Natronsalz des

o-Aethoxybenzoylacetone, $(C_2H_5O)_0 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2CO \cdot CH_3$.

Dieses Diketon fällt auf Zusatz von verdünnter Essigsäure zu der wässrigen Lösung seines Natronsalzes als fein krystallinischer, weisser

¹⁾ Diese Berichte 25, 1306.

²⁾ Für grössere Mengen Salicylsäurediäthylester, welche uns von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning zur Verfügung gestellt wurden, sagen wir letzteren unseren verbindlichsten Dank.

³⁾ Diese Berichte 27, 910.

Niederschlag aus, nachdem der krystallinischen Ausscheidung eine milchige Trübung vorausgegangen ist. Aus Ligroin umkrystallisirt, kann man es in grossen farblosen, prismatischen Krystallen erhalten, die häufig regelmässige Verwachsung, ähnlich den Staurolithzwillingen, zeigen. In Aether, Alkohol, Benzol etc. ist es sehr leicht löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 58°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}O_3$.

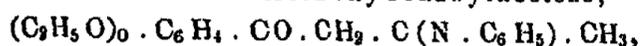
Procente: C 69.90, H 6.79.

Gef. » » 69.58, » 6.91.

Mit Eisenchlorid giebt seine stark mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung die für die β -Diketone charakteristische Rothfärbung.

Erwärmt man das Natronsalz des *o*-Aethoxybenzoylacetons kurze Zeit mit Anilin und Eisessig auf dem Wasserbad¹⁾, bis klare Lösung eingetreten ist, und giesst dann auf Eiswasser, so scheidet sich das

Anilid des *o*-Aethoxybenzoylacetons,



als bald erstarrende, gelb gefärbte Masse aus. Durch Umkrystallisiren aus Sprit, in dem es ziemlich leicht löslich ist, bekommt man es in wohl ausgebildeten, bernsteingelben, prismatischen Krystallen, die bei 110–111° schmelzen.

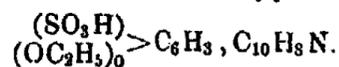
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_2$.

Procente: C 76.86, H 6.76, N 4.98.

Gef. » » 76.81, » 6.98, » 5.23.

Condensation des Anilids,

Sulfosäure des γ -*o*-Aethoxyphenylchinaldins



Behandelt man das Anilid des *o*-Aethoxybenzoylacetons mit conc. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur in der Weise, wie es bei dem Anilid des *p*-Methoxybenzoylacetons beschrieben wurde, so erhält man nur Spuren einer Phenylchinaldinsulfosäure. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es uns, bei genauem Einhalten folgender Bedingungen eine Sulfosäure des γ -*o*-Aethoxyphenylchinaldins in besserer Ausbeute zu gewinnen.

4 g Anilid wurden mit 20 g Schwefelsäure-Monohydrat 6 Stunden bei 50° im Wasserbad erwärmt; hierauf wurde vorsichtig auf Eiswasser gegossen und durch Zusatz von Wasser auf ein Volum von 400 ccm gebracht. Nach dem Stehen über Nacht wurde die in verfilzten weissen Nadelchen ausgeschiedene Sulfosäure abfiltrirt. Ausbeute 1 g Sulfosäure aus 4 g Anilid.

¹⁾ Siehe bei der entsprechenden *p*-Verbindung, diese Berichte 27, 910.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, in dem sie schwer löslich ist, wird die Säure leicht rein erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{17}NSO_4$.

Procento: C 62.97, H 4.95, N 4.08, S 9.32.

Gef. » » 63.02, » 5.47, » 4.12, » 9.59.

Mit den Alkalien bildet die Säure in Wasser leicht lösliche Salze.

Um zu constatiren, was sich bei der Condensation des Anilids mit Monohydrat ausser dieser Sulfosäure noch gebildet hatte, wurden die sauren Mutterlaugen von der Sulfosäure mit überschüssigem kohlensaurem Baryt gekocht; dabei war deutlich der Geruch nach Anilin zu bemerken. Beim Einengen des Filtrats von den unlöslichen Barytsalzen wurde das Barytsalz einer Sulfosäure erhalten, welches keinen Stickstoff enthielt. Die aus diesem Barytsalz durch die berechnete Menge Schwefelsäure abgeschiedene Sulfosäure ist in Wasser ungewein leicht löslich; durch Verdunsten ihrer concentrirten wässrigen Lösung im Vacuum erhält man sie in farblosen kleinen Nadelchen. Die wässrige Lösung dieser Säure giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird die Säure mit 20 procentiger Natronlauge gelinde erwärmt, so tritt eine intensive Rothfärbung ein. Beim Kochen verschwindet diese Rothfärbung und es macht sich der Geruch nach Aceton bemerkbar. Demnach wird — wie es scheint — bei der Behandlung des Anilids mit Monohydrat zunächst der grössere Theil des Anilids in Anilin und *o*-Aethoxybenzoylaceton gespalten. Letzteres erleidet dann wahrscheinlich unter dem Einfluss der Schwefelsäure eine Condensation und Sulfurirung. Dieses Nebenproduct, welches bei der Reaction hauptsächlich entsteht, soll noch näher untersucht werden.

γ -*o*-Oxyphenylchinaldin, $(OH)_2C_6H_4 \cdot C_{10}H_8N$.

Beim Kochen der Sulfosäure des γ -*o*-Aethoxyphenylchinaldins mit starker Bromwasserstoffsäure wird gerade so wie bei der entsprechenden *p*-Verbindung¹⁾ die Sulfogruppe und das Aethyl am Phenolrest abgespalten und es hinterbleibt das bromwasserstoffsäure Salz des γ -*o*-Oxyphenylchinaldins. Zur Isolirung des freien Phenols wurde die obige Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes mit Wasser verdünnt und mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Man erhält so eine klare, schwach braun gefärbte Lösung, aus welcher das Phenol durch Einleiten von Kohlensäure in wenig gefärbten Flocken ausfällt. Zur Reinigung behandelten wir die Lösung seines salzsauren Salzes in der Wärme mit wenig Zinnchlorür und füllten das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Das schwach gelb gefärbte Filtrat vom Schwefelzinn wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und in die klare (nöthigenfalls filtrirte) Lösung Kohlensäure eingeleitet.

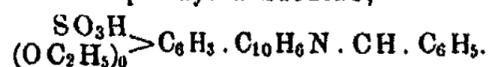
¹⁾ Diese Berichte 27, 911.

Dabei fiel das Phenol in rein weissen Flocken aus, welche aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wurden. Es krystallisirt daraus in mikroskopisch feinen, weissen Nadelchen und unterscheidet sich von dem Phenol der entsprechenden *p*-Verbindung durch die Leichtlöslichkeit seines Natronsalzes in überschüssiger Natronlauge. Das salzsaure und bromwasserstoffsaurer Salz sind schön krystallisirende, hellgelb gefärbte Körper. Der Schmelzpunkt des Phenols liegt bei 187° bis 188°; es fängt jedoch schon bei 182° an zu erweichen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}NO$.

Procente: N 5.95.
Gef. » » 5.82.

Benzylidenverbindung der Sulfosäure des γ -*o*-Aethoxyphenylchinaldins,



Zur Darstellung der Benzylidenverbindung wurde die Sulfosäure des γ -*o*-Aethoxyphenylchinaldins in das Natronsalz übergeführt und dieses in trockenem Zustande mit Benzaldehyd und Chlorzink 6—8 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde heiss mit verdünnter Sodalösung digerirt und durch Filtration von dem kohlen-sauren Zink getrennt. Beim Erkalten des schwach gelb gefärbten Filtrats scheidet sich — wenn die Lösung nicht allzu verdünnt war — das Natronsalz der Benzylidenverbindung in feinen weissen Blättchen aus.

Dieses Natronsalz unterscheidet sich von dem Natronsalz der entsprechenden *p*-Verbindung¹⁾ durch seine verhältnissmässige Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser. Versetzt man die warme wässrige Lösung des Natronsalzes bis zur sauren Reaction mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die freie Benzylidensulfosäure in gelbrothen Flocken aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Sulfosäure wurde nicht weiter gereinigt, sondern direct und gerade so, wie es bei der Benzylidenverbindung der γ -*p*-Methoxyphenylchinaldinsulfosäure (S. 912) angegeben ist, der Oxydation mit Permanganat unterworfen.

γ -*o*-Oxyphenylchinaldinsäure,
 $(\text{OH})_0 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{COOH})_1$.

Die Darstellung und Isolirung dieser Säure geschah genau auf dieselbe Weise, wie es bei der entsprechenden *p*-Verbindung (S. 912) angegeben worden ist. Da die γ -*o*-Oxyphenylchinaldinsäure in Wasser fast unlöslich ist und auch aus sonst keinem gebräuchlichen Lösungsmittel gut krystallisirt zu erhalten war, führten wir — zur Reini-

¹⁾ Diese Berichte 27, 912.

gung — die Rohsäure durch Kochen mit kohlenurem Kalk in ihr Kalksalz über und füllten die Säure daraus, in der Wärme, durch vorsichtigen Zusatz von stark verdünnter Salpetersäure wieder aus. Auf diese Weise erhielten wir sie in mikroskopisch feinen, meist concentrisch gruppirten gelbrothen Nüdelchen, welche bei 243—245° unter starker Gasentwicklung schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab Folgendes:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}NO_3$.

Procente: N 5.28.

Gef. » » 5.05.

Die Säure giebt mit concentrirten Mineralsäuren gelb gefärbte, gut krystallisirende, aber leicht dissociirende Salze.

Die Salze der Alkalien sind farblos; sie werden durch überschüssiges Alkali aus ihren Lösungen nicht ausgefällt. Mit Essigsäureanhydrid zeigt die Säure beim längeren Kochen dieselbe Farbreaktion, welche bei der *p*-Verbindung angegeben ist (S. 913).

γ -*o*-Oxyphenylchinolin, $(OH)_0 \cdot C_6H_4 \cdot C_9H_6N$.

Wird die scharf getrocknete γ -*o*-Oxyphenylchinaldinsäure in Reagenzglasern, welche mit je 1 g der Substanz beschickt sind und welche zur Vorwärmung über den Metallspiegel angebracht waren, durch rasches Eintauchen in ein auf 250° erhitztes Metallbad geschmolzen, so bildet sich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung das γ -*o*-Oxyphenylchinolin. Zur Reindarstellung des Phenols wird die Schmelze mit verdünnter Salzsäure behandelt, von ungelöst gebliebenem Harz abfiltrirt und das klare Filtrat mit Natronlauge bis zur Wiederauflösung des zuerst ausgeschiedenen Phenols versetzt. Beim Einleiten von Kohlensäure in die so erhaltene Lösung scheidet sich das Phenol in schwach gefärbten Flocken aus.

Zu seiner weiteren Reinigung haben wir uns des schon früher erwähnten Zinnchlorürverfahrens bedient, wodurch wir ein rein weisses Product erzielten. Dasselbe wurde noch mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und wir erhielten so das Phenol in farblosen Kryställchen, welche an demselben Thermometer mit dem Abbauprodukt aus dem Apocinchen (dem Chinolinphenol von Koenigs)¹⁾ zusammen bei 208° schmolzen. Ebenso stimmten auch die salzsauren Salze beider Körper in Aussehen und Schmelzpunkt genau überein. Das Natronsalz des γ -*o*-Oxyphenylchinolins ist gerade so, wie das des Chinolinphenols durch seine Leichtlöslichkeit in überschüssiger Natronlauge ausgezeichnet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO$.

Procente: C 81.44, H 4.97, N 6.33.

Gef. » » 81.40, » 5.49, » 6.20.

¹⁾ Diese Berichte 26, 719.

Um noch einen weiteren Beleg für die Identität beider Körper zu bekommen, wurde das Phenol durch Aethyliren mittelst Jodäthyl und Kali in das entsprechende Phenetol übergeführt. Letzteres musste übereinstimmen mit dem von Koenigs aus dem äthylhomapocinchensauren Silber erhaltenen Chinolinphenetol¹⁾.

γ-*o*-Aethoxyphenylchinolin.

Chinolinphenetol (Koenigs), $(OC_2H_5)_o C_6H_4 \cdot C_9H_6N$.

1 Mol. *γ*-*o*-Oxyphenylchinolin wird mit Jodäthyl (1 Mol.) und Kali (1 Mol.) und der 6–8fachen Menge absolutem Alkohol 2–3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf wird der Alkohol in einer Schale auf dem Wasserbad verdampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Durch Ausschütteln mit Aether wird das Phenetol der wässerigen Flüssigkeit entzogen. Zur Entfernung von etwa noch vorhandenem unverändert gebliebenem Phenol wird der ätherische Auszug mehrere Male mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und zuletzt über Kali getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt das Phenetol als hellbraun gefärbtes Oel zurück, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung führten wir es (mit verdünnter Salpetersäure 1–20) in das salpetersaure Salz über, welches wir in denselben citronengelben Nadelchen erhielten, wie sie Koenigs bei seinem salpetersauren Salz des Chinolinphenetols beschreibt. Aus diesem Salz, welches durch nochmaliges Umkrystallisieren gereinigt war, schieden wir durch Natronlauge die freie Base ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist erhielten wir das Phenetol in mikroskopisch feinen, farblosen Nadelchen, welche mit dem Chinolinphenetol von Koenigs an demselben Thermometer bei 80–81° zusammen schmolzen. Für die Analyse stellten wir das Platindoppelsalz dar. Dasselbe ist in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in gelbrothen, feinpulverigen Krystallen.

Analyse: Ber. für $2[C_{17}H_{15}NO \cdot HCl]PtCl_4$.

Procente: Pt 21.68.

Gef. » » 21.53.

Nach allen diesen angeführten Thatsachen unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, dass das Apocinchen ein Derivat des *γ*-*o*-Oxyphenylchinolins ist.

γ-*m*-Oxyphenylchinolin.

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung sei noch erwähnt, dass der Eine von uns (Besthorn) auf ganz analoge Weise auch das *γ*-*m*-Oxyphenylchinolin dargestellt hat. Im Folgenden soll eine kurze Charakteristik der einzelnen Verbindungen gegeben werden,

¹⁾ Diese Berichte 26, 719.

welche zu diesem Phenol führten. Es wurde ausgegangen vom Methyläther des *m*-Oxyacetophenons¹⁾. Derselbe war erhalten worden durch Methyliren von *m*-Oxyacetophenon vermittelt molecularer Mengen von Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung. Dieser Methyläther des *m*-Oxyacetophenons stellt eine wasserklare Flüssigkeit dar, welche bei 239—241° unzersetzt destillirt. Er wurde mit Natriumalkoholat und Essigäther (nach Claisen) in das Natriumsalz des *m*-Methoxybenzoylacetons übergeführt. Aus der wässrigen Lösung des letzteren scheidet Essigsäure das freie *m*-Methoxybenzoyl-aceton als ölige Masse ab, welche nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Vermischt man das Natriumsalz des *m*-Methoxybenzoyl-acetons mit der äquimolecularen Menge Anilin und bringt das Gemenge durch kurzes Erwärmen mit Eisessig (Wasserbad) in Lösung, so scheidet sich beim Ausgiessen dieser Lösung auf Eiswasser das Anilid des *m*-Methoxybenzoylacetons als bald erstarrende, gelbe, syrupöse Masse aus. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man es in bernsteingelben, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 84—85°.

Condensation des Anilids mit Schwefelsäure.

5 g Anilid werden mit 30 g engl. Schwefelsäure 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann in etwa 200 ccm Wasser gegossen. Nach zweitägigem Stehen hatten sich Krystalle (2—3 g) einer Sulfosäure²⁾ abgeschieden. Dieselbe konnte für die Darstellung des *m*-Phenolchinolins nach der oben angegebenen Methode nicht verwendet werden. Das Filtrat von den Krystallen wurde mit überschüssigem kohlen-sauren Baryt behandelt. Die von dem Barytniederschlag durch Filtration getrennte Flüssigkeit enthält das Barytsalz einer zweiten Sulfosäure, aus welchem das *m*-Phenolchinolin gewonnen werden kann. Dieses Barytsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte deshalb nicht krystallisirt erhalten werden. Es wurde aus diesem Grunde das Filtrat von dem Barytniederschlag zur Trockne verdampft und dieser Trockenrückstand zur Darstellung der Benzylidenverbindung verwandt.

Benzylidenverbindung der Sulfosäure des γ -*m*-Methoxyphenylchinaldins.

Dieselbe wurde aus dem Barytsalze genau so erhalten, wie es bei der Para-Verbindung (S. 912) angegeben worden ist. Die freie Benzylidenverbindung ist in ihren Eigenschaften den früher beschrie-

¹⁾ Das *m*-Oxyacetophenon ist aus dem *m*-Nitroacetophenon durch Reduciren, Diazotiren etc. erhalten worden. Aus Benzol umkrystallisirt schmolz es bei 96°.

²⁾ Beim Kochen dieser Sulfosäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entsteht das Bromwasserstoffsalz des γ -*m*-Oxyphenylchinaldins. Das freie Phenol schmilzt bei 259—260°.

benen (*o*- und *p*-Benzylidenverbindungen) äusserst ähnlich. Sie entsteht jedoch aus dem Barytsalz in sehr geringer Ausbeute.

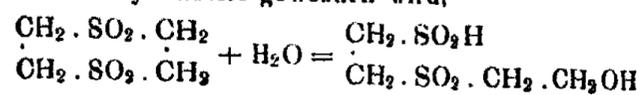
Der weitere Gang der Operationen bis zum *m*-Phenolchinolin ist genau derselbe wie bei der *p*- und *o*-Verbindung.

Die γ -*m*-Oxyphenylehinolin- α -carbonsäure ist von hellgelber Farbe; sie ist fast unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Im Uebrigen zeigt sie die gleichen Eigenschaften wie die beiden isomeren Oxycarbonsäuren. Gegen 235° schmilzt die Säure unter gleichzeitiger Zersetzung. Beim längeren Erhitzen über ihren Schmelzpunkt entsteht daraus das γ -*m*-Oxyphenylchinolin mit allen den Eigenschaften, wie sie Koenigs und Nef (diese Berichte 20, 630) für ihr Py. 3. β -Phenolchinolin angegeben haben.

552. G. Walter: Notiz über eine polymere Form des Oxäthylsulfonäthylensulfinsäurelactons.

(Eingegangen am 8. November.)

Wenn man die wässrige Lösung der freien Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure, deren Baryumsalz bei der Verseifung von Diäthylendisulfon mittels Barytwassers gewonnen wird,



zur Trockne eindampft, so verwandelt sich der überwiegende Theil der Säure in das dem Diäthylendisulfon isomere Lacton dieser Säure, $\text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$ ¹⁾, das in heissem Wasser leicht löslich ist und daraus umkrystallisirt werden kann. Ein kleinerer Theil des beim Eindampfen der Säurelösung entstandenen festen Rückstandes erweist sich aber in Wasser sowohl als auch in den anderen üblichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. als gänzlich unlöslich, mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter oder rauchender Salpetersäure.

In seiner procentischen Zusammensetzung entspricht der in Wasser unlösliche Körper dem wasserlöslichen Lacton.

Analyse: Ber. Procente: C 26.09, H 4.35, S 34.78.

Gef. " " 26.52, " 4.51, " 34.02.

Bei vorsichtigem Erwärmen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure löst er sich und es erscheint bei einem bestimmten

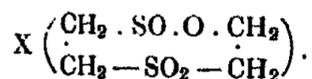
¹⁾ Baumann und Walter, diese Berichte 26, 1724.

Temperaturgrad die Lösung smaragdgrün, bei stärkerem Erhitzen wird sie trüb und färbt sich schmutzig-braun, ein Verhalten, das auch das Lacton der Sulfinssäure zeigt. Auch der Schmp. von 220—222° der in Wasser unlöslichen Substanz stimmt mit demjenigen des Lactons überein. Doch tritt das Schmelzen des Körpers erst ein, nachdem er einige Zeit auf obige Schmelzungstemperatur oder kurz darüber erhitzt worden ist. In concentrirter oder rauchender Salpetersäure löst er sich, besonders bei schwachem Anwärmen auf. Kühlt man ab und lässt vorsichtig Wasser hinzutreten, so erfolgt die Abscheidung des ursprünglichen Körpers in Gestalt kleiner, rechteckiger Blättchen, welche in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit sich genau verhalten, wie der Körper vor der Behandlung mit Salpetersäure. Dass auch seine Zusammensetzung nicht verändert, (insbesondere, dass er nicht oxydirt wurde), zeigt die folgende Analyse:

Analyse: Ber. Procente: C 26.02, H 4.35, S 34.78.
Gef. » » 26.00, » 4.60, » 34.62.

Beim Kochen des Körpers mit Salpetersäure wird er unter Bildung von Schwefelsäure zerstört. Verseift man die Substanz mit Barytwasser und stellt aus dem Barymsalz die freie Säure dar, so verwandelt sich diese in das wasserlösliche, leicht krystallisirbare Lacton der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure.

Man wird somit aus dem ganzen Verhalten, sowie aus den analytischen Ergebnissen der Substanz auf eine polymere Form des Oxäthylsulfonsulfinsäurelactons schliessen müssen,



Eine Bestimmung der Moleculargrösse war wegen der geringen Löslichkeit des Körpers nicht ausführbar.

Eine Bestätigung der Auffassung, dass das polymere Lacton nur aus der genannten Sulfonsulfinsäure gebildet wird, ergibt sich aus dem Umstande, dass, wenn man eine grössere Portion des wasserlöslichen Lactons verseift und die aus dem Salz erhaltene freie Säure eindampft, von neuem wieder in Wasser unlösliche Substanz (ca. 1 pCt.) bezw. polymeres Lacton entsteht. Die Analyse eines auf diesem Wege erhaltenen Präparates ergab folgende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: C 26.09, H 4.35, S 34.78.
Gef. » » 26.45, » 4.63, » 34.52.

Auch das Verhalten des Körpers gegen Kaliumpermanganat entspricht ganz dem des löslichen Lactons, indem er, fein zerrieben, schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen oxydirt wird. Auch das Oxydationsproduct ist nur in concentrirter Schwefelsäure und in concentrirter oder rauchender Salpetersäure löslich. Erhitzt man dasselbe längere Zeit auf den Schmelzpunkt 255—260° des Oxäthylsul-

fonäthylensulfosäurelactons oder kurze Zeit darüber, so schmilzt es gleich diesem zu einer schwarzen, glänzenden Masse. Durch Aetz-
baryt wird es verseift.

Auch seine Zusammensetzung spricht für eine polymere Form
des Oxäthylsulfonsulfosäurelactons, $X \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{SO}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right)$.

Analyse: Ber. Procente: S 32.00.

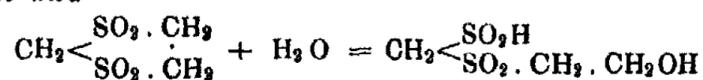
Gef. » » 31.65.

Freiburg i. B., Universitätslaboratorium. (Prof. Baumann).

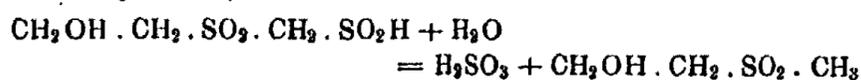
553. G. Walter: Ueber einige Abkömmlinge des
Oxäthylmethylsulfons.

(Eingegangen am 8. November.)

Die in einer früheren Abhandlung von Baumann und mir¹⁾
mitgetheilte Verseifung des Trimethylendisulfons mittels Barytwassers,
bei welcher dieses zunächst in Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure über-
geführt wird



führt unter Abspaltung von schwefliger Säure zu dem daselbst schon
beschriebenen, nicht weiter verseifbaren Oxäthylmethylsulfon (Methyl-
sulfonäthylalkohol):



Ein kleiner Vorrath an dieser Substanz ermöglichte uns die Her-
stellung einiger, nicht uninteressanter Derivate derselben, die ich
hierunter im Einverständniss mit Hrn. Prof. Baumann mir mitzu-
theilen erlaube.

Durch Substitution der alkoholischen Hydroxylgruppe durch Chlor
oder den Schwefelsäurerest — SO₄H gelangt man zu Verbindungen,
dem Chloräthylmethylsulfon, CH₃SO₂ · CH₂ · CH₂Cl, und der Methyl-
sulfonäthylschwefelsäure, CH₃ · SO₂ · CH₂ · CH₂ · SO₄H, welche in
Constitution und chemischem Verhalten Analoga darstellen zu den von
Otto und Damköhler²⁾ beschriebenen, der Benzolreihe zugehörigen
Monosulfonen, dem Phenylsulfonäthylchlorid, C₆H₅ · SO₂ · CH₂ · CH₂Cl,
und der Phenylsulfonäthylätherschwefelsäure, C₆H₅ · SO₂ · CH₂ ·
CH₂ · SO₄H.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1124.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 30, (2) 171.

Wie diese werden auch sie durch Alkali unter Abspaltung von Salzsäure bezw. Schwefelsäure mit Leichtigkeit verseift. Besonders bemerkenswerth ist dabei das Verhalten der beiden Sulfonätherschwefelsäuren, welche schon in der Kälte durch Alkalien vollständig verseift werden, während durch Zusatz einer kleinen Menge Alkalis die Beständigkeit der Salzlösungen anderer Aetherschwefelsäuren erhöht wird¹⁾. Ihre Barytsalze werden schon beim Kochen der wässrigen Lösungen unter Abscheidung von Baryumsulfat gespalten, während beispielsweise die Aethylätherschwefelsäure selbst beim Kochen mit Barytwasser nicht verseift wird.

Ammoniak führt sowohl das Chlorid, als auch die Aetherschwefelsäure in primäres und secundäres Methylsulfonäthylamin über. Aehnliche Sulfonamine haben auch Otto und Damköhler²⁾ hergestellt und beschrieben.

Chloräthylmethylsulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$.

Man erhält diesen Körper bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das von Baumann und mir³⁾ als Verseifungsproduct des Trimethyldisulfons gewonnene Oxäthylmethylsulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$. Phosphorpentachlorid wird im Ueberschuss mit dem Sulfon zusammengebracht, wobei Ströme von Salzsäure entweichen. Die Heftigkeit der Reaction wird durch Kühlen mit Eis gemildert. Nach Beendigung der Reaction giesst man das Product in Wasser und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das Chloräthylmethylsulfon als ein gelbes, infolge geringer Verunreinigung eigenthümlich riechendes Oel zurück, welches im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wird. Es ist schwerer als Wasser, mit wenig Wasser nicht mischbar, in mehr Wasser löslich. Leicht löslich ist es in Alkohol, Aether und Benzol. Bei -2° erstarrt es und schmilzt bei $8.5-9^\circ$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 24.99.
Gef. » » 25.27.

Durch alkalische Verseifungsmittel wird sehr leicht Salzsäure abgespalten, indem das Oxäthylmethylsulfon wieder gebildet wird. Die Verseifung wurde quantitativ ausgeführt, indem 1.9675 g Substanz mit 100 ccm Barytwasser von bekanntem Wirkungswerth zum Kochen erhitzt wurden. Dabei wurde eine 14.18 ccm (theoret. 13.8 ccm). Norm.-Schwefelsäure entsprechende Menge von Aetzbaryt verbraucht. Aus der Flüssigkeit wurde wieder Oxäthylmethylsulfon vom Schmelzpunkt 21° gewonnen.

¹⁾ V. Meyer ü. P. Jacobson, Lehrb. d. org. Chem., Leipzig 1891. S. 203.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 30, [2], 321.

³⁾ loc. cit.

Analyse: Ber. Procente: C 11.0, H 3.05, N 4.28, Pt 29.61.
 Gef. » » 11.70, » 3.38, » 4.24, » 29.65.

Secundäres Methylsulfonäthylamin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{NH}$.

Das salzsaure Salz der secundären Base, $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2 \text{NH} \cdot \text{HCl}$, erhält man in der oben beschriebenen Weise. Es bildet lange, feine Nadelchen oder dünne, silberglänzende Blättchen von salzigem Geschmack. In Wasser ist es sehr leicht, in heissem Alkohol wenig, in kaltem Alkohol nicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 202 bis 203°.

Analyse: Ber. Procente: C 27.12, H 6.03, S 24.10, N 5.27, Cl 13.37.
 Gef. » » 27.42, » 6.27, » 23.91, » 5.46, » 13.41.

Durch Behandeln seiner wässrigen Lösung mit Silberoxyd, Filtriren und Eindunsten des Filtrats im Vacuum erhält man die freie Base als dicken Syrup, der allmählich zu rosettenförmig angeordneten Krystallen erstarrt. Sie ist luftbeständig und in Wasser sehr leicht löslich.

Das Platindoppelsalz des secundären Methylsulfonäthylamins, $[(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2 \text{NH} \cdot \text{HCl}] \text{PtCl}_4$, wird erhalten, indem die concentrirte, wässrige Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und mit absolutem Alkohol gefällt wird. Es bildet orangeroth, flache, länggestreifte Nadeln oder auch Prismen, die in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwerer, in absolutem Alkohol nicht löslich sind. Bei 150° sintert es und schmilzt bei 159—160°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 22.37.
 Gef. » » 22.24.

Die Benzoylverbindung des secundären Amins, $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2 \text{N} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$, kann dargestellt werden durch Benzoyliren des salzsauren Imids mit genau äquivalenten Mengen Natronlauge und Benzoylchlorid. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ist es rein und stellt alsdann glänzende, bitter schmeckende Blättchen dar, welche bei 131° schmelzen. In heissem Wasser und Alkohol, in Chloroform und Eisessig ist es löslich, schwer löslich ist es in heissem Benzol und unlöslich in Aether.

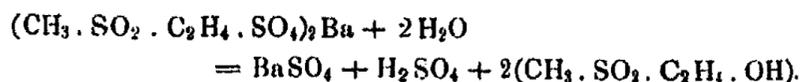
Analyse: Ber. Procente: C 46.85, H 5.71, S 19.22, N 4.20.
 Gef. » » 46.85, » 6.05, » 19.15, » 4.35.

Methylsulfonäthylenschwefelsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Oxäthylmethylsulfon wird mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlen gemischt, während 24 Stunden der Ruhe überlassen, dann tropfenweise in Eiswasser, in welchem fein zerriebenes, überschüssiges Baryumcarbonat vertheilt ist, unter Umrühren eingetragen, filtrirt und das Filtrat bei etwa 40° verdunstet. Bei stärkerem Erwärmen tritt Zersetzung des Baryumsalzes unter

Abscheidung von Baryumsulfat ein. Der Trockenrückstand wird in möglichst wenig Wasser aufgenommen und in absoluten Alkohol eingegossen. Das alsbald ölig ausfallende Barytsalz erstarrt rasch zu blättrigen Krystallen. Die Ausbeute betrug etwa 80 pCt. der Theorie.

Das Baryumsalz der Methylsulfonäthylschwefelsäure, $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, stellt glänzende Krystallblätter dar, welche ein Molekül Krystallwasser besitzen. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Beim Kochen der wässrigen Lösung wird, wie erwähnt, Baryumsulfat abgeschieden, während die Flüssigkeit saure Reaction annimmt und auf Zusatz von Chlorbaryum von Neuem schwefelsauren Baryt fallen lässt.



Beim Erwärmen des trocknen Salzes gegen 100° tritt dieselbe Verseifung des Esters durch sein Krystallwasser ein. Durch Barytwasser, kalt zugesetzt, wird die Aetherschwefelsäure unter Abscheidung von Baryumsulfat sofort vollkommen verseift. Aus dem Filtrat wird Oxäthylmethylsulfon wiedergewonnen. Auch beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure tritt, wenn auch viel langsamer, vollkommene Verseifung ein. Der als Baryumsulfat abgeschiedene Schwefel betrug in zwei quantitativ ausgeführten Verseifungsversuchen mit Baryumhydrat bezw. mit Salzsäure 11.36 bezw. 11.43 pCt. gegen 11.40 pCt. der Theorie.

Auch Ammoniak ruft in der Lösung des Barytsalzes sofort einen Niederschlag von Baryumsulfat hervor. Nach Verjagen des überschüssigen Ammoniaks wird durch Aetzbaryt von Neuem schwefelsaurer Baryt gefällt. Entfernt man den Ueberschuss an Baryt durch Kohlensäure, säuert mit Salzsäure an, verdampft auf ein geringes Volum und vermischt dieses mit absolutem Alkohol und Aether, so fällt ein Gemenge der schon beschriebenen salzsauren Salze von primärem und secundärem Methylsulfonäthylamin nebst Salmiak aus.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

Procenta: C 12.85, H 2.85, S 22.80, Ba 24.42.

Gef. " » 12.99, » 2.95, » 22.67, » 24.44.

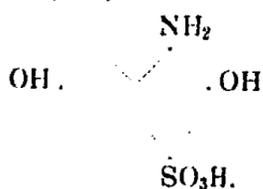
Freiburg i. Br. Univ.-Laboratorium (Prof. Baumann).

554. M. Böniger: Ueber 1.2-Amidonaphtolsulfosäuren.

(Eingegangen am 8. November.)

Vor Kurzem wurde der Nachweis geleistet, dass bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf die beiden Orthonitronaphtole neben der Reduction gleichzeitig Sulfirung an der unbesetzten 4 Stelle erfolgt ¹⁾. Diese Reaction verläuft nach meinen neueren Erfahrungen im Sinne einer allgemeinen Regel, indem ein analoges Verhalten weiterhin sowohl bei einem Nitrosodioxynaphtalin als bei zwei Nitroso- β -naphtolmonosulfosäuren nachgewiesen werden konnte.

1 - Amido - 2.7 - dioxynaphtalin - 4 - monosulfosäure,



Zur Darstellung dieser Säure wird das aus 80 g 2.7-Dioxynaphtalin nach D. R.-P. 55204 frisch bereitete 1-Nitroso-2.7-dioxyaphtalin (Dioxin von Leonhardt & Cie.) als feuchter Presskuchen mit 400 ccm Wasser angeteigt, hierauf mit 200 g Natriumbisulfatlösung von 40° Bé. und 20 g Natron oder der äquivalenten Menge Soda bis zur vollständigen Lösung verrührt. Sodann filtrirt man von geringen Verunreinigungen ab und versetzt mit 200 g Salzsäure von 20° Bé. Aus der zweckmässig auf 40—50° erwärmten Reactionsflüssigkeit beginnt die Amidodioxynaphtalinsulfosäure bald in grau-weissen Plättchen sich auszuscheiden, so dass nach 12 Stunden ein steifer Brei entstanden ist, der abfiltrirt und mit kaltem Wasser neutral gewaschen wird. Die so in vorzüglicher Ausbeute erhaltene 1-Amido-2.7-dioxyaphtalinsulfosäure ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in grau-weissen Plättchen aus. Sie löst sich dagegen sehr leicht in kohlensauren wie kaustischen Alkalien, welche Lösungen sich an der Luft sofort intensiv blaugrün färben.

Die neutralen Salze dieser Säure lassen sich sehr leicht durch Umkrystallisiren aus Sulfiten erhalten. Das so gewonnene Natriumsalz schießt in langen, prismatischen, schwach gelblich-weissen durchsichtigen Krystallen an, die bei 105° 3 Mol. Krystallwasser verlieren und dabei trüb grau-weiss verwittern.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{Na}) + 3 \text{H}_2\text{O}$.Procente: H_2O 16.3, Na 6.9.

Gef. » » 15.9, » 6.6.

¹⁾ Diese Berichte 27, 23.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser gut und bereits in drei Theilen heissen Wassers vollständig löslich, beim Erkalten in prismatischen langen Nadeln auskrystallisirend. Die verdünnten wässrigen Lösungen fluoresciren blau.

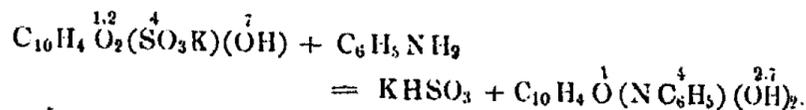
Zum Stellungsnachweis der Sulfogruppe lässt sich hier wie in den nachfolgenden Fällen die bei den Orthoamidonaphthol-4-monosulfosäuren gemachte Erfahrung benutzen, dass die zugehörigen 1.2-Naphtochinonsulfosäuren mit aromatischen Amidokörpern unter Abspaltung der in der 4-Stelle substituirten Sulfogruppe und Bildung von β -Oxy- α -naphtochinonderivaten reagiren. Beim Eintritt dieser Reaction und dem geleisteten Nachweis von schwefligsauren Salzen in der Reactionsflüssigkeit ist der Rückschluss auf die 4-Stellung der abgespaltenen Sulfogruppe ein einwurfsfreier. Die Oxydation zur

7-Oxy-1.2-naphtochinon-4-monosulfosäure

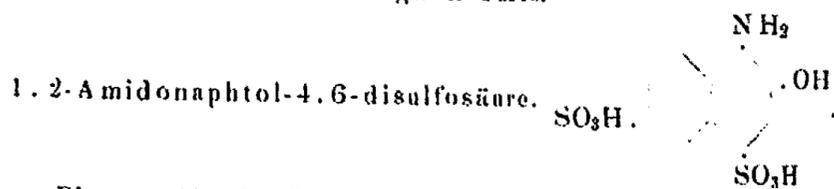
gelingt am Leichtesten mit salpetriger Säure oder Bleisuperoxyd; beispielsweise werden 40 g des neutralen Natriumsalzes in 800 g Eiswasser gelöst, mit 40 ccm conc. Salzsäure angesäuert und bei 5° nicht übersteigender Temperatur langsam und unter gutem Umrühren mit 20 g Nitrit versetzt. Unter starker Stickoxydgasentwicklung geht dabei Alles mit intensiv braunrother Farbe in Lösung, aus welcher beim Stehen das Ammonsalz in gelbbraunen Nadelchen auskrystallisirt. Vollständigere Ausscheidung erzielt man durch Chlorkaliumzusatz, wobei das Kaliumsalz in braunen Nadelchen ausgefällt wird. Die wässrige Lösung dieses Salzes giebt beim Durchschütteln mit Anilin sofort eine feurigrothe Fällung, welche Reaction, verbunden mit dem leicht nachweisbaren Bisulfitgehalt des Filtrates, einerseits die 4-Stellung der abgespaltenen Sulfogruppe beweist und andererseits das Reactionsproduct als



anzusprechen berechtigt, dessen Bildung im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Letzteres schmilzt unter Zersetzung oberhalb 240°; es löst sich in Alkohol mit gelbrother, sehr leicht in Alkalien mit orangerother, schwerer in Säuren mit röthlichgelber Farbe.



Die aus 100 g 2.6-Naphtolmonosulfosäure (β -Säure von Schäffer) durch Nitrosirung erhaltene 1-Nitroso-2.6-naphtolmonosulfosäure,

welche sich aus der sauren wässrigen Lösung mit Kochsalz in Form ihres Natriumsalzes als grobkristallinischer gelber Niederschlag ausfallen lässt, wird abgepresst, in 500 g Wasser und 200 g Bisulfit von 40° B \acute{e} . aufgelöst und die filtrirte, fast farblose Lösung mit 200 g conc. Salzsäure versetzt. Die Reaction ist bei einer Temperatur von 25—35° nach 24 Stunden beendet; der steife Brei der in schwach rosenrothen Nadelchen abgeschiedenen Amidonaphtoldisulfosäure wird abfiltrirt und successive mit Kochsalzlösung und Eiswasser neutral gewaschen. Das Reactionsproduct unterscheidet sich scharf von der beispielsweise durch Reduction mit Zinnchlorür aus der gleichen Nitrosonaphtolmonosulfosäure erhältlichen 1.2-Amidonaphtol-6-monosulfosäure schon durch seine viel grössere Löslichkeit. Durch Auflösen in der 10fachen Menge kalten Wassers, Filtration und nachfolgenden Zusatz der 4—5fachen Menge Alkohol erhält man analysenreine, asbestartige, schneeweisse, verfilzte Nadelchen, die sich — bei 100° getrocknet — als das saure Natriumsalz einer Amidonaphtoldisulfosäure ausweisen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7(NH_2)(OH)(SO_3H)(SO_3Na)$.

Procente: Na 6.7.

Gef. » » 6.5.

Dieses Natriumsalz ist schon in kaltem Wasser leicht löslich, mit Kochsalz hieraus wieder leicht ausfällbar. Alkalische Lösungen oxydiren sich bei Luftzutritt rasch unter Braunfärbung. Die verdünnten wässrigen Lösungen des sauren Natriumsalzes fluoresciren blaugrün.

Durch Oxydation mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von 40 pCt. bei 15° nicht übersteigender Temperatur lässt sich die 1.2-Amidonaphtol-4.6-disulfosäure leicht in die zugehörige

1.2-Naphtochinon-4.6-disulfosäure

überführen, welche man aus der mit Wasser gelösten und abfiltrirten Reactionsmasse mittels Chlorkalium in goldgelben Nadelchen ausfällt. In diesem durch Umkrystallisiren aus der 4fachen Menge heissen Wassers gereinigten Körper liegt der Analyse nach nicht das erwartete saure, sondern ein neutrales Kaliumsalz der 1.2-Naphtochinon-4.6-disulfosäure vor, was jedenfalls auf den stärker acidificirenden Einfluss der Chinongruppe zurückzuführen ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6O_2(SO_3K)_2$.

Procente: K 19.8.

Gef. » » 19.5.

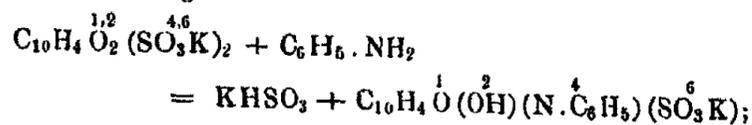
Der gleiche Körper lässt sich auch aus der von Reverdin und de la Harpe¹⁾ beschriebenen 2.1-Amidonaphtol-4.6-disulfosäure erhalten, deren Constitution als Derivat der α -Naphtylamindisulfosäure II

¹⁾ Diese Berichte 26, 1282.

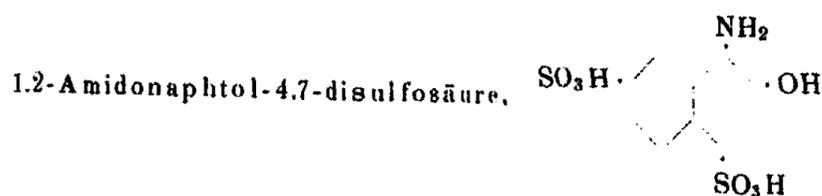
von Dahl & Cie. bekannt ist. Der directe Beweis für die 4-Stellung der zweiten Sulfogruppe kann übrigens leicht dadurch erbracht werden, dass man eine 40–50° warme wässrige Lösung des naphtochinondisulfosauren Kaliums mit Anilin durchschüttelt; hierbei bildet sich unter intensiver Orangerothfärbung der Lösung

anilidonaphtochinon-6-sulfosaures Kalium

nach der Gleichung



dasselbe wird mit Chlorkalium in braunrothen Flocken ausgefällt, währenddem sich das Filtrat als stark bisulfitartig ausweist. Die nämliche Verbindung lässt sich übrigens auch aus der 1.2-Naphtochinon-6-monosulfosäure erhalten, selbstverständlich, ohne dass hierbei Bisulfit nachweisbar wäre, indem hier einfach das Anilin in die unbesetzte 4-Stelle unter Umlagerung in den α -Naphtochinontypus eingreift.



entsteht aus der Nitrosoverbindung der 2.7-Naphtolmonosulfosäure (β -Naphtolmonosulfosäure F) in vollkommen analoger Weise wie ihr eben beschriebenes Isomere. Auch hier krystallisirt das Reactionsproduct in Form des sauren Natriumsalzes aus, welches durch Umkrystallisiren aus der 15fachen Menge kochenden Wassers leicht in reinweissen, asbestartigen Nadelchen erhalten werden kann.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})(\text{SO}_3\text{Na})$.

Procente: Na 6.7.

Gef. „ „ 6.4.

Dieses Salz unterscheidet sich ausser durch seine geringere Löslichkeit in kaltem, wie heissem Wasser wenig von seinem 2.6-Isomeren. Seine verdünnten, wässrigen Lösungen fluoresciren grün.

Durch Oxydation mit 30 proc. Salpetersäure gewinnt man die

1.2-Naphtochinon-4.7-disulfosäure,

die leicht und vollständig als Kaliumsalz in goldgelben Nadelchen sich abscheiden lässt.

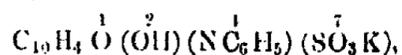
Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2(\text{SO}_3\text{K})_2$.

Procente: K 19.5.

Gef. „ „ 20.0.

Es ist wie seine Derivate schwerer in Wasser löslich als dasjenige der 2,6-Chinondisulfosäure und entsteht übrigens auch aus der 2,1-Amidonaphtol-4,7-disulfosäure¹⁾, dem von Reverdin und de la Harpe beschriebenen Derivat der α -Naphtylamindisulfosäure III von Dahl & Cie. Unabhängig hiervon ergibt sich seine Constitution durch die unter Bisulfidabspaltung eintretende leichte Ueberführbarkeit in

Anilidonaphtochinon-7-sulfosaures Kalium,



das mittels Chlorkalium aus der gelbrothen Reactionslüssigkeit leicht als feurigrother Niederschlag ausgesalzen wird. Derselbe ist in heissem Wasser leicht, mit gelbrother Farbe löslich, beim Erkalten in feurigrothen Nadelchen auskrystallisirend. Aus den wässrigen Lösungen des Salzes wird die freie Säure durch Mineralsäuren als ebenfalls feurigrother Niederschlag ausgefällt, der selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich ist.

Wie 1,2-Naphtochinon mit aromatischen Amidverbindungen die gleichen α -Naphtochinonderivate giebt wie 1,2-Naphtochinon-4-monosulfosäure und die 1,2-Naphtochinon-6-monosulfosäure ihrerseits wieder dieselben wie die 1,2-Naphtochinon-4,6-disulfosäure, so lassen sich dieselben an der 7. Stelle sulfurten α -Naphtochinonabkömmlinge aus der 1,2-Naphtochinon-7-monosulfosäure wie aus der 1,2-Naphtochinon-4,7-disulfosäure erhalten.

Von derartigen Derivaten dürften wohl die zuerst von der Firma Sandoz & Cie. dargestellten und in den Handel gebrachten Oxy- und Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren, welche aus 1,2-Naphtochinon-sulfosäuren und unsymmetrisch substituirtten *p*-Phenylendiaminthiosulfosäuren entstehen²⁾, ein erhöhtes Interesse beanspruchen, da sie als die Muttersubstanzen der durch die Patentanmeldungen der Farnefabriken vorm. Fr. Bayer & Co. bekannt gewordenen beizenziehenden Thiazinfarbstoffe³⁾ (Brillantalizarinblau) ihrerseits beim Drucken mit Chrombeizen auf der Faser in die schön blaugrünen, werthvollen Chromlacke derartiger Thiazine übergeführt werden können.

Basel, 6. November 1894. Chemische Fabrik von Sandoz & Cie.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1252.

²⁾ Französ. Patente 234838 vom 15. December 1893; Zusatz vom 26. April 1894.

³⁾ Deutsche Patentanmeldung F 6377 u. a.

555. Robert Otto: Zur Kenntniss der Bildungsweisen und des chemischen Verhaltens des Vinyltriphenylsulfons (Triphenylsulfonmethan).

[Aus dem Labor. f. synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. November.)

Ich werde in einer Abhandlung, die ich kürzlich der Redaction des Journals für praktische Chemie zugestellt habe¹⁾, den Nachweis dafür liefern, dass bei Einwirkung von Mercaptiden auf gewisse Halogenalkylene sich keineswegs Thioäther bilden, sondern Disulfide und Alkylene, aus Natriumphenylmercaptid und Isobutylen z. B. Phenyl-disulfid und Isobutylen entstehen²⁾. Dieser Befund liess es angezeigt erscheinen, auch das Verhalten von höheren trihalogensubstituirten Kohlenwasserstoffen gegen Mercaptide einer experimentellen Untersuchung zu unterziehen, um die Frage zu entscheiden, ob sich diese Verbindungen analog jenen gegen einander verhalten. Ich habe deshalb Hrn. O. Schaffair veranlasst, zunächst die Reaction zwischen Natriumphenylmercaptid und dem leicht zugänglichen Chloräthylenchlorid festzustellen³⁾. Der dabei, wie unten gezeigt werden wird, entstehende Tritioäther diente zur Gewinnung des entsprechenden Sulfons, das seinerseits auf seine »Verseifbarkeit« im Anschluss an analoge Versuche mit anderen Sulfonen, über die in der Eingangs dieser Mittheilung erwähnten Abhandlung ebenfalls berichtet werden wird, einer Prüfung unterzogen wurde. Endlich wurde bei dieser Gelegenheit auch die Frage experimentell erledigt, ob sich das Vinyltriphenylsulfon nach der bekannten R. Otto'schen Synthese der Sulfone gewinnen lässt.

I. Monochloräthylenchlorid und benzolsulfinsaures Natrium.

10 g des Trichlorids (1 Mol.) wurden mit etwa 40 g des Sulfinsäuresalzes (3 Mol.) in bekannter Weise in Alkohol erwärmt. Es erfolgte bald Abscheidung von Chlornatrium unter Sauerwerden der Flüssigkeit. Nach etwa 24 stündigem Erwärmen, während dessen von Zeit zu Zeit mit Natronlauge neutralisirt wurde, war die Reaction als beendigt anzusehen. Nach Entfernung des Alkohols liess Wasser einen

¹⁾ Sie führt den Titel: Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Aethyldiphonylsulfons und Aethylenditolylsulfons, nebst Mittheilungen über das Verhalten von Mercaptiden gegen Halogenalkylene.

²⁾ Vorläufige Mittheilung hierüber findet sich in diesen Berichten 24, 1832, in der Abhandlung: Zur Frage nach der Verseifbarkeit von Sulfonen.

³⁾ Diese konnten sich zu Disulfid und $\begin{array}{c} \text{CH}:\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{array}$ umsetzen.

krystallinischen Körper ungelöst, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist, den Schmp. (179—180°), die sonstigen Eigenschaften wie auch die Zusammensetzung des Aethylendiphenylsulfons zeigte¹⁾.

Analyse: Ber. Procente: C 54.2, H 4.5.
Gef. » » 54.1, » 4.7.

Die von diesem Reactionsproducte abgegangene wässrige Flüssigkeit enthielt neben Chlornatrium reichliche Mengen von Schwefelsäuresalz und auch benzolsulfonsaurem Natrium (nachgewiesen durch Ueberführung in öliges Chlorid und demnächst in bei 148° schmelzendes Benzolsulfonamid).

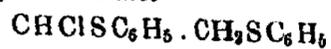
Es entsteht also keineswegs das dem Chloride entsprechende Trisulfon, sondern ein Disulfon, indem Wasserzersetzung stattfindet, das eine Halogenatom durch Wasserstoff ersetzt und das Sulfinsäureradical in Sulfonsäure, sogar Schwefelsäure verwandelt wird, ähnlich wie z. B. Aethylidenchlorid und benzolsulfinsaures Natrium sich schliesslich nicht zu Chlornatrium und Aethylendiphenylsulfon, sondern zu Chlornatrium, sulfonsaurem und schwefelsaurem Salz unter Bildung von $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$ umsetzen.

Der geschilderte Vorgang liefert von Neuem einen Beweis für die Unmöglichkeit, zwei an demselben Kohlenstoffatome befindliche Halogenatome durch RSO_2 zu ersetzen, bei Einwirkung sulfinsaurer Salze²⁾.

II. Monochloräthylenchlorid und Natriumthiophenol.

42 g Natriumthiophenol wurden mit 20 g des Chlorides (theor. 14.1 g) in Alkohol am Rückflusskühler erwärmt. Nach einigen Stunden war die Reaction ohne Gasentwicklung beendet. Das nach der Entfernung des grössten Theils des Alkohols durch Wasser abgeschiedene Reactionsproduct stellte, nach der Beseitigung des beigemengten Chloräthylenchlorids durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade im offenen Schälchen, ein Oel dar, das citronenölähnlich roch und erst über 300° unter Zersetzung siedete. Es enthielt dieses Product, das nach seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel im Wesentlichen nur das gesuchte Vinyltrithiophenyl (Trithiophenyläthan) sein konnte, noch 2 pCt. Chlor, wahrscheinlich in Folge einer Beimengung an Chloräthylenchlorid.

Eine Verbindung der Formel



würde schon 12.7 pCt. Chlor enthalten.

¹⁾ R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 40, 171 und 321.

²⁾ Vergl. z. B. R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonverbindungen. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 40, 505.

Das Trisubstitut des Aethans verhält sich hiernach normal gegen Natriumphenylmercaptid und somit analog dem Methylenechlorid und Chloroform, die beide durch Mercaptide erfahrungsmässig in die entsprechenden Thioäther verwandelt werden.

III. Oxydation des Vinyltrithiophenyls zu Aethylendiphenylsulfon bezw. Vinyltriphenylsulfon.

Einige Gramm des Thioäthers wurden in bekannter Weise mit einer 3 procentigen Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von etwas Benzol und jeweiligem Hinzufügen verdünnter Schwefelsäure, da die Reduction ziemlich langsam sich vollzog, bei gelinder Wärme behandelt, bis keine Entfärbung mehr eintrat.

Nach Beseitigung des Manganhydroxyhydrats mittels schwefliger Säure entzog Aether der Flüssigkeit ausser unverändertem Thioäther eine krystallinische Verbindung, die nach ihrer Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol bei 179–180° schmelzende Nadeln bildete, welche alle Eigenschaften des Aethylendiphenylsulfons besaßen.

Die wässrige Flüssigkeit enthielt benzolsulfonsaures Salz (nachgewiesen durch Ueberführung desselben in öliges Chlorid und bei 148° schmelzendes Amid).

Die Reaction hatte sich also unter Abspaltung eines Sulfonradicals als Sulfonsäure vollzogen und so zu einem Disulfone geführt.

Erst als der Versuch unter Vermeidung von Temperaturerhöhung wiederholt wurde, wobei allerdings die Reaction sich weit träger wie in dem erörterten Falle vollzog, gelang es, den Thioäther in das entsprechende Trisulfon, und zwar ganz glatt, zu verwandeln.

Die in der wässrigen Flüssigkeit nach Aufnahme des Manganhydroxyhydrats in schwefliger Säure ungelöst bleibenden Krystalle schmolzen nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist glatt bei 85–86° und gaben bei der Elementaranalyse zu der Formel des Vinyltriphenylsulfons (Triphenylsulfonäthans) stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{15}(SO_2C_6H_5)_3$.
 Procente: C 53.3, H 4.0.
 Gef. ¹⁾ » » 5.25, 5.29, » 4.2, 4.0.

Das Trisulfon bildet in Wasser unlösliche, kleine, platte Nadeln oder Blättchen, die leicht in Alkohol, Aether, wie auch in Benzol sich lösen.

V. Verhalten des Vinyltriphenylsulfons gegen Natronlauge.

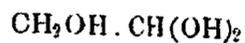
0.5 g des Trisulfons wurden mit 4 ccm Normalnatronlauge im Wasserbade erwärmt. Nach Verlauf einer Stunde war die gesammte

¹⁾ Ich will nicht unerwähnt lassen, dass die Verbindung ausserordentlich schwer verbrennbar ist; erst bei der Verbrennung mit Bleichromat in Sauerstoff wurden die richtigen Resultate erzielt.

Lauge verbraucht. Zur Abspaltung der in jener Menge des Trisulfons enthaltenen 3 Sulfongruppen als Sulfinsäuresalz wären nur 3.33 cem Lauge erforderlich gewesen. In der alkalischen Flüssigkeit wurde die Sulfinsäure durch die bekannte Thiophenolreaction nachgewiesen.

Bei einem 2. Versuche mit 2 g des Sulfons wurde wiederum mehr als die theoretisch erforderliche Menge Normallauge verbraucht und statt 1.9 g Sulfinsäure, der nach der Rechnung erforderlichen Menge, 1.64 g erhalten.

Hiernach war nur anzunehmen, dass der bei der Verseifung des Sulfons neben dem Sulfinsäuresalz intermediär sich bildende dreiwertige Alkohol



sofort unter Wasserabspaltung sich in Glycolaldehyd:



zerlegte, und dass dieses dann Natron in Anspruch nahm, unter Bildung von harzigen Producten. Hierauf deutete auch die dunkle Färbung der bei dem Versuche sich ergebenden Flüssigkeit hin.

Bei einem dritten Versuche, zu welchem nur die berechnete Menge Normalnatronlauge verwendet wurde, konnte der Verseifungsflüssigkeit durch Aether ein wasserlösliches öliges Product entzogen werden, dessen wässrige Lösung mit Silberoxyd unter Reduction von metallischem Silber eine Flüssigkeit gab, die sich wie eine Lösung von glycolsaurem Silber verhielt.

Hiernach gehört das Vinyltriphenylsulfon zu den leicht und völlig verseifbaren Sulfonen, wie das Aethylsulfonal¹⁾ und das Aethylsulfonphensulfonal²⁾.

Es wird versucht werden, das Vinyltriphenylsulfon in ein Tetrasulfon zu verwandeln. Ueber das Ergebniss der einschlägigen Versuche hoffe ich seiner Zeit Mittheilung machen zu können.

¹⁾ E. Stuffer: Ueber die Spaltbarkeit von Sulfonen. Diese Berichte 23, 3226.

²⁾ W. Autenrieth: Ueber einige Sulfonderivate und deren Spaltung durch Alkalien. Diese Berichte 24, 1512.

556. J. M. Lovén: Darstellung der Thiodiglycolsäure.

(Eingegangen am 12. November.)

Vor etwa 10 Jahren habe ich eine Methode zur Darstellung der Thiodiglycolsäure angegeben¹⁾. In dem mir neuerdings zugegangenen II. Band der »Chemischen Präparatenkunde« von A. Bender und H. Erdmann finde ich wesentlich dieselbe Darstellungsweise dieses Körpers beschrieben, nur mit einer von Anschütz und Birnaux²⁾ befürworteten Modification, indem die Thiodiglycolsäure erst nach dem Abdampfen im Vacuum zur Trockne mittelst Aethers ausgezogen werden soll. Mag nun auch dadurch die Säure vom Aether etwas leichter aufgenommen werden, so scheint mir dafür doch diese Veränderung das Verfahren weit zeitraubender und umständlicher zu machen. Uebrigens scheinen Anschütz und Birnaux nur in kleinem Maassstab (mit je 20 g Chloressigsäure) gearbeitet zu haben, während in der Präparatenkunde eine Menge in Arbeit genommen gedacht wird bei der diese Abdampfung recht unbequem sein dürfte. Die in Aussicht gestellte Ausbeute scheint ausserdem dadurch keineswegs erhöht sondern eher verringert worden zu sein.

Im Folgenden theile ich eine Darstellungsmethode der fraglichen Säure mit, auf die ich vor längerer Zeit geführt wurde, und wobei die lästige Extraction mit Aether sogar gänzlich vermieden werden kann.

Zu 95 g krystallisirter Monochloressigsäure, die sich in einem geräumigen Becherglase befindet, wird eine 35° warme Lösung von 145 g krystallisirter Soda in 50 g Wasser gegossen. Andererseits werden 45 g Natronhydrat in Wasser zu 100 ccm gelöst, die Hälfte dieser Lösung mit Schwefelwasserstoff völlig gesättigt und gleichzeitig mit der anderen Hälfte unter Umschwenken in die Natriummonochloracetatlösung gegossen. Die Reaction erfolgt unter starker Wärmeentwicklung und die Lösung geseht zu einem Brei. Nach 3stündigem Stehen fügt man vorsichtig aber ohne Kühlung 110 g concentrirter Schwefelsäure hinzu, wobei die Salze wieder gelöst werden sollen andernfalls muss noch etwas erwärmt werden. Die noch heisse Lösung wird von etwa niedergeschlagenen Flocken von Schwefel, Kieselsäure und Schwefelblei abfiltrirt. Die nunmehr kaum gefärbte Lösung giebt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Thiodiglycolsäure.

Nach etwa 6 Stunden wird die Krystallmasse auf einem Saugfilter von der Mutterlauge getrennt und auf Filtrirpapier an der Luft getrocknet.

Erhalten werden ungefähr 70 g etwas feuchter und durch 10–15 pCt. saures Natriumsulfat verunreinigter Thiodiglycolsäure.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2818.²⁾ Ann. d. Chem. (1893), 273, 68.

Das Robproduct wird zur Reinigung in heissem Wasser (auf 70 g rohe Säure 50 g Wasser) gelöst und heiss filtrirt. Beim Abkühlen krystallisirt die Thiodiglycolsäure in schönen Tafeln, die eine Kantenlänge von mehreren Centimetern besitzen können, und welche nach dem Abtropfen und Absaugen mit Filtrirpapier sehr rein sind. Ausbeute an reiner Säure 53 g.

Die von der rohen Säure abgesaugte Mutterlauge wird in einer tarirten Schale auf dem Wasserbade so weit eingeeengt, dass nur noch 270 g zurückbleiben, wobei reichlich Kochsalz und Natriumsulfat ausgeschieden werden. Beim Erkalten scheiden sich noch feine Nadeln von saurem Natriumsulfat aus. Sobald die Masse auf 40° abgekühlt ist, wird die Flüssigkeit von der Salzmasse möglichst schnell mittels der Saugpumpe getrennt, weil bei niedrigerer Temperatur die Thiodiglycolsäure zu krystallisiren beginnt. Wird richtig gearbeitet, so enthält die abgesaugte Salzmasse kaum eine Spur Thiodiglycolsäure. Uebrigens sind in der Flüssigkeit die Schuppen derselben leicht unter den langen Nadeln des sauren Natriumsulfats zu erkennen und können durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden.

Die abgesaugte Lauge giebt beim Stehen in der Kälte eine weitere Krystallisation von Thiodiglycolsäure, die jedoch mehr als die erst gewonnene durch anorganisches Salz verunreinigt sein wird. Nach dem Absaugen kann sie zweckmässig aus der Mutterlauge von der Reinigung des ersten Products umkrystallisirt werden. Ausbeute etwa 10 g fast reiner Säure.

In Gauzen werden also aus 95 g Monochloressigsäure 63 g Thiodiglycolsäure erhalten d. h. 84 pCt. der theoretischen Ausbeute.

In den Mutterlaugen ist noch etwas Thiodiglycolsäure enthalten, deren Gewinnung jedoch kaum der Mühe lohnen wird. Sie kann entweder mit Aether ausgeschüttelt oder durch fortgesetzte fractionirte Krystallisationen nach dem oben angegebenen Princip zum Theil gewonnen werden, doch dürfte die Gewinnung der wenigen Gramme weit mehr Zeit und Mühe in Anspruch nehmen als die der ersten Hauptportion.

Wesentlich für das gute Gelingen dieser Darstellung ist, dass man die angegebenen Mengenverhältnisse recht genau innehält; namentlich sollen die angegebenen Concentrationen der Lösungen nicht erheblich geändert werden.

Auch soll das Schwefelnatrium etwas überschüssig sein, da selbst kleine Mengen unveränderter Chloressigsäure die Krystallisation der Thiodiglycolsäure beeinträchtigen. Ausserdem müssen die Krystallmassen rechtzeitig von den Mutterlaugen getrennt werden.

Lund, Universitätslaboratorium, im November 1894.

557. H. W. Bolam: Zur Verseifung des Dicarboxylglutaconsäureester.

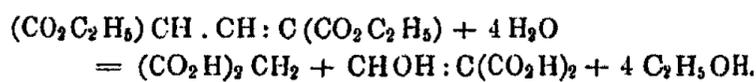
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. November.)

Es wurde beabsichtigt, die Glutaconsäure als Ausgangsmaterial für weitere Studien zu benutzen. Bei den Versuchen ihrer Gewinnung aus Dicarboxylglutaconsäureester, durch Verseifung mit alkalischen Mitteln oder durch Erhitzen mit starker Salzsäure nach dem von Conrad und Guthzeit¹⁾ gemachten Angaben, zeigte es sich, dass die Ausbeuten an der gewünschten Säure zu wenig befriedigende waren, um bei Anwendung dieser Darstellungsarten das gesetzte Ziel zu erreichen. Ersichtlich war es, dass der Verlauf dieser Zersetzungsvorgänge wenig glatt und einheitlich ist.

Unter diesen Umständen machte ich es mir, auf Veranlassung von Hrn. Dr. Guthzeit, zur Aufgabe, diese Verhältnisse zu studiren, um erstens die dabei auftretenden Nebenzersetzungen soweit als möglich aufzuklären und zweitens die beste Art der Gewinnung von Glutaconsäure zu ermitteln.

Nach den bisherigen Untersuchungen, welche zunächst das Studium der Einwirkung von Barythydratlösungen verschiedener Concentrationen auf den Dicarboxylglutaconsäureester betrafen, ergab sich nun die immerhin überraschende Thatsache, dass dieser Ester schon beim Kochen mit einer 10proc. Barythydratlösung (wobei auf 1 Mol. Ester 4 Mol. Baryumhydroxyd kamen) bis zu gewissem Grade Spaltung seiner Kohlenstoffkette erleidet, im Sinne der folgenden Gleichung.



Die entstandene Malonsäure lässt sich leicht in Form ihres schwer löslichen Baryumsalzes von dem leicht löslichen des zweiten Productes trennen. Durch Zersetzung des mehrfach aus Wasser umkrystallisirten, schwer löslichen Baryumsalzes mit Säuren gelang es, die Malonsäure sicher zu erhalten. Ausser ihrem bei 132° liegenden Schmelzpunkt und ihrem Zerfallen bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Essigsäure erwies sich ihre Reinheit durch die Analyse.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$.

Procents: C 34.61, H 3.85.

Gef. » » 34.68, » 3.93.

Das leichtlöslichste Baryum Salz — es scheint dabei noch ein etwas weniger leicht lösliches zu entstehen — ergab bei der Baryum-

¹⁾ Ann. d. Chem. 222, 253 und 256.

bestimmung den für die Formel $\text{CHOH}:\text{C}(\text{COO})_2\text{Ba}$ berechneten Metallgehalt.

Analyse: Ber. Procento: Ba 51.31.
Gef. » » 51.47.

Erwähnt sei, dass dieses zweite Baryumsalz sehr wahrscheinlich identisch ist mit dem von Ruhemann und Morrell¹⁾ durch Verseifung aus dem Amidoäthylendicarbonsäureester mittels Baryumhydratlösung dargestellten Salz.

Die interessanten Zersetzungen, welche die genannten Forscher²⁾ bei dem Dicarboxylglutacousäureester durch wässrige Aminbasen beobachten konnten, erinnern durchaus an den vorstehend in aller Kürze mitgetheilten Spaltungsvorgang. Als auffallend darf man wohl bezeichnen, dass schon eine 10 procentige wässrige Baryhydratlösung eine solche tiefgehende Wirkung herbeizuführen im Stande ist.

Mit 5 procentigen und sogar mit noch verdünnteren Lösungen scheint die nämliche Zersetzung einzutreten.

Man darf wohl annehmen, dass auch ähnliche Nebenzersetzungen den Grund für die schlechten Ausbeuten an Glutacousäure bei den früheren und neuerdings wieder versuchten Verfahren bilden.

Die vorliegenden Zeilen bezwecken nur, die ungestörte Bearbeitung der erwähnten Probleme bis auf Weiteres sicher zu stellen.

Leipzig. I. Chemisches Laboratorium. Nov. 1894.

558. A. Ladenburg: Ueber reines *d*-Coniin. II.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 12. November.)

Als ich vor etwa 8 Jahren das synthetisch dargestellte α -Propylpiperidin in actives Coniin verwandelte, geschah dies bekanntlich durch *d*-Weinsäure, und es gelang so auch verhältnissmässig leicht, die racemische Verbindung in eine rechts- und linksdrehende Modification zu spalten. Der direct gewonnene Krystallbrei, der durch Absaugen und Pressen möglichst von Mutterlauge befreit worden war, lieferte durch Zerlegung eine Base, deren spec. Drehungsvermögen³⁾

¹⁾ Journal of the Chemical Society 1891, 749.

²⁾ Journal of the Chemical Society 1892, 793.

³⁾ Ich will, Landolt's Wunsche entsprechend, in Zukunft diese Bezeichnungsweise gebrauchen, obgleich ich glaube, dass in meinen Abhandlungen eine Zweideutigkeit nicht vorhanden ist. Ich habe bisher stets für den direct abgelesenen Winkel die Bezeichnung »Drehungswinkel« und für die daraus berechnete, nur von der Temperatur abhängige Constante die Bezeichnung »Drehungsvermögen« und nur für die letztere Grösse das Zeichen α benutzt.

fast genau so gross war, wie das eines natürlichen Coniins, das ich glaubte als rein betrachten zu dürfen. Ich habe daher auch später die gleiche Methode bei der Gewinnung anderer Piperidinabkömmlinge benutzt, d. h. ich habe stets den direct gewonnenen Krystallbrei von Mutterlauge möglichst befreit, in Base verwandelt, die ich auf ihr spec. Drehungsvermögen untersucht habe.

Erst in den letzten Jahren, als ich zur Untersuchung der Isoverbindung grössere Mengen von activem Pipecolin herstellte, kam mir der Gedanke, dass auch hier, wie in andern Fällen, eine einmalige Krystallisation nicht zu einer vollständigen Trennung führen könne, und dass auch hier, wie immer, sich dies erst durch eine systematisch wiederholte Krystallisation erreichen lasse. Ich habe mich auch damals überzeugt, dass dies thatsächlich der Fall ist, da bei verschiedenen Versuchen, wo bis zu möglichst constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt worden war, das spec. Drehungsvermögen der Base stets nahezu gleich gefunden wurde. (Bei drei verschiedenen Versuchen wurde das spec. Drehungsvermögen des *d*- α -Pipecolins zu 36.9° , 37.29° und 37.2° gefunden.)

Da mir in jener Zeit auch natürliche Coniine durch die Hände gingen, welche ein grösseres spec. Drehungsvermögen besaßen, als ich früher beobachtet hatte, so musste ich zu der Ueberzeugung kommen, dass ich früher nur mit *r*-Coniin gemengtes *d*-Coniin in Händen gehabt hatte und dass das reine *d*-Coniin noch unbekannt sei.

Da ich ferner nach den Erfahrungen bei dem α -Pipecolin glauben durfte, in der Weinsäuremethode ein Mittel zu besitzen, diese *d*-Verbindungen rein zu erhalten, so habe ich käufliches natürliches Coniin nach dieser Methode weiter zu reinigen versucht und die Resultate dieser Bemühungen habe ich in diesen Berichten 27, 858 mitgetheilt, wo das Drehungsvermögen des so gewonnenen, vermeintlich reinen *d*-Coniins $[\alpha]_D = 15.6^\circ$ angegeben wurde.

Kurze Zeit darauf erschien eine Mittheilung von Landolt, worin er angiebt¹⁾, dass ein durch Wolfenstein von Merck bezogenes Coniin das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +19.5^\circ$ bei 19° besitze.

Diese Mittheilung musste mein Interesse in ungewöhnlichem Maasse erregen. Ich musste daraus zunächst den Schluss ziehen, dass meine Methode zur Reindarstellung der activen *d*-Modificationen von Basen beim Coniin durchaus ungenügend sei und musste mir die Frage vorlegen, wie dies möglich sei, gegenüber dem oben erwähnten Erfolg bei dem Pipecolin. Dabei musste ich allerdings alsbald des im natürlichen Coniin vorkommenden Isoconiin gedenken und der Beobachtungen, die ich bei

¹⁾ Diese Berichte 27, 1362.

dem Versuch, *d*-Pipicolin von *d*-Isopipicolin zu trennen, gemacht hatte¹⁾. Dabei hatte sich nämlich gezeigt, dass die Bitartrate zur Trennung in diesem Falle völlig ungeeignet waren. Wenn ich dann noch die bei jenem Versuch, reines α -Coniin darzustellen, beobachtete und auch mitgetheilte Thatsache²⁾ hinzunahm, dass das mehrfach umkrystallisirte Bitartrat keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, ganz ebenso wie dies bei den Gemengen der Bitartrate von *d*-Pipicolin und *d*-Isopipicolin beobachtet worden war, so musste sich mir die Ansicht aufdrängen, dass das Fehlschlagen meiner Methode nur daher kam, dass ich sie in einem ungeeigneten Fall angewendet hatte, d. h. dass sie nur zur Trennung der *d*- und *l*-Modificationen dienen könne, aber bei Anwesenheit einer Isoverbindung misslinge.

Wollte ich also die mir einmal gestellte Aufgabe lösen, so musste ich von einem Coniin ausgehen, das keine Isoverbindung enthielt. Dazu bot nur das synthetische Coniin eine gewisse Garantie, und zwar namentlich auch deshalb, weil man erwarten durfte, bei diesem ähnliche Verhältnisse zu finden, wie bei dem Pipicolin, dessen Spaltung durch Weinsäure ich doch als gelungen betrachten durfte.

Ich musste mich also entschliessen, die früheren Versuche über die Herstellung von synthetischem Coniin, und zwar in einem grösseren Maassstab zu wiederholen.

Nun ist allerdings, während ich mit diesen immerhin sehr langwierigen Versuchen beschäftigt war, eine Mittheilung von Wolfenstein erschienen³⁾, wonach das oben erwähnte hochdrehende Coniin eine ganz unreine Base war, die ansehnliche Mengen von γ -Methylconiin enthielt und die nach gehöriger Reinigung fast genau dasselbe spec. Drehungsvermögen zeigte, wie ich es früher angegeben hatte. Meine Versuche waren aber, als diese Veröffentlichung erschien, schon so weit gediehen, dass ich sie auch zu Ende führte und heute über ihr beachtenswerthes Resultat berichten will.

Ich ging dabei aus von 700 g Picolin, welches nach der von mir früher angegebenen Reinigungsmethode durch das Quecksilberdoppelsalz 465 g ganz reine Base lieferte. Diese wurden dann, wie früher beschrieben durch Paraldehyd in Allylpyridin verwandelt, von dem 38 g zwischen 186° und 191° siedend erhalten wurden. Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol wurden daraus 30 g racemisches Coniin vom Sdp. 165°—169° gewonnen.

Es ist allerdings kürzlich von Hrn. E. Fischer darauf hingewiesen worden, dass dieses synthetische Coniin in keiner Weise als eine wirkliche Verbindung charakterisirt sei⁴⁾, allein hier liegt doch seinerseits ein Irrthum vor.

¹⁾ Diese Berichte 27, 853.

²⁾ Diese Berichte 27, 858.

³⁾ Diese Berichte 27, 2611.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1525.

Ich habe nämlich früher gezeigt¹⁾, dass schwach drehendes *l*-Coniin durch partielle Fällung mit Kaliumcadmiumjodid in schwächer und stärker drehende Antheile getrennt werden kann, und schon dieser Versuch beweist, dass jenes *l*-Coniin nicht mit *d*-Coniin, sondern mit racemischem Coniin vermengt war. Denn es ist, wie ich glaube, eine bisher ausnahmslos bestätigte Thatsache, dass enantiomorphe Körper stets die gleiche Löslichkeit besitzen und daher auch in Verbindung mit inactiven Stoffen nicht durch Krystallisation oder partielle Fällung getrennt werden können.

Darin liegt, wie ich meine, eine allgemeine Methode, um Gemenge enantiomorpher Körper von racemischen Verbindungen zu unterscheiden. Sobald es gelingt, die in Frage stehende Substanz, die wenigstens einen kleinen Ueberschuss der einen drehenden Modification enthalten muss, durch Behandlung mit inactiven Körpern in Fractionen von verändertem Drehungsvermögen zu verwandeln, liegt stets eine Verbindung vor²⁾.

Die Spaltung des *r*-Coniins in seine beiden optischen Componenten geschah wieder durch *d*-Weinsäure, nur wurde das *d*-weinsaure *d*-Coniin aus mässig verdünnter Lösung krystallisiren gelassen und das zunächst erhaltene Salz nach Absaugen und Pressen noch dreimal umkrystallisirt. Es wurde so schliesslich ein gut krystallisirtes, ganz hartes Salz erhalten, das nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Calciumchlorid (das Trocknen über Schwefelsäure verträgt es nicht) bei 55—57° schmolz. Da es bei nochmaligem Umkrystallisiren aus ganz verdünnter Lösung den Schmelzpunkt 56—57° zeigte, so wurde es als rein betrachtet und die Base daraus abgeschieden. Dieselbe zeigte nach dem Trocknen den Siedepunkt 64.5° und corrigirt 167.7°, also genau denselben, wie ich ihn früher schon angegeben

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 87.

²⁾ Damit ist das wesentlichste Bedenken, das Hr. E. Fischer gegen die Bezeichnung *r*-Coniin für racemisches Coniin hat, wie ich denke, gehoben, und so möchte ich doch für die Annahme dieser Bezeichnungsweise eintreten. Es kann ja dann freilich vorkommen, dass man eine inactive Substanz, die nur ein Gemenge der beiden drehenden Modificationen ist und keine Verbindung, solange man dies nicht weiss und nur voraussetzt, mit *r* bezeichnet, aber das könnte ich nicht für ein grosses Unglück halten. Man hat aber dann die Möglichkeit, wie dies Hr. E. Fischer auch hervorhebt, die durch intramolecularen Ausgleich entstandenen inactiven Modificationen durch das Zeichen *i* von den racemischen zu unterscheiden, und in den Fällen, wo mehrere solcher inactiver Verbindungen existiren, kann man sie untereinander sehr einfach durch Indices kenntlich machen. Man könnte also die zwei inactiven Trioxylglutarsäuren als *i*₁ und *i*₂ unterscheiden. Schliesslich würde ich vorschlagen, für die Isoverbindungen das Zeichen I einzuführen, wodurch es dann möglich würde, alle Stereoisomeren eindoutig zu bezeichnen.

habe¹⁾. Der Drehungswinkel wurde im Decimeterrohr bei 23° zu 15.47°, das specifische Gewicht bei dieser Temperatur zu 0.8438 (früher¹⁾ 0.845 bei 20°) bestimmt, woraus sich das specifische Drehungsvermögen des reinen *d*-Coniins zu

$$[\alpha_D] = 18.3^{\circ}$$

berechnet.

Vergleicht man damit die früher gefundenen Zahlen, so werden diese nur durch die Anwesenheit von Isoconiin erklärlich.

559. C. Graebe: Ueber Nomenclatur ringförmiger Naphtalinderivate.

(Eingegangen am 12. November.)

Die Namenbildung derjenigen Verbindungen, welche sich vom Carbazol, Anthracen, Acridin, Xanthon u. s. w. durch Vertretung von einer oder von zwei Phenylengruppen durch ein oder zwei Naphtalene herleiten, ist bisher nicht in einheitlicher Weise erfolgt. Am häufigsten wurde bei den Körpern, welche ein Naphtalen und ein Phenylen enthalten, den obigen Namen die Bezeichnung Phenylnaphtyl oder richtiger Phenonaphto vorgesetzt. Das erste Beispiel war das von Knecht und mir beschriebene Phenylnaphtylcarbazol. Claus und Richter benutzten dann den Ausdruck Benznaphtoacridin für das entsprechende Acridinderivat. In meiner Arbeit über die Euxanthougruppe hatte ich den Namen Phenonaphtoxanthon gewählt und Schöpf hat in neuester Zeit das von einem Naphtalin und einem Benzol sich herleitende Acridon als Phenonaphtacridon beschrieben.

Dagegen hatte Elbs die dem Anthracen entsprechende und ein Naphtalen enthaltende Verbindung Naphtanthracen genannt und ebenso enthält das Naphtophenazin ein Naphtalen und ein Phenylen.

Auch bei den Körpern, welche zwei Naphtalene enthalten, ist die Namenbildung in verschiedener Weise erfolgt. Neben Naphtacridin und Naphtoxanthon finden wir Dinaphtylcarbazol (Dinaphtocarbazol).

Da nun die Zahl derartiger Verbindungen sich fortwährend vermehrt, so erscheint es wünschenswerth, dass ganz allgemein ein bestimmtes Prinzip angenommen werde und schlage ich den Fachgenossen Folgendes zur Beurtheilung und zur Annahme vor, wenn kein besserer Vorschlag gemacht werden sollte.

Enthalten die Verbindungen vom Carbazol und Anthracentypus an Stelle von einem Phenylen ein Naphtalen,

¹⁾ Diese Berichte 26, 855.

so wird dem Namen der Stammsubstanz Naphto (oder Napht¹) vorgesetzt; sind zwei Naphtalengruppen an Stelle der beiden Phenylene vorhanden, so wird dies durch Dinaphto ausgedrückt.

Folgende Gründe haben mich zu diesem Vorschlag veranlasst.

Man gelangt so zu einer ganz allgemeinen Namensbildung für die ringförmigen Naphtalinderivate, da auch bei den Chinolinen die Vertretung eines Phenylens durch Naphtalen durch ein dem Namen der Stammverbindung vorgesetztes Naphto bezeichnet wird. Die Worte Naphtocarbazol, Naphtoanthracen, Naphtophenazin, Naphtochinolin u. s. w. würden alsdann durchweg ausdrücken, dass ein Naphtalen in denselben enthalten ist.

Die Namen all dieser Körper werden einfacher, was vor Allem für die complicirten Derivate ein Vortheil ist. So würde man z. B. statt Phenylphenonaphtoacridin das Wort Phenylaphtoacridin benutzen. Ebenso ist auch Phenonaphtoanthracen oder Naphtophenanthracen, wie es nach den Beschlüssen des Genfer Congresses heissen müsste, viel schleppender als Naphtoanthracen oder Naphtanthracen.

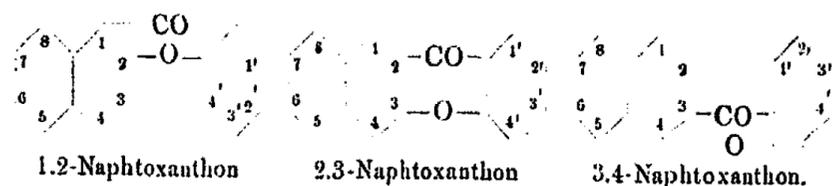
Für die zwei Naphtalene enthaltenden Verbindungen wird der Name freilich etwas länger; Dinaphtoacridin, Dinaphtoxanthon für Naphtoacridin und Naphtoxanthon. Es ist dies aber weniger störend wie in den oben gegebenen Beispielen und hat den Vortheil, jeden Zweifel auszuschliessen, dass es sich um Derivate handelt, die sich von zwei Naphtalinen herleiten. Der Name Naphtazin als ein selbstständiger wäre natürlich beizubehalten, wenn man nicht auch Dinaphtazin sagen will.

Namensänderungen sind immer schwierig. Hier sind sie aber für einen Theil der genannten Körper in dem einen oder dem anderen Sinne doch nicht zu umgehen und es ist jedenfalls besser, dies auszuführen, ehe die Zahl dieser Naphtalinderivate sich noch vermehrt hat. Eine Aenderung, welche nun im Grossen und Ganzen die Namen vereinfacht, ist, meiner Ansicht nach, besser als eine solche, welche längere bildet. Hierauf lege ich bei meinen Erwägungen den Hauptwerth und empfehle daher obigen Vorschlag den Fachgenossen.

Dasselbe Prinzip der Namenbildung kann auch auf die analogen Derivate anderer Kohlenwasserstoffe ausgedehnt werden. Die Bezeichnung Anthrachinolin steht bereits mit dem vorgeschlagenen Prinzip vollkommen im Einklang. Dagegen müsste der Name des Bamberger'schen Chrysofluorens in Naphtofluoren umgewandelt werden.

¹) Ob man lieber Naphtoacridin und Naphtoanthracen oder Naphtaacridin und Naphtanthracen sagen will, ist hierbei gleichgiltig; ich würde die ersteren des Kluges wegen vorziehen.

Es ist noch die Frage der Stellungenbezeichnung der ins Naphtalin eingetretenen Elemente zu entscheiden und wähle ich als Beispiel das Naphtoxanthon als einen der Repräsentanten des allgemeineren Falls, dass das Naphtalen und Phenylene durch zwei verschiedene Elemente verbunden sind. Mir scheint die durch folgende Formeln ausgedrückte Ortsbestimmung geeignet. Sie beruht auf dem Beschluss des Genfer Congresses, dass der complicirtere Ring dem einfacheren voransteht und ferner auf den bei Anthracen, Acridin etc. jetzt meist benutzten Ziffern für die Phenylene. Es würden für die Wasserstoffe des Phenylens die Ziffern 1—4, die accentuirt werden müssen, in Anwendung kommen.



Da der Kohlenstoff wegen des kleineren Atomgewichtes dem Sauerstoff vorangeht, so scheint es mir am besten, die erste und dritte Verbindung durch 1.2 und 3.4 und nicht durch 1.2 und 2.1 zu bezeichnen. Es werden weniger leicht Verwechslungen entstehen.

Bei den Derivaten mit zwei gleichen Elementen im mittleren Ring, wie beim Naphtoanthracen, fällt das 3.4-Derivat als identisch mit dem 1.2-Derivat fort. Die Ziffern 9 und 10 könnten in der gleichen Weise benutzt werden, wie ich es für das Acridin und Acridon in Gemeinschaft mit Hrn. Lagodzinski vorgeschlagen hatte.

560. K. Lagodzinski und D. Hardine: Ueber
1-2-Dioxynapht-3-4-acridon.

(Eingegangen am 12. November.)

Die Aehnlichkeit der Atomgruppierung in dem Acridon einerseits und dem Anthrachinon andererseits liess es als möglich erscheinen, dass die Oxyderivate des ersteren sich durch analoge Eigenschaften auszeichnen würden, wie die Oxyanthrachinone. Vor Allem haben wir unser Augenmerk darauf gerichtet, zu einem Orthodioxysterivat des Acridons, von einer ähnlichen Constitution wie die des Alizarins, zu gelangen.

Aehnlich, wie man aus Anilin und 1-3-6-Chlornitrobenzoesäure durch eine Reihe von Reactionen zum Acridon gelangen kann, liess es sich vermuthen, dass die Ersetzung des Anilins in dieser Synthese durch Amidobrenzcatechin oder seiner Aether zu einem Orthodioxysterivat

acridon führen würde. Allein wegen der Unbeständigkeit dieser Substanzen haben wir unsere Aufmerksamkeit auf ein analoges Derivat des Naphtalins, das 3-Amido-1-2-dioxynaphtalin, gerichtet. Wir erhitzen dasselbe mit 1-3-6-Chlornitrobenzoesäure unter verschiedenen Bedingungen, ohne jedoch die gewünschte Condensation herbeiführen zu können. Das Amidodioxynaphtalin blieb bei dieser Reaction entweder ganz unangegriffen, oder es trat eine weitergehende Zersetzung der Base ein. Es musste daher, um das gewünschte Ziel zu erreichen, ein anderer Weg eingeschlagen werden, und einen solchen haben wir in der That beim Studium der Einwirkung von Anthranilsäure auf das 1-2-Naphtochinon gefunden.

Die Anthranilsäure verbindet sich mit Leichtigkeit mit dem 1-2-Naphtochinon unter Bildung einer Oxynaphtochinonanilidomethylsäure, von der Zusammensetzung, $C_{17}H_{11}NO_4$, welche in schönen, braunrothen, metallglänzenden Blättchen krystallisirt und in reinem Zustande bei $270-271^\circ$ schmilzt. Dieser letzte Körper hat einen ausgesprochen sauren Charakter und ist dementsprechend in Alkalien, sowie Carbonaten löslich. Beim längeren Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird derselbe in 2-Oxy-1-4-naphtochinon und Anthranilsäure gespalten. Diese letztere Reaction entspricht vollkommen der Spaltung des 1-2-Naphtochinonanilids von Zincke¹⁾, welches in Anilin und Oxynaphtochinon zerlegt wird.

Seiner Zeit, als wir mit der Darstellung einer grösseren Menge der Oxynaphtochinonanilidomethylsäure beschäftigt waren, erschien die interessante Untersuchung von Böniger²⁾ über die 1-2-Naphtochinon-4-sulfosäure, welche mit der grössten Leichtigkeit mit aromatischen Basen Verbindungen eingeht. Da die Darstellung der reinen Oxynaphtochinonanilidomethylsäure aus Anthranilsäure und 1-2-Naphtochinon, in Folge der bei dieser Reaction auftretenden Nebenproducte, ziemlich grosse Schwierigkeiten bietet, erschien es uns zweckmässiger, die neue Säure nach der Methode von Böniger darzustellen.

Vermischt man äquimoleculare Mengen des 1-2-naphtochinon-4-sulfosauren Kalis³⁾ in wässriger Lösung mit einer schwach alkoholischen Lösung von Anthranilsäure, so findet schon in der Kälte die Ausscheidung eines rothen Körpers statt; dieselbe wird erst nach kurzem Erhitzen auf $70-80^\circ$, wobei der Schwefligsäuregeruch deutlich wahrgenommen wird, vollständig. Zu unserem Erstaunen ersahen wir alsbald, dass hierbei eine mit unserer Oxynaphtochinonanilidomethylsäure nicht identische, sondern eine isomere Säure von der Zusam-

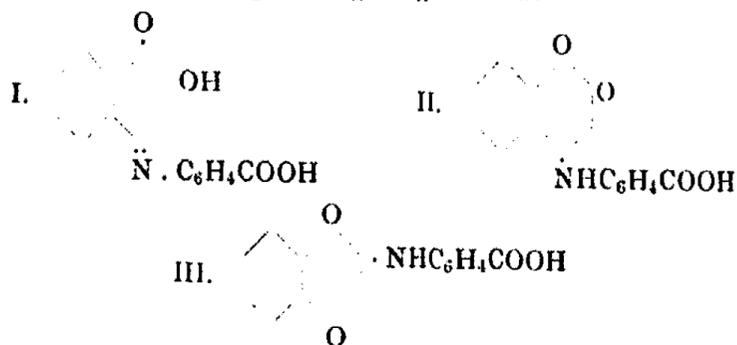
¹⁾ Diese Berichte 14, 1496.

²⁾ Diese Berichte 27, 23.

³⁾ Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Dr. Böniger für die freundliche Übersendung einer grösseren Probe des 1-2-naphtochinonsulfosauren Kalis unseren wärmsten Dank auszusprechen.

mensetzung, $C_{17}H_{11}NO_4$, entstanden war. Die aus 1-2-naphtochinon-4-sulfosaurem Kali und Anthranilsäure entstandene Säure, die wir als 1-2-Naphtylchinonanthranilsäure bezeichnen möchten, zeigt ein bei weitem grösseres Krystallisationsvermögen. Aus Alkohol krystallisiert dieselbe in schönen dunkelrothen Nadeln, die bei 252° schmelzen. Auch nach fünfmaligem Umkrystallisiren konnte keine Erhöhung des Schmelzpunktes erreicht werden. In Aetzalkalien und Carbonaten löst sich die 1-2-Naphtylchinonanthranilsäure leicht auf. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie viel leichter, wie ihr Isomeres, in Oxynaphtochinon und Anthranilsäure gespalten.

Die glatt verlaufende Spaltung in Oxynaphtochinon und Anthranilsäure, welche die beiden oben beschriebenen Säuren durch verdünnte Mineralsäuren erleiden, deutet mit Bestimmtheit darauf hin, dass dieselben als directe Abkömmlinge des 2-Oxy-1-4-naphtochinons aufzufassen sind. Unter Zugrundelegung dieser Thatsache lassen sich vom Oxynaphtochinon, abgesehen von dem immerhin möglichen Fall einer Raumisomerie, nur die drei folgenden Structurformeln für die Säuren von der Zusammensetzung, $C_{17}H_{11}NO_4$, ableiten:



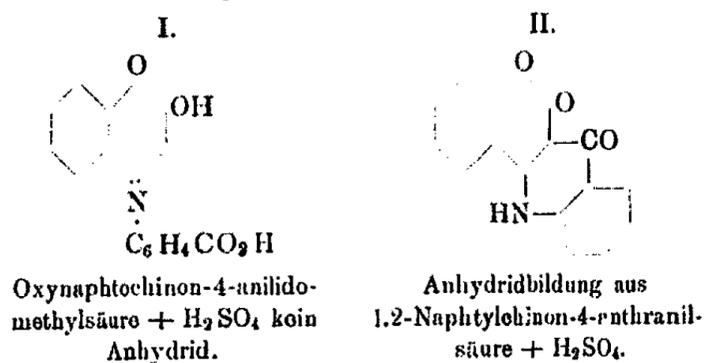
Die zwei ersten Schemata sind als die Formeln zweier selbständig existirenden tautomeren Verbindungen zu betrachten und würden sich dem Oxynaphtochinonimid oder dem Oxynaphtochinonanilid anreihen, welche bekanntlich einige tautomere Reactionen aufweisen.

Die dritte Formel endlich leitet sich vom 1.4-Naphtochinon ab und ist in Folge der von uns gewählten Versuchsbedingungen nur wenig wahrscheinlich.

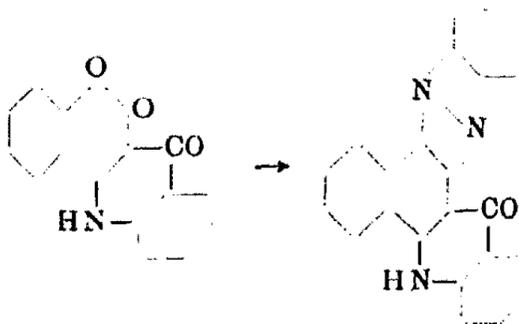
Ogleich es uns zur Zeit noch nicht gelungen ist, die eben entwickelten Ansichten über die Natur der Isomerie der beiden Säuren endgültig zu beweisen, so haben wir doch einige Beobachtungen gemacht, welche die entwickelten Formeln zu erklären im Stande sind. Der frappanteste Unterschied zeigt sich bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die beiden Isomeren.

Behandelt man nämlich die Oxynaphtochinonanilidomethylsäure mit conc. Schwefelsäure selbst längere Zeit bei $190-200^\circ$, so bildet sich

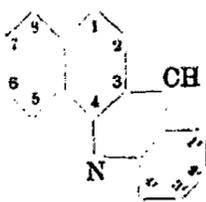
kein inneres Anhydrid; bei vielfach variierten Versuchsbedingungen entsteht als Endproduct entweder die unveränderte Substanz oder es tritt Zersetzung ein. Die Naphtylechinonanthranilsäure dagegen bildet unter denselben Bedingungen sehr glatt einen anhydridartigen Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_3$:



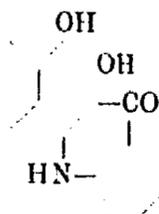
Das gebildete Anhydrid (II) möchten wir als 1.2-Naphtochinon-acridon¹⁾ bezeichnen. Der neue Körper vereinigt in sich zugleich die Eigenschaften eines Acridincomplexes und eines echten aromatischen Orthochinons. Die Imidgruppe trägt hier einen ausgesprochen sauren Charakter und dementsprechend bildet das Naphtochinon-acridon mit Alkalien beständige Salze. Andererseits verbindet sich das Naphtochinonacridon als ein Orthochinonderivat mit *o*-Phenylendiamin unter Bildung eines gelb gefärbten Azius.



¹⁾ Bezugnehmend auf die gleichzeitig eingereichte Abhandlung von Prof. Graebe benutzen wir für das Naphtacridin, die Muttersubstanz des 1.2-Naphtochinonacridons folgendes Schema:



In Eisessig suspendirt und mit schwefliger Säure behandelt, wird es unter Bildung des zugehörigen Hydroderivates, des 1.2-Dioxy-3.4-naphtaeridons, reducirt:

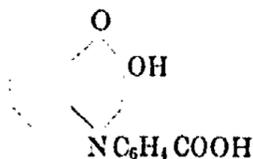


Die Gegenwart von zwei Hydroxylgruppen wurde durch Darstellung eines Diacetylderivates bewiesen.

Von einer solchen Verbindung könnte man annehmen, dass sie ähnlich wie das Alizarin sehr beständig sei und die Eigenschaften eines Beizenfarbstoffes zeige. Dies ist aber merkwürdiger Weise nicht der Fall. Der Körper zeigt vielmehr das Verhalten eines Hydrochinonderivates; die Alkalisalze desselben werden schon an der Luft momentan unter Rückbildung des Chinons oxydirt; deshalb gelingt es auch nicht, mit Beizen eine Färbung zu erzielen.

Experimentelles.

2-Oxynaphtochinon-4-anilido-*o*-methylessäure.



Man löst 1 Th. 1.2-Naphtochinon in der 10fachen Menge Eisessig unter Erwärmen auf und trägt in die heisse Lösung 1 1/2 Th. reine Anthranilsäure ein. Man erhält das Ganze etwa 5 Minuten lang im Sieden, wobei die Flüssigkeit eine dunkel kirschrothe Färbung annimmt.

Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, filtrirt und sorgfältig mit heissem Wasser nachgewaschen. Dadurch lässt sich der grösste Theil des während der Reaction gebildeten 1.2-Hydronaphtochinons entfernen. Zur weiteren Reinigung wird die Oxynaphtochinonanilidomethylessäure in 5procentigem Natriumcarbonat gelöst, filtrirt, mit verdünnter Essigsäure gefällt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 75—80 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}NO_4$.

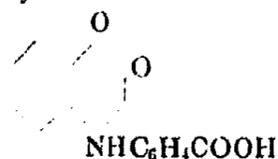
Procento: C 69.68, H 3.72, N 4.78.

Gef. » » 69.57, » 3.84, » 4.38.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in schönen dunkelrothen, metallglänzenden Blättchen, welche bei 270—271° schmelzen. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche, dunkelroth gefärbte Salze. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen sie beim längeren Erhitzen glatt in

Anthranilsäure und 2-Oxynaphtochinon. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 190° entsteht kein Naphtochinonacridon. Auf dieser letzten Reaction beruht die oben für die Oxynaphtochinonauilidomethylsäure angenommene Constitutionsformel.

1.2-Naphtylchinon-4-anthranilsäure,



Diese mit der vorhergehenden isomere Säure lässt sich leicht auf folgende Weise darstellen. 1 Th. Anthranilsäure wird in 20 pCt. Alkohol gelöst und alsdann mit einer wässrigen Auflösung von 2 Th. 1.2-naphtochinon-4-sulfosaurem Kali eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Abspaltung von schwefliger Säure entsteht sofort ein roth gefärbter Niederschlag, den man filtrirt und mit heissem Wasser nachwäscht. Aus Alkohol krystallisirt die Säure in schönen dunkelrothen Nadeln, die bei 252° schmelzen.

Analyse: Ber. für C₁₇H₁₁NO₄.

Procente: C 69.63, H 3.72, N 4.78.

Gef. » » 69.91, 69.51, 69.61, » 4.06, 4.04, 4.07, » 5.10.

Verdünnte Alkalien und Mineralsäuren spalten dieselbe schon nach kurzem Aufkochen in Anthranilsäure und Oxynaphtochinon. Mit *o*-Phenylendiamin bildet sie ein Azin. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 190° geht sie glatt in Naphtochinonacridon über. Die letztere Reaction macht die oben für die 1.2-Naphtylchinon-4-anthranilsäure angenommene Constitutionsformel sehr wahrscheinlich.

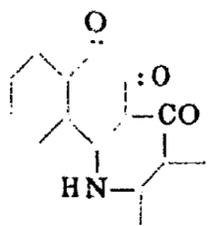
1.2-Naphtylchinon-4-anthranilsäuremethylester entsteht nach 2stündigem Erwärmen von 1.2-naphtochinon-4-anthranilsaurem Silber mit Jodmethyl. Glänzende dunkelrothe Krystalle, welche bei 188° schmelzen.

Analyse: Ber. für C₁₈H₁₃NO₄.

Procente: C 70.35, H 4.64.

Gef. » » 70.15, » 4.55.

1.2-Naphtochinon-3.4-acridon,



Erhitzt man die Naphtylchinonanthranilsäure mit dem 10fachen Gewicht conc. Schwefelsäure in einem Paraffinbade kurze Zeit auf

190—200°, so wird sie fast quantitativ in Naphtochinonacridon übergeführt. Das Reactionsproduct wird auf Eis gegossen, die ausgeschiedenen orangegelben Flocken auf dem Filter gesammelt, mit schwacher Sodalösung nachgewaschen und schliesslich durch Umkrystallisation aus Eisessig, in welchem sie sehr schwer löslich sind, gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_9NO_3$.

Procente: C 74.14, H 3.97, N 5.09.
Gef. » » 73.89, 73.94, 73.84, » 3.32, 3.63, 3.79, » 5.43.

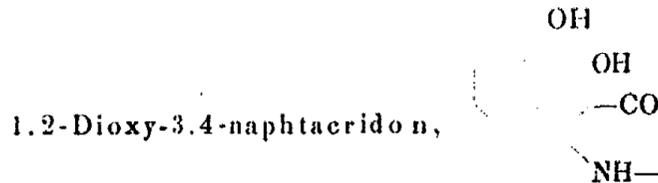
Das Naphtochinonacridon bildet orangegelbe Nadelchen, die in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Durch Sublimation erhält man kleine, rothgelbe, mikroskopische Nadelchen. Es schmilzt über 400°. Mit Alkalien bildet es braunrothe gefärbte Salze. Das 1.2-Naphtochinonacridon ertheilt dem Alkohol keine Fluorescenz, welche für die Acridongruppe so charakteristisch ist.

Das Azin entsteht sehr leicht nach kurzem Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit äquimolecularer Menge von *o*-Phenylen-diamin. Schöne, glänzende, dunkelgelbe, dicke Nadeln, welche bei 276° schmelzen. In organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{13}N_3O$.

Procente: C 79.53, H 3.74, N 12.10.
Gef. » » 79.41, » 3.88, » 12.31.

Die für die Azingruppe so empfindlichen Reactionen mit conc. Mineralsäuren finden bei 1.2-Naphtochinonacridonazin keine Anwendung. Eine Erklärung dafür ist in den negativen Eigenschaften der Acridongruppirung zu suchen.



Die Ueberführung des Naphtochinonacridons in sein Hydroderivat bereitete uns anfangs grosse Schwierigkeiten. Am besten lässt sich diese Reduction mittels gasförmiger, schwelliger Säure in heisser Eisessigsuspension bewirken. Man verfährt dabei auf folgende Weise: 1 Theil ganz reines Naphtochinonacridon wird in einem Kölbchen in der 20 fachen Menge Eisessig suspendirt und in die fast zum Sieden erwärmte Mischung gasförmige, schwellige Säure 10 Minuten lang eingeleitet. Das gebildete Dioxynaphtacridon geht dabei unter Dunkelrothfärbung in Lösung. Durch Eingiessen in Wasser erhält man es in Form mikroskopischer, hellbrauner Nadelchen, die ohne eine weitere Reinigung zu erfahren, analysirt wurden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}NO_3$.

Procente: C 73.64, H 3.97.

Gef. » » 73.47, » 4.11.

Das Dioxynaphtacridon schmilzt über 350° . In Aetznatron, welches frisch ausgekocht war, ist es unter Braunfärbung löslich. Schüttelt man aber die so erhaltene klare Lösung nur ganz wenig mit Luft, so entsteht momentan das unlösliche braunrothe Natronsalz des Naphtochinonacridons, welches nach Ansäuern das freie Naphtochinonacridon ausscheidet.

Ueber Zinkstaub destillirt, geht das 1.2-Dioxynaphtacridon in eine neue Base, wahrscheinlich das 3.4-Naphtacridin, über. Dieselbe ertheilt dem Alkohol eine charakteristische, grüne Fluorescenz. Mit Chromsäure und Pikrinsäure entstehen charakteristische Niederschläge.

1.2-Diacetyldioxynaphtacridon entsteht nach 3 stündigem Erwärmen der vorhergehenden Verbindung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsauerm Natron; krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, strohgelben Nadeln, die bei 280° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO(O \cdot CH_3CO)_2$.

Procente: C 69.80, H 4.15.

Gef. » » 69.96, » 4.25.

Beim Erhitzen des Diacetylderivates mit Alkalien entstehen die charakteristischen Naphtochinonacridonsalze.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf, Universitätslaboratorium.

561. K. Lagodzinski und D. Hardine: Ueber die Darstellung des 1.2-Naphtochinons.

(Eingegangen am 12. November.)

Gelegentlich der Darstellung des 1.2-Naphtochinons nach der von Stenhouse und Groves¹⁾ angegebenen Methode machten wir einige Erfahrungen, die uns nicht überflüssig erscheinen, hier kurz anzugeben. Es lässt sich in der That das 2-Naphtol vermittelt seiner Nitrosoverbindung und darauf folgende Reduction zu 1-Amido-2-oxy-naphtalin fast quantitativ in 1.2-Naphtochinon überführen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 189, 153.

Wir haben diese von Stenhouse und Groves angegebene Methode folgendermassen vereinfacht:

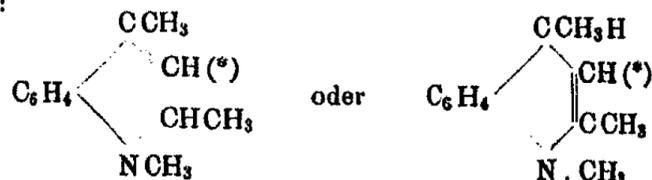
50 g Naphtol werden fein gepulvert und alsdann in einer Lösung von 14 g Aetznatron in 500 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen aufgelöst. Das so erhaltene Naphtolnatrium wird in einen 3 L fassenden Filtrirtrutzen eingegossen, mit einem Liter Wasser verdünnt und mit 25 g Natriumnitrit gut durchgerührt. Man trägt nunmehr ein grosses Stück (ca. 500 g) Eis in die Flüssigkeit ein und behandelt das Ganze unter fortwährendem Rühren nach und nach mit 700 ccm 10 pCt. Schwefelsäure. Das Nitrosonaphtol scheidet sich bald in Form eines hellgrünlich gelben Niederschlags aus. Nach 2—3 Stunden wird colirt und solange mit Wasser nachgewaschen, bis die Waschlaugen nur sehr schwach sauer reagiren. Das Nitrosonaphtol wird in 1½ L fassenden Kolben gesammelt, mit 300 ccm 10 pCt. Natronlauge übergossen und schliesslich mit Wasser so weit verdünnt, dass das Ganze nicht über 1200 ccm ausmacht. Man erwärmt den Kolben eine Zeit lang auf dem Wasserbade, umwickelt ihn alsdann mit einem Tuch und leitet in das so erhaltene warme Nitrosonaphtolnatrium einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff. Den Endpunkt der Reduction erkennt man leicht durch die Ausscheidung von weissen Kryställchen des Amidonaphtols. Das letztere wird auf einem Porzellantrichter gesammelt, mit Wasser gewaschen, in eine Schale gesammelt, mit 700ccm 5procentiger Schwefelsäure, welche man zweckmässig vorher auf 70—80° erwärmt, übergossen und zuletzt durch ein Faltenfilter filtrirt. Den zurückbleibenden Schwefel wäscht man noch mit weiteren 700ccm 5procentiger Schwefelsäure nach. Die Lösung des schwefelsauren Amidonaphtols wird durch Einwerfen eines grösseren Eisstückes schnell abgekühlt und zuletzt mit einer Auflösung von 35 Kaliumbichromat oxydirt. Das 1.2-Naphtochinon fällt dabei in Form feiner, orangegelb gefärbter Nadeln aus. Dasselbe wird sofort filtrirt und aufs Sorgfältigste von Schwefelsäure befreit. Ausbeute 47.5 g trocknes Product, d. h. 86.6 pCt. der Theorie.

Genf, Universitätslaboratorium.

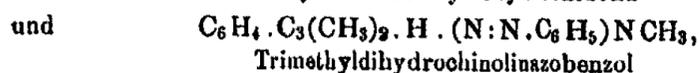
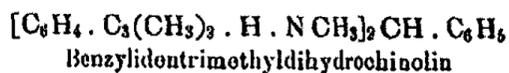
562. G. Ciamician: Ueber die Eigenschaften zweifach hydrirter Chinoline und die Constitution stickstoffhaltiger Ringsysteme.

(Eingegangen am 10. November.)

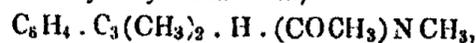
In diesen Berichten ist vor Kurzem über eine Arbeit A. Ferratini's¹⁾ bereits referirt worden, welcher zeigte, dass das Dihydro-trimethylchinolin, dem erwiesenermassen eine der folgenden Formeln:



zukommt, ein den Indolen ähnliches Verhalten aufweist. Der beregte Körper, obwohl chinolinartiger Natur und leicht in normale Chinolinderivate überführbar²⁾, hat insbesondere mit dem α -Methylindol (Methylketol) einige charakteristische Reactionen gemein. Er verbindet sich mit Benzaldehyd und mit Diazobenzolchlorid zu den Condensationsproducten:



und giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron das Acetyltrimethylhydrochinolin,



welches, ebenso wie die entsprechenden Ketone der Pyrrol- und Indolreihe, durch Benzaldehyd in Gegenwart von Kalilauge die Cinnamylverbindung,



liefert. Diese letztere habe ich, in Gemeinschaft mit meinem jetzigen Assistenten Dr. Boeris, neu untersucht; sie bildet grosse, orangefarbene, quadratische Tafeln, welche bei 152—153° schmelzen³⁾.

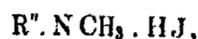
Das mit einem Sternchen in obigen Formeln bezeichnete Wasserstoffatom hat, so muss man annehmen, ähnliche Eigenschaften wie in den Indolen und bedingt somit das eigenthümliche Verhalten des Di-

¹⁾ Diese Berichte 27, Ref. 404.

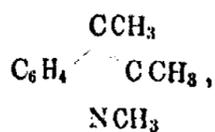
²⁾ Diese Berichte 26, 1811.

³⁾ Auf die experimentellen Einzelheiten gehe ich in der vorliegenden Abhandlung nicht ein, weil über die Arbeit Ferratini's schon in den Referaten berichtet wurde. Ueber die neu hinzugekommenen Thatsachen wird die Gazzetta chimica demnächst das Nöthige bringen. (Siehe auch Rendiconti della R. Acc. dei Lincei III (2 sem.) Y, S. 84).

hydrotrimethylchinolins. Bevor ich jedoch auf die nähere Besprechung dieser Verhältnisse weiter eingehe, möchte ich noch eine andere Eigenschaft dieser Base kurz berühren, die ebenfalls sehr bemerkenswerth ist. Die Jodhydrate der tertiären Basen der Form

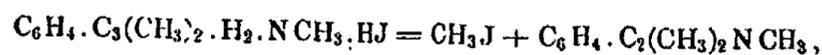


spalten beim Erhitzen Jodmethyl ab und gehen dabei in secundäre Basen über; diese Reaction hat bekanntlich J. Herzig¹⁾ neulich zur quantitativen Bestimmung des Methyls benutzt und wird demnächst darüber ausführlicher berichten. Wenn man nun das Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins im Kohlensäurestrom erhitzt, so spaltet sich ebenfalls Jodmethyl ab, dabei entsteht jedoch nicht die secundäre Base, sondern es wird das von Degen²⁾ näher untersuchte Trimethylindol,



gebildet. Obwohl bei unseren Versuchen ein Theil des Salzes in die Vorlage, anscheinend unverändert, sublimirte, war doch die Ausbeute an Trimethylindol eine sehr befriedigende, so dass sich der Vorgang auch zur Darstellung dieses Körpers eignen könnte.

Es liegt hier also eine Reaction vor, welche als die Umkehrung der Synthese des Dihydrotrimethylchinolins aus den Indolen betrachtet werden kann:



und es ist sicher anzunehmen, dass gerade dasjenige Kohlenstoffatom als Jodmethyl austritt, welches bei der Entstehung des Chinolinringes von dem Indolkern aufgenommen ward.

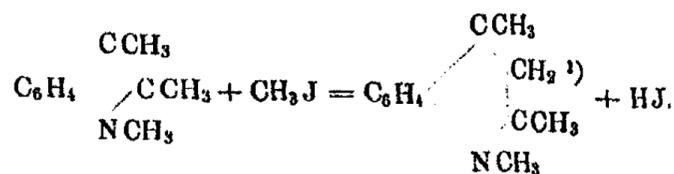
Das Trimethylindol liefert, wie zu erwarten stand, bei der Methylierung wieder das Dihydrotrimethylchinolin. Diese Base wurde zuerst aus Methylketol und später von Fischer und Meyer³⁾ auch aus den verschiedenen methylieren Indolen erhalten; ich habe sie in Gemeinschaft mit Zatti auch aus dem Indol selbst dargestellt. In allen diesen Fällen wird offenbar zunächst das Indol methyliert; in dem hier vorliegenden Falle tritt aber die Chinolinsynthese in ihrer einfachsten Form auf und gleicht in ihrem Verlaufe scheinbar der Bildung des Jodmethylats einer tertiären Base. Man könnte sogar versucht sein anzunehmen, dass wirklich zunächst das Trimethylindol

¹⁾ Diese Berichte 27, 319.

²⁾ Ann. d. Chem. 236, 160.

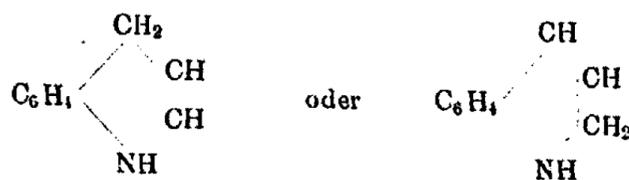
³⁾ Diese Berichte 23, 2628.

sich additionell mit dem Jodmethyl vereinigt und dass dann alsbald Umlagerung und Chinolinringbildung erfolgt:



Die Reaction scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur zu beginnen, bei 100° im Rohr wird sie vollständig; sie ist wie gesagt, wenigstens qualitativ, eine umkehrbare und hängt ihr Verlauf von der Temperatur ab. Wie bei Dissociationserscheinungen muss man bei der Zersetzung für die Fortschaffung des flüchtigen Productes sorgen. Beim Erhitzen des Dihydrotrimethylchinolinjodhydrats im zugeschmolzenen Rohr enthält man kein Trimethylindol.

Sucht man nun nach einer Erklärung für die eigenthümlichen Eigenschaften des Dihydrotrimethylchinolins, welches, trotz seiner chinolinartigen Constitution, sich vielfach wie ein Indolderivat verhält, so liegt, nach meiner Ansicht, die Antwort einfach darin, dass die Dihydrochinoline²⁾:



als Kernhomologe der Indole zu betrachten sind. Diess Art der Auffassung ist von mir schon im Jahre 1885³⁾ vertreten worden und zwar gelegentlich der Entdeckung des Pyrrolidins, dessen Beziehungen zum Piperidin ich auf diese Weise zum Ausdruck bringen wollte.

Ich habe damals auf die nahe Verwandtschaft der beiden Basen hingewiesen und hervorgehoben, dass man in solchen Fällen von einer besonderen Art der Homologie sprechen dürfe, die ich als Kernhomologie zu bezeichnen vorschlug. Einige Jahre später hat Bamberger, von ähnlichen Vorstellungen geleitet, beim Vergleiche der Eigenschaften der Dihydroindole und der Tetrahydrochinoline den Begriff der alicyclischen Homologie⁴⁾ aufgestellt, der sich offenbar mit jenem der Kernhomologie deckt.

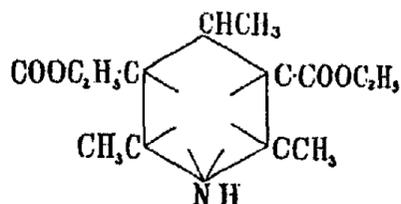
¹⁾ Es ist in obiger Formel, der Kürze wegen, von der doppelten Bindung abgesehen worden.

²⁾ Man kennt obige Dihydrochinoline einfachmolecularer Formel noch nicht. Das Dihydrochinolin, welches Königs entdeckt hat, ist, wie Lellmann gefunden und wie V. Vincenzi in meinem Laboratorium bestätigt hat, das zweifache Polymere von noch unbestimmter Constitution.

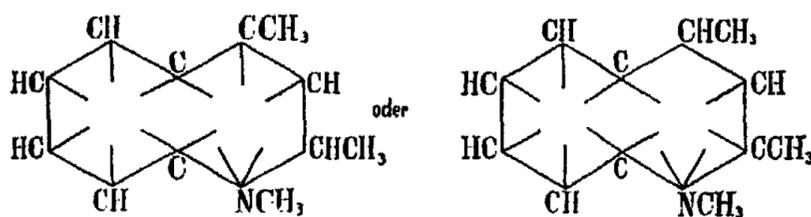
³⁾ Diese Berichte 18, 2079.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 1897.

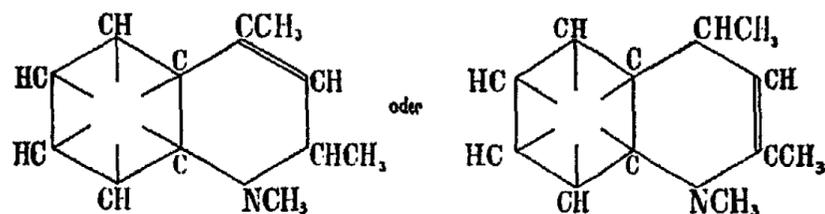
In meinem damaligen Aufsatz habe ich aber noch bemerkt, dass man auch in einem weiteren Sinne von kernhomologen Verbindungen sprechen könnte; so dachte ich mir z. B., dass gewisse Dihydropyridine, als Kernhomologe des Pyrrols, einige Eigenschaften dieses letzteren besitzen dürften. Bei den Dihydrochinolinen würden also die indolartigen Eigenschaften auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein. Einen ähnlichen Gedanken hat offenbar Bamberger¹⁾ zum Ausdruck bringen wollen, als er, in sehr zutreffender Weise, den Dihydrocollidindicarbonsäureester, allerdings unter Anwendung seiner centrischen Formeln mit fünfwerthigem Stickstoff, als Pyrrolderivat hinstellte.



Ich glaube aber, dass gerade solche Beziehungen, wie die in Rede stehenden, geeignet sind zu zeigen, wie die Bamberger'sche Hypothese vom fünfwerthigen Stickstoff zu Widersprüchen führen kann. Will man, nach dieser Auffassung, die Beziehungen des Dihydrotrimethylchinolins zu den Indolen ausdrücken, so muss man sich einer der folgenden Formeln bedienen:

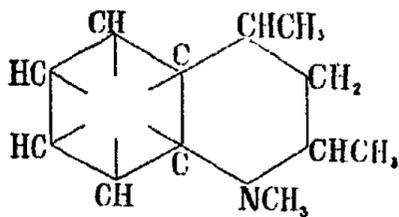


denn würde man im ersteren eine gewöhnliche Doppelbindung annehmen, so wäre dadurch dem stickstoffhaltigen Kern sein eigentümlich pyrrolartiger, aromatischer Charakter benommen und müsste sich derselbe vielmehr, nach Bamberger, wie eine ungesättigte Seitenkette aliphatischer Natur verhalten, was den oben geschilderten Thatsachen widerspricht.



¹⁾ Diese Berichte 24, 1763.

Giebt man dies zu, so lassen sich mit den doppelcentrischen Formeln die stark basischen Eigenschaften des Dihydrotrimethylchinolins nicht in Einklang bringen, da es sich hier nicht um schwache salzbildende Fähigkeiten handelt, wie bei den Indolen, sondern um eine entschieden basische Reaction, die mindestens ebenso stark ist wie die des Anilins. Ausserdem bewirkt bei dem Dihydrotrimethylchinolin die vollständige Hydrirung nicht einen solchen Sprung in den basischen Eigenschaften, wie er nach der Bamberger'schen Hypothese zu gewärtigen wäre und wie er thatsächlich bei der Hydrirung der Indole auftritt. Das Tetrahydrotrimethylchinolin, das nach Bamberger folgendermaassen darzustellen wäre:



mag wohl eine stärkere Base als die Dihydroverbindung sein, der Unterschied steht jedenfalls mit dem von der Theorie erforderten in keiner Beziehung. Diesem letzten Punkt lege ich eine besondere Wichtigkeit bei, da Bamberger gerade auf die Erklärung der Ursache des grossen Unterschieds zwischen den basischen Eigenschaften des Pyrrols und Pyrrolins oder der Indole und Dihydroindole durch seine Formeln mit besonderem Nachdrucke hinweist¹⁾. Aus dem Gesagten ersieht man aber, dass die centrischen Formeln mit dem fünfwerthigen Stickstoffatom auch in dieser Hinsicht den Thatsachen nicht immer gerecht werden können, und glaube ich daher, dass sie als unzureichend zu verlassen sind.

Zum Schlusse möchte ich noch anführen, dass sich in der letzten Zeit auch andere Fachgenossen²⁾ gegen die Bamberger'sche Hypothese von dem fünfwerthigen Stickstoff in cyclischen Systemen geäussert haben, so dass ich hoffen kann, dass mein verehrter Gegner sie nicht länger wird aufrecht erhalten wollen.

Bologna, 15. October 1894.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1946.

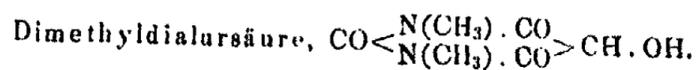
²⁾ W. Marckwald, Ann. d. Chem. 279, 8 u. f. und L. Knorr, ibid. 189.

503. Walter Techow: Ueber die Verwandlungen
des Dimethylalloxans.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Die Methyl-derivate der Harnsäure und ihrer Spaltungsproducte zeichnen sich meist vor den Stammverbindungen durch schönere physikalische Eigenschaften und glattere Verwandlungen aus. Ich habe deshalb auf Veranlassung von Prof. Emil Fischer aus dem Dimethylalloxan und der Amalinsäure, welche leicht durch Spaltung des Caffeins erhalten werden, mehrere neue Glieder der Gruppe dargestellt, welche als Material für weitere Synthesen dienen sollten.



Dass dieselbe beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine heisse, wässrige Lösung von Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) entsteht, ist schon von Maly und Andraesch¹⁾ wahrscheinlich gemacht, da sie aus der Flüssigkeit durch Zusatz von Dimethylalloxan wieder Amalinsäure gewannen. Aber isolirt wurde die Säure bisher nicht.

Am besten gelingt ihre Darstellung durch Reduction der Amalinsäure mit Natriumamalgam. Man rührt dieselbe mit wenig Wasser zu einem dicken Brei an und trägt unter kräftigem Schütteln nach und nach 2½ procentiges Amalgam ein. Die Masse färbt sich zunächst tief violett und erstarrt allmählich. Durch Zusatz von wenig Wasser muss sie in dickflüssigem Zustande erhalten werden, ebenso muss man Erwärmung durch zeitweises Kühlen verhindern. Wenn sie farblos geworden und sich auf erneuten Zusatz von Amalgam nicht mehr färbt, ist die Reduction beendet. Man löst nun die breiige Masse in verdünnter, heisser Salzsäure und filtrirt schnell. Beim Erkalten krystallisirt die Dimethyldialursäure in derben Prismen aus. Sie werden abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und sofort in einen Vacuumexsiccator gebracht. Man muss alle Operationen möglichst beschleunigen, da die Säure sehr empfindlich ist. In feuchtem Zustand färbt sie sich an der Luft in kürzester Zeit roth, wobei viel Amalinsäure entsteht; trocken ist sie haltbarer. Zur Analyse wurde sie im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse: Ber. für C₈H₈O₄N₂.

Procento: C 41.86, H 4.65.

Gef. » » 41.79, » 4.69.

Die Dimethyldialursäure ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol gar nicht löslich. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sie sich bei

¹⁾ Wiener Monatshefte III.

etwa 100° roth, und schmilzt gegen 170° unter Zersetzung. Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden von ihr in der Kälte reducirt. Die reine Säure giebt mit Barytwasser keine Färbung, wodurch sie von der Amalinsäure leicht unterschieden werden kann.

Das Kaliumsalz wurde dargestellt durch Lösen der Säure in verdünnter kalter Kalilauge und Füllen mit Alkohol. Es scheidet sich dann in voluminösen Flocken ab, die sich in feuchtem Zustande an der Luft bald tief blau färben. Man muss daher das Salz möglichst rasch absaugen, mit Alkohol und Aether waschen und in einem evacuirten Exsiccator trocknen. In trockenem Zustande ist es haltbarer. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_2O_4K$.

Procente: K 18.57.

Gef. » » 18.70.

Das Baryumsalz erhält man in mikroskopischen Krystallen, wenn man eine gesättigte Lösung von dimethyldialursäurem Kalium mit Chlorbaryum versetzt. Es ist in Wasser schwer löslich und enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die es bei 105° verliert.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_4O_8Ba + 2H_2O$.

Procente: H_2O 6.9.

Gef. » » 6.9.

Berechnet für das wasserfreie Salz: Ba 28.60, gefunden Ba 28.75 pCt.

Dichlordimethylbarbitursäure, $CO(N[CH_3].CO)_2CCl_2$.

Während A. Baeyer die Dibrombarbitursäure auf dem Umweg über die Violursäure oder Hydurilsäure gewann, lässt sich obige Verbindung leicht aus der Amalinsäure durch Chlorphosphor darstellen.

Amalinsäure wird mit dem doppelten Gewicht Phosphorpentachlorid gemischt und im Oelbade auf 180° erhitzt. Es tritt eine heftige Reaction ein, die Masse schäumt auf und schmilzt allmählich zusammen. Man erhält noch einige Zeit auf dieser Temperatur und lässt dann erkalten. Die erstarrte Schmelze wird in wenig heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten scheidet sich die Chlorverbindung in zierlichen Nadeln aus, die schwach gelb gefärbt sind und durch nochmalige Krystallisation rein weiss werden. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_2O_3Cl_2$.

Procente: C 32.00, H 2.66, Cl 31.55.

Gef. » » 32.38, » 2.70, » 31.44.

Die Dichlordimethylbarbitursäure schmilzt scharf bei 157° (uncorr.). Sie ist in heissem Alkohol leicht löslich. Beim langsamen Verdunsten scheidet sie sich in grossen, wohl ausgebildeten Prismen ab. In Wasser löst sie sich schwer; bei längerem Kochen der wässrigen Lösung wird Chlorwasserstoff abgespalten, in der Lösung kann dann Dimethyl-

alloxan nachgewiesen werden. Noch leichter erfolgt diese Abspaltung beim Kochen mit Alkalien oder Silberoxyd.

Dimethylbarbitursäure, $\text{CO}(\text{N}[\text{CH}_3] \cdot \text{CO})_2\text{CH}_2$.

Dieselbe ist bereits von Mulder¹⁾ aus Malonsäure und Dimethylharnstoff dargestellt worden. Leichter erhält man sie durch Reduction ihrer Dichlorverbindung. Letztere wird mit starker Jodwasserstoffsäure unter zeitweisen Zusatz von Jodphosphonium so lange erhitzt, bis eine farblose Lösung entstanden ist. Man destillirt dann den Jodwasserstoff ab und erhitzt den Rückstand bis ungefähr 160°. Beim Erkalten erstarrt er zu einer festen Masse, die in wenig heissem Wasser gelöst wird. Beim Abkühlen scheiden sich reichliche Mengen feiner, schwach gelb gefärbter Nadeln aus, die durch nochmalige Krystallisation blendend weiss werden und den von Mulder angegebenen Schmp. 123° zeigen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 46.15, H 5.12.

Gef. » » 45.94, » 5.22.

Zur näheren Charakterisirung der Säure wurde das Kaliumsalz dargestellt. Man erhält es, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Kalilauge versetzt, als eine lockere, aus Nadeln bestehende Masse. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und färbt sich beim Erhitzen auf 100° roth.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$.

Procente: K 20.10.

Gef. » » 20.24.

Dimethylviolursäure, $\text{CO}(\text{N}[\text{CH}_3] \cdot \text{CO})_2\text{C}:\text{N} \cdot \text{OH}$.

Moleculare Mengen von Dimethylalloxan und salzsaurem Hydroxylamin werden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst. Innerhalb 24 Stunden scheiden sich wohl ausgebildete, harte Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 124° haben. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Alkohol, der sie in der Kälte sehr wenig, in der Hitze ziemlich reichlich löst. Beim Abkühlen scheiden sich dann feine Nadeln aus, welche zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 38.91, H 3.78.

Gef. » » 38.80, » 3.89.

Durch heisse Salzsäure wird die Dimethylviolursäure in Hydroxylamin und Dimethylalloxan gespalten. Reducirende Substanzen, z. B. Jodwasserstoffsäure, verwandeln sie in Dimethyluramil. Sie hat stark

¹⁾ Diese Berichte 12, 466.

saure Eigenschaften; aus Carbonaten macht sie Kohlensäure frei und bildet intensiv gefärbte Salze.

Das Kaliumsalz erhält man am besten, wenn man die alkoholische Lösung der Säure vorsichtig mit reiner Kalilauge versetzt. Es scheidet sich dann als flockige Krystallmasse aus, die eine intensiv blau violette Färbung besitzt. In Wasser ist es leicht, in Alkohol garnicht löslich. Durch Zusatz von viel Kalilauge wird es aus der wässrigen Lösung zunächst gefällt, dann tritt Entfärbung und Zersetzung ein. Wenig Kalilauge führt zwar keine Fällung, aber auch allmähliche Zersetzung herbei. Beim Erwärmen tritt dieselbe sofort ein. Das Salz ist somit Kalilauge gegenüber sehr unbeständig.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_3O_4K$.

Procente: K 17.48.

Gef. » » 17.55.

Das Verhalten und die Färbung des Natronsalzes ist dem des Kalisalzes vollkommen analog.

Das Ammoniumsalz wurde durch Zusatz von Ammoniak zu der heissen gesättigten Lösung der Säure in Alkohol dargestellt. Beim Abkühlen schied es sich voluminös aus. In Wasser ist es sehr leicht löslich und krystallisirt daraus mit einem Molekül Wasser. Es besitzt eine tiefrothe Farbe, die beim Erhitzen in Hellroth übergeht.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}N_4O_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 8.18.

Gef. » » 8.32.

Ber. für das trockene Salz, $C_6H_{10}N_4O_4$.

Procente: N 27.72.

Gef. » » 27.86.

Durch Umsetzung zwischen Chlorbaryum und einer gesättigten Lösung von dimethylviolursäurem Kalium fällt das Barytsalz als schwerer rother Niederschlag aus. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches bei 105° entweicht.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_6O_8Ba + H_2O$.

Procente: H_2O 3.44.

Gef. » » 3.50.

Ber. für die wasserfreie Verbindung.

Procente: Ba 27.12.

Gef. » » 27.38.

Dimethylnitrobarbitursäure, $CO(N[CH_3].CO)_2CH.NO_2$

Dimethylviolursäure wird in kleinen Portionen in die doppelte Menge heisser starker Salzsäure eingetragen. Jedesmal erfolgt heftiges Aufschäumen von braunen Gasen. Zum Schlusse erwärmt man auf dem Wasserbade so lange, als sich noch Stickoxyde entwickeln. Die vorher dunkel gefärbte Flüssigkeit nimmt dann eine rein gelbe Farbe.

an. Beim Erkalten scheidet sich die Dimethylnitrobarbitursäure zum Theil aus, vollständig erhält man sie durch Zusatz von Wasser. Sie bildet dann einen dicken weissen Niederschlag. Zur Reinigung löst man sie in möglichst wenig kaltem Aceton. Beim Verdunsten des Filtrats bleibt sie als mikrokristallinische weisse Masse zurück, die bei 148° ohne Zersetzung schmilzt. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, leichter in Essigäther und Aceton. Durch Reduction geht sie in Dimethyluramil über.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_3O_5$.

Procente: N 20.89,
Gef. » » 21.24.

Die Dimethylnitrobarbitursäure lässt sich in Alkalien mit tief gelber Farbe, welche aber durch überschüssiges Alkali bald zerstört wird. Löst man sie in heisser Natriumcarbonatlösung, so krystallisirt in der Kälte das Natriumsalz in feinen gelben Prismen, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_3O_5Na + 4H_2O$.

Procente: H_2O 24.41,
Gef. » » 24.80.

Ber. für das trockene Salz.

Procente: Na 10.31,
Gef. » » 10.52.

Die Verbindung ist in warmem Wasser leicht löslich und wird zum Unterschied von den sehr beständigen Salzen der Nitrobarbitursäure durch verdünnte Mineralsäuren leicht zersetzt.

Dimethylthionursäure.

Das Ammoniaksalz, $CO(N[CH_3].CO)_2CH.NH.SO_3NH_4 + 2H_2O$, entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die Verbindung der Thionursäure. Eine concentrirte Ammoniaklösung wird mit Schwefeldioxyd gesättigt, mit überschüssigem festem Ammoniumcarbonat und mit Dimethylalloxan oder noch bequemer mit der durch Oxydation der Amalinsäure erhaltenen Lösung desselben versetzt und etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich innerhalb 24 Stunden zierliche glänzende Nadeln ab, die zu strahligen Büscheln vereinigt sind. Das Salz ist in warmem Wasser leicht löslich und bildet gerne übersättigte Lösungen; es enthält 2 Mol. Krystallwasser und verliert dasselbe völlig bei 105°, wobei es sich gleichzeitig roth färbt.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_4O_6S + 2H_2O$.

Procente: H_2O 11.8, C 23.68, H 5.26,
Gef. » » 11.9, » 23.53, » 5.40.

Ber. für wasserfreies Salz.

Procente: N 20.9,
Gef. » » 21.3.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt das Ammonsalz bei etwa 180° unter vollständiger Zersetzung. Silbernitrat wird von ihm unter Spiegelbildung reducirt.

Versetzt man seine Lösung mit Chlorbaryum, so scheidet sich nach einigem Schütteln das Barytsalz in seidenglänzenden Krystallen ab, die in kaltem Wasser fast garnicht, und in warmem sehr schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_3O_6SBa$.

Procente: Ba 35.4.

Gef. » » 35.2.

Die Dimethylthionursäure fungirt also im Barytsalz als zwei-basische Säure; die freie Dimethylthionursäure ist in Wasser sehr leicht löslich, reagirt stark sauer, bleibt beim Verdunsten über Schwefelsäure als amorphe Masse zurück und wird durch Kochen der Lösung bald in Schwefelsäure und Dimethyluranil gespalten.

Dimethyluramil, $CO(N[CH_3]CO)_2CH.NH_2$.

Man löst ein Theil dimethylthionursaures Ammon in 4—5 Theilen rauchender Salzsäure und lässt bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen. Dann verdünnt man mit soviel Wasser, als zur Lösung der ausgeschiedenen Ammonsalze nöthig ist und neutralisirt mit Ammoniumcarbonat. Dabei scheidet sich das Dimethyluramil in schneeweissen, seidenglänzenden Flocken aus, die abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet werden.

Analyse: Berechnet für $C_6H_9N_3O_3$.

Procente: C 42.10, H 5.26, N 24.51.

Gef. » » 42.00, » 5.42, » 24.34.

Das Dimethyluramil färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft binnen wenigen Minuten dunkelroth; man muss daher alle Operationen bei seiner Darstellung möglichst beschleunigen. Trocken ist es haltbarer. In Alkohol ist es garnicht, in kaltem Wasser schwer löslich. In Capillarrohr erhitzt, schmilzt es unter Zersetzung bei ungefähr 200° . Silbernitrat und Fehling'sche Lösung werden augenblicklich reducirt. Von Alkalien wird es unter Zersetzung gelöst, selbst von kohlensaurem Ammon. Ein Ueberschuss des letzteren ist also bei der Darstellung zu vermeiden.

Eigenthümlich ist sein Verhalten gegen Säuren. In der Kälte löst es sich in grosser Menge in ihnen auf, augenscheinlich unter Salzbildung. Versucht man aber die Salze aus der sauren Lösung mit Alkohol zu fällen, so erhält man nur einen Niederschlag der freien Basis.

Dagegen erhält man das Hydrochlorat beim Verdunsten der salzsauren Lösung in kleinen, harten Krystallen, welche schon beim

Trocknen im Vacuum etwas Salzsäure verlieren. Beständiger ist das Chloroplatinat. Dasselbe fällt aus der concentrirten salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in gelben Prismen.

Analyse: Ber. für $(C_3H_9O_3N_3)_2H_2PtCl_6$.
 Procente: Pt 25.8.
 Gef. » » 26.0.

Kocht man die salzsaure Lösung des Dimethyluramils einige Zeit, so enthält dieselbe viel Salmiak und beim Neutralisiren krystallisirt Amalinsäure. Letztere entsteht wahrscheinlich durch Oxydation aus intermediär gebildeter Dimethyldialursäure.

Dimethylpseudoharnsäure, $CO(N[CH_3].CO)_2CH.NH.CO.NH_2$.

Dieselbe entsteht ganz analog der von A. Baeyer entdeckten Pseudoharnsäure. Dimethyluramil wird mit einer concentrirten wässrigen Lösung von überschüssigem reinem Kaliumcyanat auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs rothe Flüssigkeit farblos geworden ist, und nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt. Die Dimethylpseudoharnsäure scheidet sich alsbald in kleinen, weissen Krystallen ab und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_4O_4$.
 Procente: C 39.25, H 4.67,
 Gef. » » 39.12, » 4.66.

Die Säure ist an der Luft beständig; beim Erhitzen auf 100° röthet sie sich und schmilzt im Capillarrohr bei etwa 210° unter vollständiger Zersetzung.

In heissem Wasser ist sie ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer und in Alkohol fast gar nicht löslich. Sie reducirt Silberlösung und wird durch Salpetersäure in Dimethylalloxan und Harnstoff gespalten. Sie ist eine starke einbasische Säure, welche Acetate zersetzt. Das Kaliumsalz, welches bei der Darstellung aus dem Dimethyluramil entsteht, ist in Wasser leicht löslich, scheidet sich deshalb erst aus der stark concentrirten Lösung krystallinisch ab und enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 105° entweicht.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_4O_4K + H_2O$.
 Procente: H_2O 6.6.
 Gef. » » 6.7.

Ber. für das wasserfreie Salz.
 Procente: K 15.47.
 Gef. » » 15.65.

Das Kupfersalz wird aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Kupferritriol als hellgrüner Niederschlag gefällt. Es enthält 2 Mol.

Krystallwasser, welche bei 105° entweichen, wobei die Farbe in Gelblichbraun umschlägt.

Analyse: Ber. für $(C_6H_9N_4O_4)_2Cu + 2H_2O$.
 Procente: H_2O 6.85.
 Gef. » » 6.97.
 Ber. für das wasserfreie Salz.
 Procente: Cu 12.8.
 Gef. » » 12.9.

564. Lüppo Cramer: Ueber einige Derivate des Caffeins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Wie E. Fischer gezeigt hat, lassen sich Aethoxy-, Hydroxy- und Amino-Caffein leicht aus dem Chlorderivat gewinnen. Auf demselben Wege habe ich auf Veranlassung von Prof. Fischer die Verbindungen des Alkaloïds mit Methylamin, Aethylamin, Hydrazin und einigen aromatischen Basen dargestellt.

Methylamino - Caffein.

5 g Chlorcaffeïn werden mit 12 ccm einer 33 proc. wässrigen Lösung von Methylamin und 40 ccm Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Erkalten fällt die Verbindung krystallinisch aus. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, farblosen Nadeln, welche zwischen 310 und 315° unter Bräunung schmelzen. Sie löst sich in Wasser und Alkohol in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte aber recht schwer; in Aether ist sie fast unlöslich. Dagegen wird sie von verdünnten Mineralsäuren leicht gelöst.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Blättchen. Mit Chlorwasser giebt sie ebenso wie die folgenden Producte die bekannte Reaction des Caffeïns.

Analyse: Ber. $C_9H_{13}N_5O_4$.
 Procente: N 31.39, C 48.43, H 5.83.
 Gef. » » 31.22, » 48.30, » 6.00.

Aethylamino - Caffein.

5 g Chlorcaffeïn werden mit 50 ccm einer 10 proc. alkoholischen Lösung von Aethylamin im geschlossenen Rohr 4 Stunden lang auf 140—150° erhitzt.

Im Uebrigen gilt das zuvor Gesagte. Die Substanz bildet auch feine Nadeln, welche bei 226—230° schmelzen und theilweise sublimiren.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}N_8O_2$.

Procente: N 29.53, C 50.63, H 6.37.
Gef. » » 29.60, » 50.53, » 6.48.

Hydrazino-Caffein, $C_8H_9N_4O_2 \cdot N_2H_3$.

20 g gepulvertes Chlorcaffein werden mit 200 ccm Wasser und soviel Hydrazinhydrat, als aus 40 g Sulfat durch Destillation mit Aetzkali entsteht, 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht, wobei das feste Product sich zusehends verändert. Dasselbe wird nach dem Erkalten filtrirt, gewaschen und nach dem Trocknen mit Chloroform ausgekocht, um unverändertes Chlorcaffein zu entfernen. Der Rückstand krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, farblosen Nadeln, welche sich gegen 240° völlig zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}N_6O_2$.

Procente: C 42.85, H 5.36, N 37.50.
Gef. » » 43.33, » 5.75, » 37.40.

Das Hydrazinocaffein ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser und Alkohol viel leichter löslich. Es reducirt in der Wärme die Fehling'sche Lösung. Sein Hydrochlorat ist in warmem Wasser leicht löslich und krystallisirt gut.

Benzalhydrazinocaffein, $C_8H_9N_4O_2 \cdot N_2H : CH \cdot C_6H_5$. Fügt man 1 Th. Benzaldehyd zu einer Lösung von 2 Th. Hydrazinocaffein in verdünnter Essigsäure, so geseht dieselbe bald zu einem Krystallbrei. Aus heissem Alkohol krystallisirt das Product in feinen Nadeln, welche gegen 270° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}N_6O_2$.

Procente: C 57.69, H 5.13, N 26.92.
Gef. » » 57.79, » 5.41, » 26.98.

Azoimidocaffein, $C_8H_9N_4O_2 \cdot N_3$.

Versetzt man die kalte wässrige Lösung des salzsauren Hydrazinocaffeins mit Natriumnitrit, so scheiden sich sofort rothe Flocken, welche filtrirt und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Die reine Substanz bildet farblose Nadeln, welche sich im feuchten Zustand leicht roth färben, in Wasser sehr schwer löslich sind und ohne zu schmelzen bei höherer Temperatur zersetzt werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_7O_2$.

Procente: C 40.85, H 3.83, N 41.70.
Gef. » » 40.63, » 4.17, » 41.66.

Anilinocaffein, $C_8H_9N_4O_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$.

1 Th. Chlorcaffein wird mit 2 Th. Anilin 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht und die erkaltete dunkle Flüssigkeit mit 5proc. Essigsäure behandelt. Dabei bleibt das Anilinocaffein als Krystall-

masse zurück. Die Ausbeute ist gleich der Menge der angewandten Chlorverbindung. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet das Anilinocaffeïn farblose Nadeln, welche sich gegen 260° färben und bei wenig höherer Temperatur unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_5O_7$.

Procente: C 58.94, H 5.26, N 24.56.

Gef. » » 59.01, » 5.39, » 24.18.

Die Verbindung ist in Wasser und kaltem Alkohol sehr schwer löslich.

Das Hydrochlorat scheidet sich aus der Lösung der Base in warmer, rauchender Salzsäure beim Erkalten in feinen Nadeln ab. Dasselbe wird von Wasser sofort unter Rücklassung von Anilinocaffeïn zerlegt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_5O_2 \cdot HCl$.

Procente: Cl 11.00.

Gef. » » 10.75.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen Nadeln.

Nitrosoanilinocaffeïn. Uebergiesst man 5 g gepulvertes Anilinocaffeïn mit 70 g Eisessig und leitet salpetrige Säure ein, so findet vorübergehend Lösung statt und nach kurzer Zeit fällt der Nitrosokörper krystallinisch aus. Derselbe wird aus warmem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 80° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_4O_2N(NO)C_6H_5$.

Procente: N 26.75, C 53.50, H 4.46.

Gef. » » 26.59, » 53.29, » 4.60.

Die Substanz zersetzt sich gegen 225° ; sie ist in Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol, Chloroform und Aether dagegen leicht löslich. Sie giebt die Liebermann'sche Reaction.

Benzoylanilinocaffeïn. Anilinocaffeïn wird mit der 10fachen Menge Benzoylchlorid bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung scheidet auf Zusatz von Aether das Benzoylderivat ab. Dasselbe wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 225° .

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{19}N_5O_3$.

Procente: C 64.52, H 4.88, N 17.99.

Gef. » » 64.20, » 5.07, » 18.16.

Spaltungen des Anilinocaffeïns. Die Wirkung der Alkalien und des Chlors ist im Wesentlichen dieselbe wie beim Caffein.

Wird Anilinocaffeïn mit der 50fachen Menge 5proc. alkoholischer Kalilauge 4 Stunden auf 120° erhitzt, so liefert es neben Kohlensäure eine Base, welche dem Caffeidin sehr ähnlich ist und als Anilinocaffeïdin aufgefasst werden kann. Dieselbe wurde als Sulfat, welches in heissem 90proc. Alkohol leicht löslich ist und daraus gut krystallisirt, isolirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}N_5O \cdot H_2SO_4$.

Procente: SO_2 22.41.

Gef. » » 22.51.

Bei 160° findet eine weitere Spaltung des Anilinocaffeïns durch das alkoholische Kali statt. Als Producte derselben wurden Anilin, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin nachgewiesen.

Löst man 2 Th. Anilinocaffeïn in 8 Th. Salzsäure (spec. G. 1.19), fügt dann 8 Th. Wasser zu und trägt in den auf 70° erwärmten Brei im Laufe von 15 Minuten 1 Th. Kaliumchlorat, so erfolgt zuerst Lösung. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Chloranil und die Lösung enthält dann reichliche Mengen von Dimethylalloxan.

p-Toluidinocaffeïn, $C_8H_9N_4O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Dasselbe wird durch 3stündiges Kochen von Chlorcaffeïn mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge *p*-Toluidin bereitet und aus dem erkalteten Gemisch durch Alkohol abgeschieden. Es ist der Anilinoverbindung sehr ähnlich und schmilzt unter Gelbfärbung bei $270-275^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N_5O_2$.

Procente: N 23.41, C 60.20, H 5.7.

Gef. » » 23.27, » 60.31, » 5.95.

o-Toluidinocaffeïn.

Dasselbe wird ebenso wie die vorige Verbindung dargestellt. Aber die Reinigung ist schwer. Am besten löst man die Schmelze in concentrirter Salzsäure, fällt das *o*-Toluidinocaffeïn durch Wasser und krystallisirt aus heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N_5O_2$.

Procente: N 23.41, C 60.20, H 5.7.

Gef. » » 23.70, » 59.92, » 6.24.

Die farblosen Nadeln schmelzen gegen 230° und färben sich dabei dunkel.

m-Xylidinocaffeïn, $C_8H_9N_4O_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

Wird ebenso dargestellt wie die *p*-Toluidinoverbindung und schmilzt bei $210-212^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}N_5O_2$.

Procente: C 61.34, H 6.07, N 22.37.

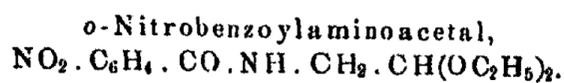
Gef. » » 61.26, » 6.02, » 22.56.

565. W. Löb: Ueber die Einwirkung von Aminoacetal auf *o*- und *p*-Nitrobenzoylchlorid.

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Nach den Versuchen von E. Fischer¹⁾ nimmt das Aminoacetal leicht ein Benzoyl auf, und das so entstehende Product liefert bei Behandlung mit Salzsäure den Aldehyd der Hippursäure. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer habe ich diese Reactionen auf die *o*- und *p*-Nitrobenzoylverbindungen übertragen.



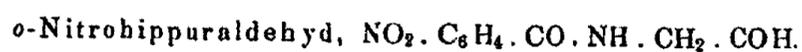
Die Darstellung geschieht genau nach der von E. Fischer für das Benzoylaminoacetal angegebenen Vorschrift. Man erhält so ein in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel, welches durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroin in langen, weissen, oft sternförmig gruppirten Nadeln gewonnen wird. Dieselben schmelzen bei 70—71°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$.

Procento: C 55.32, H 6.38, N 9.93.

Gef. » » 55.21, » 6.49, » 9.93.

Das *o*-Nitrobenzoylaminoacetal ist auch im Vacuum nicht unzerst destillirbar. Es ist in Wasser und Ligroin schwer löslich, leicht hingegen in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol.



Fein gepulvertes *o*-Nitrobenzoylaminoacetal wird in die sechsfache Menge stark gekühlter Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 eingetragen und die Lösung sechs Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Durch Zusatz von Wasser wird nun der Aldehyd, welcher eine sehr schwache Base ist, als flockiger Niederschlag ausgeschieden. Den Rest erhält man durch Ausschütteln des Filtrates mit Chloroform. Zur Reinigung löst man den gefällten Aldehyd in Chloroform, kocht mit Thierkohle und fällt unter starker Abkühlung durch Aether. Man erhält so ein amorphes, schwach gelb gefärbtes Product, welches bei 90° weich wird und ohne bestimmten Schmelzpunkt bei höherer Temperatur sich zersetzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$.

Procento: C 51.92, H 3.84, N 13.46.

Gef. » » 51.77, » 3.96, » 13.42.

Die Verbindung ist in Chloroform, Alkohol und heissem Wasser leicht, in Ligroin, Aether und kaltem Wasser schwer löslich. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung stark.

¹⁾ Diese Berichte 26, 465.

Die Verwandlung des Aldehyds in die entsprechende Hippursäure ist mir auffallender Weise nicht gelungen; ich habe aber die letztere auf anderem Wege dargestellt.

o-Nitrohippursäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Die bisher unbekannt Verbindung wird leicht gewonnen, wenn man das Glycocoll nach der Schotten-Baumann'schen Methode mit Nitrobenzoylchlorid behandelt. Am besten war das Resultat bei folgendem Verfahren. 3 Theile Glycocoll werden in wenig Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und dann allmählich 3.7 Theile *o*-Nitrobenzoylchlorid zugesetzt, wobei nach jedesmaligem Zusatz die Flüssigkeit wieder schwach alkalisch zu machen ist. Schliesslich wird die Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit dem gleichen Volumen Aether durchgeschüttelt. Hierdurch wird die Krystallisation der *o*-Nitrohippursäure veranlasst, während kleine Mengen von *o*-Nitrobenzoesäure in den Aether gehen. Die filtrirte *o*-Nitrohippursäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, schmalen Blättchen, welche bei 188° schmelzen. Sie ist in Alkohol und heissem Wasser leicht in kaltem Wasser und Aether schwer löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$.

Procente: C 48.21, H 3.57, N 12.5.

Gef. » » 48.13, » 3.54, » 12.2.

Die Salze der *o*-Nitrohippursäure mit Alkalien und Ammoniak sind in kaltem Wasser leicht löslich, dasselbe gilt von der Baryumverbindung, welche beim Verdunsten in feinen Nadeln zurückbleibt. Das Silbersalz ist in heissem Wasser leicht löslich und fällt beim Erkalten als krystallinischer Niederschlag aus; ebenfalls krystallinisch ist das fast unlösliche Bleisalz.

o-Aminobenzoylaminoacetal,

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$.

o-Nitrobenzoylaminoacetal wird in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst, dann Zinkstaub und unter Abkühlung Eisessig tropfenweise hinzugefügt. Die Reduction ist beendet, wenn auf neuen Zusatz von Eisessig keine Erwärmung mehr stattfindet. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die Base als schwach gelb gefärbtes Oel zurück, das schnell erstarrt. Zur Reindarstellung wird das Product in Ligroïn, dem einige Tropfen Aether zugesetzt sind, in der Wärme gelöst und die schwach gelbe Lösung mittels Thierkohle entfärbt. In der Kälte scheidet sich die Base in feinen, weissen, drusenförmig vereinten Nadelchen ab, welche bei $80-81^\circ$ schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroïn und Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O_5N_2$.

Procente: C 61.90, H 7.94, N 11.11.
Gef. » » 61.91, » 8.15, » 10.86.

Durch concentrirte Salzsäure werden aus der Verbindung nicht allein die beiden Aethyle der Acetalgruppe abgespalten, sondern auch die Elemente des Wassers losgelöst und es entsteht ein Product, welches man als das

Anhydrid des *o*-Aminohippuraldehyds

auffassen muss. Die geeignetste Darstellungsweise dieses Körpers ist folgende. Man löst das reine *o*-Aminobenzoylaminoacetal in der sechsfachen Menge gut gekühlter Salzsäure vom spec. Gew. 1.19, verdünnt die Lösung mit Wasser, bis die gelbe Farbe verschwunden ist und erhitzt dann langsam zum Kochen. Sehr bald scheidet die Flüssigkeit einen weissen, flockigen Niederschlag aus. Man filtrirt und hält die Mutterlauge noch etwa 10 Minuten im Sieden. Es entsteht ein neuer Niederschlag, dessen Menge noch etwas zunimmt, wenn man die erkaltete Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt. Die vereinigten Niederschläge werden mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Das amorphe Product ist fast weiss und besitzt die empirische Formel $C_9H_8N_2O$.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O$.

Procente: C 67.5, H 5.0, N 17.5.
Gef. » » 66.95, » 5.3, » 17.3.
» » » 67.02, » 5.1, » 17.4.

Es wäre demnach das Anhydrid des *o*-Aminohippuraldehydes; aber nach seinen physikalischen Eigenschaften ist es viel wahrscheinlicher, dass dasselbe als ein Polymeres jener einfachen Verbindung aufzufassen sei. Die Substanz ist unlöslich in Wasser; Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Amylalkohol, Glycerin, und Nitrobenzol, sowie in verdünnten Säuren und Alkalien; sie löst sich aber in starker Salzsäure und ferner in Anilin. Aus der salzsauren Lösung wird sie durch Wasser gefällt. Sie zersetzt sich erst über 300° , ohne vorher zu schmelzen.

Der Entstehung des Anhydrids geht jedenfalls die Bildung des *o*-Aminohippuraldehyds voraus, denn die Lösung des *o*-Aminobenzoylaminoacetals in starker Salzsäure besitzt anfänglich die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren, verliert dieselbe aber beim Stehen oder in der Wärme in dem Masse, wie die Anhydridbildung sich vollzieht.

p-Nitrobenzoylaminoacetal.

Dasselbe wird genau so wie die *o*-Nitroverbindung dargestellt und besitzt ähnliche Eigenschaften. Schmp. 82° .

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}O_5N_2$.

Procente: C 55.32, H 6.38, N 9.93.
Gef. » » 55.24, » 6.51, » 10.01.

p-Nitrohippuraldehyd.

Die Darstellung ist zunächst wieder die gleiche wie bei der *o*-Verbindung, nur für die Isolirung wurde ein abweichendes Verfahren eingeschlagen. Die mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnte salzsaure Lösung blieb 24 Stunden stehen, wobei ein kleiner Niederschlag entstand, und wurde ohne vorherige Filtration mit Chloroform ausgeschüttelt. Dabei geht der *p*-Nitrohippuraldehyd in Lösung; wird dieselbe stark concentrirt und unter guter Abkühlung mit Aether versetzt, so füllt er in amorphen, fast farblosen Flocken aus.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O_4$.

Procente: C 51.92, H 3.84, N 13.46.

Gef. » » 52.06, » 4.21, » 13.41.

Er wird ebenfalls schon unter 100° weich, ohne bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen und reducirt in der Wärme die Fehling'sche Lösung.

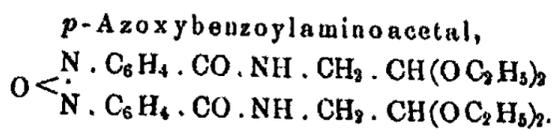
Die zugehörige

p-Nitrohippursäure

konnte ebenfalls aus dem Aldehyd nicht erhalten werden; sie entsteht aber unter denselben Bedingungen wie die *o*-Verbindung aus Glycocol und *p*-Nitrobenzoylchlorid. Sie bildet farblose Prismen, welche bei 129° schmelzen. Die Analyse des Silbersalzes, welches aus heissem Wasser in weissen Nadeln krystallisirt, ergab 32.64 pCt. Ag statt der verlangten 32.63 pCt. Ag.

Dieselbe Säure ist bereits von Jaffé¹⁾ im Harn von Hunden nach Genuss von *p*-Nitrotoluol gefunden worden; seine Beobachtungen stimmen mit den meinigen überein bis auf seine Angabe über die Farbe. Nach Jaffé soll die Säure orangeroth gefärbte Prismen bilden, während mein Präparat so gut wie farblos war.

Bei der Reduction des *p*-Nitrobenzoylaminoacetals mit Zink und Essigsäure wurde auffallender Weise als Hauptproduct nicht die Aminoverbindung, sondern entweder das Azoxy- oder das Azoderivat gewonnen.



Reducirt man das *p*-Nitrobenzoylaminoacetal in genau derselben Weise wie die entsprechende *o*-Verbindung, so resultirt in fast quantitativer Ausbeute der Azoxykörper, welcher aus der filtrirten Lösung durch Wasser gefällt wird. Aus verdünntem Alkohol lässt er sich in schönen, hellroth gefärbten Blättern gewinnen, die bei 182° schmelzen.

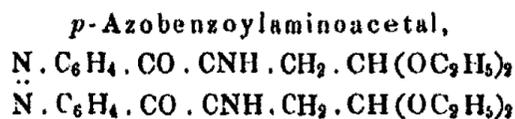
¹⁾ Diese Berichte 7, 1623.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{36}N_4O_7$.

Procente: C 60.40, H 6.9, N 10.8.

Gef. » » 60.16, » 6.9, » 10.8.

Durch stärkere Reduktionsmittel geht der Azoxykörper in das



über, zu dem auch directe Reduction des *p*-Nitrobenzoylaminoacetals führt. Zu dem Zwecke wurde der Nitrokörper in der 5fachen Menge Alkohol gelöst, Zinkstaub und Eisessig zugesetzt und das Gemisch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich erst gelb, dann roth und scheidet nach starker Concentration lange, schmale, carminrothe Blätter ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 202.5° zeigten.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{36}N_4O_6$.

Procente: C 62.4, H 7.2, N 11.2,

Gef. » » 62.22, » 7.47, » 11.41.

Die Verbindung ist in Alkalien, Wasser und Aether nicht löslich, leicht hingegen in Alkohol.

566. Hans Heller: Ueber einige Derivate des Aminoaldehyds.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Nach den Beobachtungen von E. Fischer lässt sich das Aminoacetal mit den Aldehyden und Säurechloriden verbinden, und einige der so entstehenden Producte liefern bei der Spaltung durch Salzsäure die entsprechenden Derivate des Aminoaldehyds. Ich habe diese Reactionen auf den Anisaldehyd, Salicylaldehyd und die beiden zugehörigen Säuren angewendet.



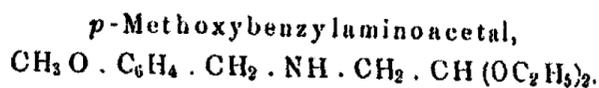
Anisaldehyd wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Aminoacetal versetzt. Das Gemisch trübt sich bald durch Abscheidung von Wasser. Wenn nach $\frac{1}{2}$ Stunde der Geruch des Aldehyds ganz verschwunden ist, wird das Oel mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum destillirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{21}NO_3$.

Procente: C 66.93, H 8.4, N 5.58.

Gef. » » 66.64, » 8.5, » 5.62.

Das farblose, bläulich fluorescirende Oel siedet bei 190° (corr.) unter 12 mm Druck und ist in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin leicht löslich. Von verdünnten Mineralsäuren wird es rasch in Anisaldehyd und Aminocetal gespalten. Das Oxalat ist beständiger und schmilzt bei 138°.



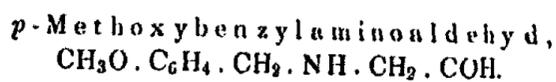
Wird aus der vorigen Verbindung ebenso dargestellt wie das Benzylaminoacetal¹⁾ aus dem Benzylaminoacetal durch Reduction mit Natrium in Alkohol. Das farblose, schwach riechende, fluorescirende Oel siedet bei 187° (corr.) unter 12 mm Druck.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_3$.

Procente: C 66.40, H 9.1, N 5.53.

Gef. » » 66.39, » 9.1, » 5.41.

Das Oxalat krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 174°.



1 Th. der vorigen Verbindung wird vorsichtig in 6 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1.19) gelöst, $\frac{3}{4}$ Stunden auf 50° erwärmt und dann die Lösung im Vacuum bei 40° verdampft. Der dunkelbraune Syrup scheidet bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure und Natronkalk das Hydrochlorat des Aldehyds in Krystallen ab, welche durch Waschen mit Aceton von der Mutterlauge befreit werden. Da sie schwer umzukrystallisiren sind, so wurden sie nach dem Trocknen im Exsiccator direct analysirt. Die Zahlen passen am besten auf einen Gehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$.

Procente: C 55.70, H 6.46, N 6.46, Cl 16.46.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 53.46, H 6.69, N 6.24, Cl 15.82.

Gef. » » 53.72, 53.10, 53.27, » 6.72, 6.72, 7.15, » 6.33, » 16.18.

Die Ausbeute betrug 40 pCt. des Acetals. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und reducirt stark die Fehling'sche Lösung. Durch Natronlauge oder Natriumacetat wird aus dem Salz der freie Aldehyd als amorphe, in Wasser wenig lösliche Substanz erhalten. Derselbe verliert beim Aufbewahren sein ursprüngliches Reductionsvermögen völlig. Durch Silberoxyd wird der Aldehyd in Anissäure und Glycocoll verwandelt.

Phenylhydrazon, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Das Hydrochlorat desselben fällt sofort als schwach gelbes

¹⁾E. Fischer, diese Berichte 26, 467.

krystallinisches Pulver, wenn man die etwa 10procentige wässrige Lösung des salzsauren Methoxybenzylaminoaldehyds mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Das Salz krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden farblosen Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_3OCl$.

Procente: C 62.84, H 6.54, Cl 11.62.

Gef. » » 62.67, » 6.78, » 11.57.

Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und färbt sich gegen 150° braun. Mit Natronlauge liefert es das freie Hydrazon als gelbes Oel.

Anisylaminoacetal, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

In eine gut gekühlte Lösung von 30 g Aminoacetal in 200 ccm Aether wird eine Lösung von 20 g Anisylehlorid in 100 ccm Aether in nicht zu grossen Portionen eingetragen. Dabei scheiden sich erhebliche Mengen von salzsaurem Aminoacetal in glänzenden, weissen Blättchen ab. Bei ungenügender Kühlung fällt das salzsaure Aminoacetal als Oel aus. Die filtrirte Lösung wird zur Entfernung von etwa unverändertem Anisylehlorid und überschüssigem Aminoacetal zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Lässt man den Aether verdunsten, so hinterbleibt das Anisylaminoacetal als schwach gelb gefärbte, prismatische Nadeln; dieselben werden auf Thontellern von dem beigemengten Oel befreit. Die Ausbeute beträgt 25 g oder 80 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{21}NO_4$.

Procente: C 62.92, H 7.87, N 5.24.

Gef. » » 62.60, » 8.21, » 5.26.

Das Anisylaminoacetal schmilzt zwischen 60 und 61° . In Wasser ist es fast unlöslich. In Alkohol und Aether löst es sich äusserst leicht, ein wenig schwerer in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigäther; in warmem Ligroin ist es ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in kaltem.

p-Methoxyhippuraldehyd, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COH$.

Anisylaminoacetal wird in der sechsfachen Menge gut gekühlter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) gelöst und die Flüssigkeit nach 3stündigem Stehen bei Zimmertemperatur im Vacuum bei 40° concentrirt und stark abgekühlt. Dabei scheidet sich das Hydrochlorat des Methoxyhippuraldehyds in farblosen würfelförmigen Krystallen ab. Die Ausbeute ist sehr gut. Zur Analyse wurde dasselbe in Eisessig gelöst, mit Aether wieder abgeschieden und über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NO_3Cl$.

Procente: C 52.28, H 5.23, N 6.10, Cl 15.46.

Gef. » » 52.22, » 5.40, » 6.04, » 15.29.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung gegen 128° und ist in Wasser, Alkohol, Eisessig leicht löslich. Natriumcarbonat fällt den freien Aldehyd in amorphen Flocken, welche die Fehling'sche Lösung stark reduciren.

Phenylhydrazon, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Zu der kalten wässrigen Lösung des salzsauren Aldehyds fügt man die doppelte Menge Natriumacetat und dann essigsaures Phenylhydrazin. Es scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes Oel aus, welches beim Reiben mit dem Glasstab sehr bald krystallinisch erstarrt. Das Product wird mit Wasser ausgewaschen und aus 30procentigem Alkohol oder auch aus Chloroform oder Benzol umkrystallisirt. Es bildet alsdann kleine, feine, farblose Nadeln, welche sich indessen sehr schnell röthlich färben. Das Phenylhydrazon ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Aceton, etwas schwerer in Chloroform, Benzol und Aether, sehr schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen färbt es sich braun, um bei 126° zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: N 14.84.

Gef. » » 14.94.

Oxim, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$. Dasselbe fällt aus der concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Aldehyd und salzsaurem Hydroxylamin bald in feinen weissen Nadeln aus. Es löst sich leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aceton, schwerer in kaltem Wasser, Benzol, und noch schwerer in Aether. Es schmilzt unter Zersetzung gegen 163° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 57.69, H 5.77, N 13.46.

Gef. » » 57.83, » 5.83, » 13.32.

m-Brom-*p*-methoxyhippursäure.

Dieselbe entsteht aus dem Methoxyhippuraldehyd durch Brom. Der salzsaure Aldehyd wird in Wasser gelöst, mit der doppelten Menge Brom versetzt und das Gemenge öfters geschüttelt. An Stelle des Broms tritt bald ein anderes Oel, wahrscheinlich ein Säurebromid, welches nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden auf Thon getrocknet, um das anhaftende Brom zu entfernen und wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ausbeute sehr gut.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$.

Procente: C 41.67, H 3.47, Br 27.77.

Gef. » » 41.87, » 3.67, » 27.57.

Die Säure bildet feine, weisse Nadeln, welche bei $161 - 162^{\circ}$ schmelzen und in heissem Wasser, Alkohol, Aceton ziemlich leicht, in Aether, Benzol und kaltem Wasser aber schwer löslich sind.

Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, sternförmig verwachsenen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9BrNO_4Ag$.

Procents: Ag 27.33.

Gef. » » 27.28.

Kupfersulfatlösung erzeugt in der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes einen amorphen, blaugrünen, in heissem Wasser schwer löslichen Niederschlag. Eisenchloridlösung giebt einen hellgelben, flockigen Niederschlag. Das Baryumsalz der Säure scheidet sich aus der heissen Lösung auf Zusatz von Baryumchlorid in schönen, grossen, weissen Nadeln ab, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Bleinitrat giebt kleine, feine, weisse, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Durch 5stündiges Erhitzen mit der 10fachen Menge rauchender Salzsäure auf 120° wird die Verbindung glatt gespalten. Dabei entsteht die bekannte Metabromanisäure.

o-Oxybenzalaminoacetal, $HO.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

Dasselbe wird ebenso wie die Methoxyverbindung aus Salicylaldehyd und Aminoacetal dargestellt. Das goldgelbe, schwach riechende Oel siedet unter 15 mm Druck bei 188° (corr.) und krystallisirt bei guter Kühlung in prächtigen gelben Tafeln von 1—2 cm Durchmesser, welche bei 32° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}NO_3$.

Procents: C 65.82, H 8.02, N 5.9.

Gef. » » 66.08, » 8.30, » 6.2.

Das Oxalat bildet beständige feine Nadeln. Von Mineralsäuren wird die Verbindung rasch in die Componenten gespalten. In Alkalien löst sie sich. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam entsteht Salicylalkohol.

o-Oxybenzoylaminoacetal, $HO.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

Gleiche Theile Salicylsäuremethylester und Aminoacetal werden 5 Stunden im Oelbad auf 120° erhitzt. Das gelbgefärbte, grünlich fluorescirende Oel wird zur Entfernung des unveränderten Aminoacetals mit Wasser gewaschen und sodann in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten wird das hinterbleibende Oel im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe enthält stets noch geringe Mengen unveränderten Salicylsäureesters, welche die Krystallisation verhindern. Um diese Beimengung zu entfernen, wird es in einer Kältemischung mit nicht zu grossen Mengen Ligroin tüchtig verrieben. Nachdem man das Ligroin einigemal erneuert hat, verwandelt sich das Oel in eine gelbgefärbte Krystallmasse, welche man, nachdem sie auf Thontellern von den öligen Beimengungen vollständig befreit worden

ist, aus siedendem Ligroin umkrystallisirt. Die Substanz bildet kleine, schwach gelb gefärbte, rhombische Blättchen, welche bei 54° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}NO_4$.

Procente: C 61.65, H 7.51, N 5.54.

Gef. » » 61.38, » 7.59, » 5.82.

Die Ausbeute betrug 40 pCt. der Theorie.

o-Oxyhipparaldehyd, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COH$.

Die vorige Verbindung wird in der 6fachen Menge stark gekühlter Salzsäure (1.19) gelöst. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde beginnt die Krystallisation des salzsauren Aldehyds. Derselbe wird nach 2 Stunden auf Glaswolle filtrirt, mit Salzsäure gewaschen und auf Thon getrocknet. Zur völligen Reinigung löst man in Wasser und füllt aus dem abgekühlten Filtrat durch Einleiten von Salzsäuregas.

Das Salz bildet schöne, weisse Tafeln, schmilzt gegen 150° unter Zersetzung, ist in Wasser und Alkohol leicht, in starker Salzsäure sehr schwer löslich und hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $C_9H_9NO_3 \cdot HCl$.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_3 \cdot HCl$.

Procente: C 50.11, H 4.64, Cl 16.47.

Gef. » » 50.00, » 4.77, » 16.29.

Der freie Aldehyd, welcher aus der mit Soda neutralisirten, concentrirten, wässrigen Lösung des Hydrochlorats ausgeäthert werden kann, ist ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup und reducirt sehr stark.

Das Phenylhydrazon bildet schwach gelbe Nadeln, welche bei 134° unter Zersetzung schmelzen. Das Oxim krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 142° .

567. Walter Alexander: Ueber die Phtalylverbindungen des Aminoacetals.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Phtalyl-diaminoacetal, $C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH[OC_2H_5])_2$.

1 Mol. Phtalylchlorid (1 Gew.-Theil) wurde zu 4 Mol. Aminoacetal (2.13 Gew.-Theilen) — beides in der zehnfachen Menge gewöhnlichen Aethers gelöst — langsam unter Eiskühlung und Umschütteln zugegossen. Am Ende dieser Operation schieden sich weisse Krystalle von salzsaurem Aminoacetal aus. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser gewaschen, um Aminoacetal zu entfernen, dann durch

Abdampfen stark concentrirt und mit viel Petroleumäther versetzt. Dabei fällt das Phtalyldiaminoacetal in farblosen Nadeln aus.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_6$.

Procente: C 60.6, H 8.1, N 7.1.

Gef. » » 60.3, » 7.9, » 7.3.

Die Substanz schmilzt bei 90° und zersetzt sich wenig über 100° . Sie ist in kaltem Wasser etwas leichter löslich, als in heissem. In Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich.

Der entsprechende Aldehyd, auf die mehrfach beschriebene Art dargestellt, bleibt als Hydrochlorat beim Verdampfen der salzsauren Lösung in Form eines grünen Syrups, welcher Fehling'sche Lösung stark reducirt. Das Chloroplatinat, welches aus der alkoholischen Lösung durch Aether als gelbes Pulver gefällt wird, wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}N_2O_4PtCl_6$.

Procente: Pt 29.3.

Gef. » » 29.5.

o-Benzoylaminoacetalcarbonsäure,
 $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

Dieselbe entsteht aus der vorigen Verbindung durch Alkali. Phtalyldiaminoacetal wird in starker alkoholischer Kalilauge gelöst, eine Stunde lang auf 60° erwärmt, dann die Lösung mit Wasser verdünnt, angesäuert und ausgeäthert. Aus der concentrirten ätherischen Lösung fallen durch Petroläther weisse, sternförmig gruppirte Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO_5 + H_2O$.

Procente: C 56.2, H 7.0, N 4.7.

Gef. » » 55.8, » 7.3, » 4.6.

Die Substanz schmilzt nicht constant gegen 100° unter Zersetzung; schon im Exsiccator verliert sie Wasser, wobei die Krystalle zusammenbacken; auf Zusatz von wenig Wasser wird die Masse wieder ganz krystallinisch. Diese Beobachtungen sprechen für einen Gehalt an Krystallwasser, dessen genaue Bestimmung durch Gewichtsverlust allerdings bei der Zersetzlichkeit des Körpers nicht gelang.

In Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Alkalien leicht löslich.

Terephtalyldiaminoacetal, $C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2)_2$.

Wird ebenso gewonnen, wie das isomere Derivat der Phtalsäure. Wegen der geringen Löslichkeit scheidet es sich grösstentheils mit dem salzsauren Aminoacetal aus dem Aether ab und bleibt beim Waschen des Niederschlags mit Wasser als farblose Krystallmasse zurück. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in flachen Nadeln oder Blättchen. Ausbeute gut.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_6$.

Procente: C 60.6, H 8.1, N 7.1.

Gef. » » 60.5, 60.5, » 8.1, 8.0, » 6.9.

Schmelzpunkt 165°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, noch schwerer in Wasser und Ligroin.

Terephtalyldiaminoaldehyd, $C_6H_4 \cdot (CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COH)_2$.

Man löst das Acetal in der 6fachen Menge rauchender Salzsäure verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser, erhitzt bis fast zum Sieden, entfärbt mit Thierkohle und übersättigt das erkaltete Filtrat mit festem Natriumcarbonat. Dabei fällt der Aldehyd als lockeres weisses Pulver. Derselbe löst sich in starker Salzsäure und in Alkalien und reducirt sehr stark. In allen anderen Lösungsmitteln ist er fast unlöslich, beim Erhitzen färbt er sich bald gelb und zersetzt sich schliesslich völlig. Da die Analysen keine guten Zahlen gaben, so wurde die Zusammensetzung durch das Phenylhydrazon, $C_6H_4 \cdot (CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5)_2$, festgestellt. Dasselbe fällt in gelben Flocken aus, wenn man die verdünnte salzsaure Lösung des Aldehyds mit überschüssigem Natriumacetat und essigsauerm Phenylhydrazin versetzt.

Aus heissem Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt es in schwach gelben Blättchen, welche nicht constant gegen 195° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser, Aether, Benzol fast unlöslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}N_6O_2$.

Procente: C 67.3, H 5.6, N 19.6.

Gef. » » 66.5, 66.4, » 6.0, 5.8, » 19.2, 19.2, 19.0.

Terephtalyldiaminoessigsäure, $C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH)_2$.

Zu der verdünnten salzsauren Lösung des Terephtalyldiaminoaldehyds wurde Brom im Ueberschuss zugefügt. Nach zweitägigem Stehen fanden sich am Boden des Gefässes schöne, fast zwei Centimeter lange farblose Nadeln. Ihre Menge vermehrte sich, als der Ueberschuss des Broms durch schweflige Säure entfernt war. Sie wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug etwa 70 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_6$.

Procente: C 51.4, H 4.3, N 10.0.

Gef. » » 51.1, » 4.5, » 9.8.

Die Säure schmilzt gegen 240° unter Gasentwicklung, ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser sehr schwer und in Aether fast unlöslich. Von Alkalien und Ammoniak wird sie leicht aufgenommen. Das Silbersalz fällt aus der neutralen Lösung in Ammoniak durch Silbernitrat als weisser käsiger Niederschlag und lässt sich aus viel heissem Wasser umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_6 Ag_2$.

Procente: Ag 43.7.

Gef. » » 43.3.

Das charakteristische, in Wasser unlösliche und krystallinische Kupfersalz ist im feuchten Zustand blau und wird beim Trocknen grün.

Weit bequemer und schneller als oben beschrieben, wird die Terephalyldiaminoessigsäure aus Glycocol und Terephalylchlorid nach der Methode von Schotten-Baumann gewonnen. Zu diesem Behufe werden 3 g Glycocol in 35 g 5procentiger Natronlauge gelöst, dazu allmählich in mehreren Portionen 2 g Terephalylchlorid zugesetzt und umgeschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dieselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit einem Ueberschuss von Kupfersulfat versetzt. Sofort fällt das Kupfersalz aus, aus welchem die Säure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird.

Isophalyldiaminoacetal, $C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2CH[OC_2H_5])_2$.

Die Darstellung ist dieselbe wie bei der Phtalylverbindung, und die Ausbeute ist recht gut.

Der Körper schmilzt gegen 75° , ist in Wasser und Ligroin sehr wenig, in Aether etwas leichter und in Alkohol sehr leicht löslich.

Ber. Procente: C 60.6, H 8.1, N 7.1.

Gef. » » 60.5, » 8.1, » 7.0.

Der entsprechende Aldehyd wird ebenso gewonnen und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie die Terephalylverbindung.

Isophalyldiaminoessigsäure, $C_6H_4(CONH \cdot CH_2 \cdot COOH)_2$.

Da die Oxydation des Aldehyds mit Bromwasser kein gutes Resultat gab, so wurde die Säure aus Glycocol und Isophalylchlorid in der oben beschriebenen Weise dargestellt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, kleinen Würfeln, welche gegen 210° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 51.4, H 4.3, N 10.0.

Gef. » » 51.8, » 4.1, » 9.8.

In heissem Alkohol ziemlich leicht, in Aether, Benzol äusserst schwer löslich. Kupfer- und Silbersalz den Verbindungen der Terephalyldiaminoessigsäure sehr ähnlich.

568. Hermann Müller: Ueber *p*-Hydrazinodiphenyl.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

In der Hoffnung, ein neues Mittel zur Isolirung der verschiedenen Zucker zu finden, habe ich auf Veranlassung von Prof. Emil Fischer aus dem *p*-Amidodiphenyl das entsprechende Hydrazin dargestellt und seine Verbindungen mit den Aldehyden und Ketonen untersucht.

10 g salzsäures *p*-Amidodiphenyl werden in 80 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) suspendirt und in das auf 0° abgekühlte Gemisch allmählich die berechnete Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung zugegeben. Die hierbei entstehende klare hellgelbe Lösung wird langsam in eine gekühlte Mischung von 40 g käuflichem Zinnchlorür und 40 g rauchender Salzsäure eingegossen. Das alsbald krystallinisch ausfallende Hydrochlorat des Hydrazins wird nach 1 Stunde filtrirt, mit Alkali zersetzt und die Base ausgeäthert. Sie bleibt beim Verdampfen als hellgelbe Krystallmasse. Ausbeute etwa 70 pCt. der Theorie. Dieselbe wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bildet farblose glänzende Blättchen, welche bei 135—136° (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$.

Procente: C 78.26, H 6.52, N 15.22.

Gef. » » 77.98, » 6.58, » 14.93.

Die Base löst sich sehr schwer in heissem Wasser und Ligroin, ziemlich leicht in Aether, Chloroform und heissem Alkohol. Von kalter, sehr verdünnter Essigsäure wird sie ebenfalls wenig gelöst.

Sie oxydirt sich besonders im feuchten oder unreinen Zustande an der Luft schnell und wird deshalb am Besten bei Luftabschluss aufbewahrt.

Die Verbindung kann auch mit Hilfe von Natriumsulfit aus dem Diazokörper dargestellt werden.

Das Hydrochlorat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$, ist in kaltem Wasser schwer löslich, noch schwerer in starker Salzsäure; es bildet farblose glänzende Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 65.31, H 5.39, N 12.7, Cl 16.1.

Gef. » » 65.12, » 5.84, » 12.93, » 16.05.

Das Sulfat hat ähnliche Eigenschaften. Das Nitrat ist in Wasser leichter löslich und krystallisirt ebenfalls daraus in glänzenden Blättchen.

Acetylhydrazinodiphenyl entsteht durch Lösen der Base in Essigsäureanhydrid sofort und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, welche bei 203° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{19} \cdot N_2H_2 \cdot C_2H_3O$.

Procente: C 74.34, H 6.19, N 12.39.

Gef. » » 74.11, » 6.42, » 12.24.

Es ist in Wasser, Aether, Ligroin fast unlöslich, auch in kaltem Alkohol schwer löslich.

Der Sulfoharnstoff, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N_2H_2 \cdot C_{12}H_9$, entsteht aus Phenylsenföl und dem Hydrazin in alkoholischer Lösung und scheidet sich in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 182° ab. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tiefblauer Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}N_3S$.

Procente: C 71.47, H 5.33, N 13.17, S 10.03.

Gef. » » 71.74, » 5.5, » 12.99, » 9.96.

Acetonhydrazonodiphenyl, $C_{12}H_9 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$, entsteht sehr leicht aus den Componenten direct oder in essigsaurer Lösung und krystallisirt aus heissem verdünnten Alkohol beim Erkalten. Schmelzpunkt 86—87°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9N_2$.

Procente: C 80.36, H 7.14, N 12.5.
Gef. » » 80.03, » 7.49, » 12.1.

Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Aceton, und oxydirt sich an der Luft ziemlich rasch.

Beim Erhitzen mit Chlorzink auf 180° giebt es ein Indolderivat.

Acetophenonhydrazonodiphenyl, $C_{12}H_9 \cdot NH \cdot N : C \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{matrix}$.

Beim Zusammenschmelzen der Base mit etwas mehr als der molecularen Menge Acetophenon auf dem Wasserbade entsteht ein Oel, welches in der Kälte erstarrt.

Das Product krystallisirt aus heissem Ligroin oder Alkohol in schönen farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 148°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2$.

Procente: C 83.9, H 6.3, N 9.79.
Gef. » » 84.1, » 6.5, » 9.7.

Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol, schwer in Ligroin.

Benzylidenhydrazinodiphenyl, $C_{12}H_9 \cdot N_2H : CH \cdot C_6H_5$, entsteht sehr leicht aus Benzaldehyd und der Base, bildet schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 153°, ist in heissem Alkohol und Aether leicht, in kaltem Alkohol und namentlich in Ligroin schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}N_2$.

Procente: C 83.8, H 5.9, N 10.3.
Gef. » » 83.9, » 6.1, » 10.2.

Derivate der Zucker.

Untersucht wurden die Hydrazone der Arabinose, Glucose und Galactose. Sie sind zwar alle drei in kaltem Wasser schwer löslich, aber doch wegen ihrer geringen Neigung zum Krystallisiren für die Erkennung oder Isolirung der Zucker nicht brauchbar.

Arabinosehydrazonodiphenyl, $C_{12}H_9 \cdot NH \cdot N : C_5H_{10}O_4$.

Löst man das Hydrazin in heisser verdünnter Essigsäure und fügt nach dem Erkalten die gleiche Menge Arabinose in wenig Wasser gelöst hinzu, so erfolgt je nach der Concentration der Flüssigkeit sofort oder nach einigem Stehen die Abscheidung des Hydrazons in Form einer gelben gelatinösen Masse. Dasselbe wird so weit wie möglich abgesaugt, mit Wasser und dann mit kaltem Alkohol aus

gewaschen und schliesslich aus heissem verdünnten Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_4$.
 Procente: C 64.6, H 6.3, N 8.9.
 Gef. » » 64.3, » 6.6, » 8.6.

Das Hydrazon bildet farblose, äusserst feine, zu Warzen vereinigte Krystalle, welche beim schnellen Erhitzen zwischen 138 und 140° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser und Aether ist es sehr schwer, auch in heissem Wasser noch ziemlich schwer löslich. Im unreinen Zustande fällt es sowohl aus Wasser, wie aus Alkohol gallertartig.

Das Derivat der Xylose hat ganz ähnliche Eigenschaften.

Glucosehydrazonodiphenyl, $C_{19}H_{19}.NH.N:C_6H_5O_3$, wird ebenso wie die vorige Verbindung gewonnen, fällt in schwach gelben, sehr feinen Krystallen aus und wird aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O_5$.
 Procente: C 62.4, H 6.4, N 8.1.
 Gef. » » 62.2, » 6.5, » 7.9.

Die Substanz schmilzt bei 143—144° unter Gasentwicklung, ist in kaltem Wasser, Aether und Ligroïn sehr schwer, in heissem Wasser und heissem Alkohol aber ziemlich leicht löslich. Mit überschüssigem Hydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad erhitzt, giebt sie das Osazon.

Galactosehydrazonodiphenyl entsteht unter den gleichen Bedingungen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O_6$.
 Procente: C 62.4, H 6.4, N 8.1.
 Gef. » » 62.0, » 6.2, » 8.3.

Dasselbe bildet farblose, meist sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 157—158° unter Zersetzung schmelzen. Es ist selbst in heissem Wasser recht schwer löslich.

569. Friedrich Kopisch: Ueber einige Oxyderivate
der Phenylbuttersäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Um die Synthese des ersten wahren aromatischen Zuckers, der Phenyltetrose, auszuführen, haben Emil Fischer und A. Y. Stewart¹⁾ aus dem Dibromid des Zimmtaldehydcyanhydrins, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH \cdot Br \cdot CHOH \cdot CN$, zuerst die Phenylbromdioxybuttersäure, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHBr \cdot CHOH \cdot COOH$, und dann die Phenyltrioxybuttersäure dargestellt. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer habe ich diese beiden Säuren näher studirt, um wo möglich sie oder ihre Derivate in optisch active Verbindungen umzuwandeln. Das ist zwar nicht gelungen, aber die folgenden Beobachtungen bilden doch einen kleinen Beitrag zur Kenntniss der an Formen so reichen Gruppe.

Phenyltrioxybuttersäure.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$, wurde aus dem Lacton durch kurzes Kochen mit starkem Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats bis zur beginnenden Krystallisation bereitet. Beim Erkalten schied sich das Salz in feinen Nadeln ab, welche für die Analyse über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}O_{10}Ba$.

Procente: Ba 24.51.

Gef. » » 24.34.

Strychninsalz. 1 g Lacton wurde mit 2.5 g Strychnin in 70 procentigem Alkohol durch Kochen am Rückflusskühler gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und das unveränderte Strychnin abfiltrirt. Das Filtrat wurde nun bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, und während des Erkaltes schied sich das Strychninsalz in mikroskopischen Prismen oder Blättchen ab. Für die Analyse war dasselbe zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die Zahlen stimmen am besten auf die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_{10}H_{12}O_3 + H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_{31}H_{34}N_2O_7 + H_2O$.

Procente: C 65.96, H 6.38, N 4.97.

Gef. » » 65.82, 66.13, » 6.36, 6.60, » 4.91.

Die Bestimmung des Krystallwassers ist leider nicht gelungen, denn bei 95° verliert das Salz nicht an Gewicht und schon bei 105° färbt es sich gelb.

Das aus dem Salz wiedergewonnene Phenyltrioxybuttersäurelacton besass den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials und zeigte in 2 pro-

¹⁾ Diese Berichte 25, 2555.

centiger wässriger Lösung im 1 Decimeter-Rohr keine wahrnehmbare Drehung.

Nitrophenyltrioxybuttersäurelacton, $C_{10}H_9O_4 \cdot NO_2$.

1 Theil Phenyltrioxybuttersäurelacton wird fein gepulvert und in 4 Theilen stark gekühlte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 in kleinen Portionen langsam eingetragen. Beim Eingiessen der klaren Lösung in die 10fache Menge Eiswasser fällt ein Oel aus, welches nach einigen Stunden erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man feine, farblose Nadeln, welche sich gegen 175° färben, dann sintern und bei etwa 185° mit schwacher Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_5$.

Procente: C 50.21, H 3.76, N 5.86.

Gef. » » 50.41, » 4.09, » 5.80.

In Alkalien löst sich das Lacton, erfährt aber beim Kochen eine merkwürdige Veränderung; denn es fällt plötzlich ein krystallinischer, gelber Niederschlag aus, der in Alkalien und Säuren unlöslich ist.

Phenylamidodioxybuttersäureanhydrid.

5 g Phenylbromoxybutyrolacton wurden in einem bedeutenden Ueberschuss von Ammoniak in der Wärme gelöst und etwa zwei Minuten lang gekocht, wobei die klare Lösung eine braune Farbe annahm. Sie wurde auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und erstarrte beim Erkalten fast vollkommen. Zur Lösung des Bromammoniums rieb ich die Krystallmasse mit wenig Wasser an und saugte sie auf der Pumpe ab. Die Ausbeute betrug 2.3 g, doch liess sich aus der Mutterlauge bei wiederholtem Eindampfen noch mehr gewinnen. Die Krystalle wurden in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Erkalten schieden sich grosse, wohl ausgebildete, farblose Prismen und längliche Platten ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren völlig rein waren.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$.

Procente: C 62.15, H 5.70, N 7.25.

Gef. » » 62.35, » 5.86, » 7.36.

Die Substanz ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Aus der 1procentigen wässrigen Lösung krystallisirt sie bei gewöhnlicher Temperatur noch aus. Sie reagirt neutral. Gegen 200° bräunt sie sich und schmilzt völlig gegen 215° . Beim Kochen mit Alkalien giebt sie kein Ammoniak und beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade wird sie nicht verändert. Man könnte daraus vielleicht folgern, dass sie nicht wie der für ihre Bereitung dienende Bromkörper ein Lacton, sondern ein Lactam sei. Ich kann diese Frage nicht sicher entscheiden.

Phenylbromdioxybuttersäureanilid,
 $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHBr \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

1 Theil Phenylbromoxybutyrolacton wird mit 2 Theilen Anilin $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann die Lösung mit sehr verdünnter Essigsäure vermischt. Beim Abkühlen scheidet sich allmählich das Anilid als gelbliche, krystallinische Masse ab. Es wird in alkoholischer Lösung durch Thierkohle möglichst entfärbt und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wieder zur Krystallisation gebracht. Es bildet feine Nadeln, welche bei $167-168^\circ$ (uncorr.) schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Wasser aber fast gar nicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}NO_3Br$.

Procente: C 54.86, H 4.57, N 4.00, Br 22.86.

Gef. » » 54.86, » 4.75, » 3.95, » 22.76.

Beim mehrstündigen Erhitzen mit starkem alkoholischem Ammoniak auf 100° wird das Anilid zum Theil in Phenylamidodioxybuttersäureanhydrid verwandelt.

Phenylbromdioxybuttersäurephenylhydrazid,
 $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHBr \cdot CHOH \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$.

Aehnlich wie Anilin wirkt Phenylhydrazin in der Kälte auf das Phenylbromoxybutyrolacton ein, indem es ebenfalls das Brom unberührt lässt und ein Phenylhydrazid bildet. Zu seiner Darstellung löst man 2 g Bromlacton in etwa 40 g Aether und fügt 1.1 g reines Phenylhydrazin hinzu. Nach einigem Stehen scheidet sich ein feines, farbloses Krystallpulver ab, das abgesaugt und mit wenig Aether gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 1.5 g. Der Körper wird aus verdünntem Alkohol unter Behandeln mit Thierkohle umkrystallisirt. Er bildet mikroskopische, rhombusförmige Täfelchen und schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei $168-169^\circ$. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser, schwer in kaltem. Die Lösung der Verbindung in concentrirter Schwefelsäure ist farblos, färbt sich aber auf Zusatz von Eisenchlorid blauviolett.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}O_3N_2Br$.

Procente: C 52.60, H 4.66, N 7.67, Br 21.92.

Gef. » » 52.61, » 4.60, » 7.47, » 22.22.

Phenyloxybenzyloxyprazolidon.

Dasselbe entsteht aus dem Phenylbromoxybutyrolacton durch Phenylhydrazin in der Wärme. 1 g Lacton wurde in heissem Wasser gelöst und nach Zusatz von 1.3 g reinem Phenylhydrazin $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei fiel ein hellbraunes Product aus, welches filtrirt und mit wenig Aether gewaschen wurde. Ausbeute 1.1 g. Aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle mehrmals

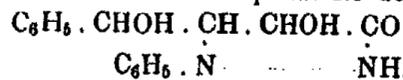
umkrystallisirt bildet es feine farblose, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, welche bei 208° schmelzen und zur Analyse bei 100° getrocknet waren.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 67.61, H 5.63, N 9.86.

Gef. » » 67.90, » 5.67, » 9.65, 9.68.

Die Verbindung löst sich in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht, in Benzol und Aether aber schwer. Ihre Structur ist nicht sicher festgestellt. Wahrscheinlich entspricht sie der Formel:



Reduction des Phenylbromoxybutyrolactons.

Wird dieselbe mit Natriumamalgam ausgeführt, so entstehen zwei krystallisirende bromfreie Producte, von der Formel: $C_{10}H_{10}O_3$ und $C_{10}H_{10}O_2$. Das erstere halte ich für ein Phenyloxybutyrolacton, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot COO$, welches vielleicht stereo-isomer

mit der von Biedermann¹⁾ beschriebenen gleichnamigen Verbindung ist. Ueber die Structur des zweiten Körpers kann ich nichts Bestimmtes sagen.

10 g feingepulvertes Bromlacton wurden in 100 g Wasser suspendirt und die Flüssigkeit stark gekühlt. In diese trug ich 2½ procentiges Natriumamalgam in Portionen von etwa 50 g ein und reducirte unter fortwährendem starken Schütteln und Kühlen. Anfangs wird das Amalgam ziemlich schnell verbraucht, später aber thut man gut, frisches hinzugeben, ehe das zuletzt eingetragene vollkommen verbraucht ist. Nach etwa einer Stunde war alles Bromlacton gelöst. Die Reduction wurde jetzt noch 3 Stunden fortgesetzt, so dass im Ganzen 250 g Amalgam zur Anwendung kamen.

Die vom Quecksilber getrennte Lösung wurde nun mit Schwefelsäure stark angesäuert, wobei ein flockiger Niederschlag entstand und mehrmals ausgeföhrt. Beim Verdampfen des Aethers blieb ein Syrup, welcher theilweise krystallisirte und die beiden oben erwähnten Producte enthielt. Das Sauerstoffärmere liess sich durch Auskochen mit Petroläther auslaugen und schied sich aus dieser Lösung beim Verdampfen in grossen Nadeln ab, welche im reinen Zustand ganz farblos waren und bei 87—88° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$.

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 74.04, » 6.50.

Die Substanz ist in Alkohol, Aether und Petroläther leicht löslich. Ihre ätherische Lösung giebt auf Zusatz von Phenylhydrazin bald einen weissen pulverigen Niederschlag.

¹⁾ Diese Berichte 24, 4074.

Die zweite Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$ bleibt beim Auslaugen des Rohproductes mit Petroläther zurück und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 124 bis 126° erhalten, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$.

Procente: C 67.41, H 5.62.

Gef. » » 67.48, 67.51, » 5.81, 5.85.

Ihre ätherische Lösung giebt ebenfalls mit Phenylhydrazin einen weissen krystallinischen Niederschlag.

570. E. Winterstein: Ueber ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct der Pilzcellulose.

(Eingegangen am 15. November.)

Wenn man auf zerkleinerte Pilze die Agentien einwirken lässt, deren man sich auch bei der Darstellung der Cellulose aus Phanerogamen bedient, so erhält man nach meinen Versuchen ¹⁾ Cellulosepräparate, welche meistens einen beträchtlichen, bis zu $5\frac{1}{2}$ pCt. ansteigenden Stickstoffgehalt besitzen ²⁾. Dass diese Pilzcellulosepräparate beim Erhitzen mit Schwefelsäure neben Glucose Essigsäure und einen stickstoffhaltigen Syrup liefern, ist von mir früher schon nachgewiesen worden ³⁾. Jetzt kann ich mittheilen, dass die stickstoffhaltige Pilzcellulose beim Erhitzen mit Salzsäure ein krystallinisches Spaltungsproduct liefert, welches in seinen Eigenschaften mit dem aus Chitin dargestellten salzsauren Glucosamin übereinstimmt.

Zur Darstellung dieses Spaltungsproductes verfuhr ich in folgender Weise: Pilzcellulose, dargestellt aus *Boletus edulis*, wurde in der Kälte mit soviel 40procentiger Salzsäure behandelt, dass sie fast vollständig aufgelöst wurde, die Lösung sodann so lange im Wasserbade erwärmt, bis beim starken Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr entstand, was nach Verlauf von ca. 20—30 Minuten eingetreten war. Diese Flüssigkeit wurde hierauf stark verdünnt und der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, die Diffusate bei gelinder Wärme eingedunstet, bis sich Krystalle an den Wandungen auszuscheiden begannen. Nach zweitägigem Stehen des Syrups über Natronkalk im Exsiccator befreite ich die darin ausgeschiedenen Krystalle durch Auf-

¹⁾ Berichte der deutsch. botanischen Gesellsch. 1893, 11, 441. Zeitschr. für physiol. Chem. 1894, 19, 521—562.

²⁾ Es sei jedoch bemerkt, dass ich aus *Polyporus officinalis* ein Pilzcellulosepräparat erhalten habe, welches nur sehr wenig Stickstoff einschloss.

³⁾ loc. cit.

streichen auf Thonplatten von der anhaftenden Mutterlauge und krystallisirte sie aus Wasser um.

Ich erhielt nun farblose, stark glänzende Krystalle, welche folgende Eigenschaften zeigten: sie lösten sich leicht in Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit; in Alkohol waren sie unlöslich. Beim Verbrennen verbreiteten sie Caramelgeruch. Sie schmeckten süß mit salzartigem Nachgeschmack. Ihre wässrige Lösung reducirte sowohl die Fehling'sche Lösung, als auch Quecksilberlösung; mit ammoniakalischem Bleiessig gab sie eine flockige weisse Fällung; ferner löste sie Kupferoxydhydrat unter Bildung einer lazurblauen Flüssigkeit; bei der Destillation mit concentrirter Kalilauge gab sie Ammoniak. Gleiches Verhalten zeigt bekanntlich das salzsaure Glucosamin.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}NO_5HCl$.

Procents: N 6.49, Cl 16.50.

Gef. » » 6.85¹⁾, » 16.80.

Die Untersuchung im Polarisationsapparat ergab für eine nahezu 10 procentige wässrige Lösung der Substanz ein specifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +73.7^{\circ 2)}$.

Nach einer krystallographischen Untersuchung, welche ich der Gefälligkeit des Hrn. Professor Grubenmann in Zürich verdanke, krystallisirt die von mir dargestellte Substanz ebenso wie salzsaures Glucosamin, wie aus Uebereinstimmung der Formen und einer Winkelmessung hervorgeht.

Aus den im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnissen geht hervor, dass die erhaltene Substanz identisch mit salzsaurem Glucosamin ist.

Auch Pilzcellulosepräparate aus *Agaricus campestris* und *Morchella esculenta* lieferten mir bei gleichem Behandeln Krystalle, welche die oben für salzsaures Glucosamin angegebenen Reactionen gaben.

Die von mir dargestellte Pilzcellulose schloss also einen Bestandtheil ein, der beim Erwärmen mit Salzsäure gleich dem Chitin salzsaures Glucosamin liefert³⁾. Ob dieser Bestandtheil mit Chitin iden-

¹⁾ Der Stickstoff wurde volumetrisch bestimmt.

²⁾ Nach Ledderhose (loc. cit.) ist das spec. Drehungsvermögen einer 10 proc. Lösung von $[\alpha]_D = +69.54^{\circ}$; nach Tiemann (diese Berichte 19, 52) $+74.6^{\circ}$.

Die frisch bereitete Lösung zeigte eine grössere Drehung, die Substanz zeigte also Birotation, was nach einem von mir ausgeführten Versuch auch für das salzsaure Glucosamin aus Chitin gilt.

³⁾ Es sei noch darauf hingewiesen, dass unter den Spaltungsproducten, die ich beim Erhitzen mit Schwefelsäure erhielt, auch Essigsäure sich befindet; diese Säure entsteht aber auch beim Spalten des Chitins.

tisch ist, muss als noch fraglich bezeichnet werden. Chitin wird nach den Angaben Ledderhose's durch schmelzendes Kaliumhydroxyd vollständig zersetzt, während man aus den obengenannten Pilzen nach der Hoppe-Seyler'schen Methode durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd stickstoffhaltige Cellulosepräparate erhält.

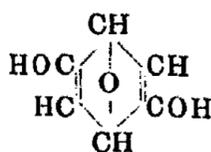
Eine ausführliche Mittheilung soll demnächst an anderer Stelle erscheinen.

Zürich. Agriculturchem. Laboratorium des Polytechnicums.

571. H. Kiliani und M. Bazlen: Ueber Maltol.

(Eingegangen am 15. November.)

Nachdem von verschiedenen Seiten beobachtet worden war, dass die wässrigen Auszüge der sogen. Caramelfarbmälze und ganz besonders der ätherlösliche Antheil derselben mit Eisenchlorid die nämliche Farbenreaction zeigen, als ob sie Salicylsäure enthielten, gelang es Dr. Brand, den Körper, welcher diese Erscheinung veranlasst, in Form von leicht sublimirbaren Krystallen zu isoliren und in dem Millon'schen Reagens ein einfaches Mittel aufzufinden, um die neue Substanz rasch und sicher von der Salicylsäure zu unterscheiden¹⁾. In besonders ergiebiger Weise kann dieselbe, wie eine spätere Mittheilung²⁾ Brand's lehrte, aus dem Condensate der Röst-Dämpfe von Malzkaffeeabriken gewonnen werden, so dass jetzt die Ermittlung ihrer Zusammensetzung ($C_6H_6O_3$) und eine genauere Feststellung ihrer Eigenschaften ermöglicht ward. Letztere sprachen für das Vorliegen eines Phenols und gaben Veranlassung, die Substanz »Maltol« zu taufen, während die Formel $C_6H_6O_3$ im Zusammenhange mit der Bildung des Körpers aus zuckerreichem Malze zu der Vermuthung berechtigte, dass man das Maltol als Anhydrid einer Aldo-Hexose zu betrachten habe, welchem vielleicht die Constitution



zukunftigen dürfte.

Da eine derartige Combination von Furfuran- und Benzol-Derivat mit Rücksicht auf andere Probleme für uns besonderes Interesse besass, haben wir im Einverständniss mit Dr. Brand die Fortsetzung

¹⁾ Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 16, 303.

²⁾ Diese Berichte 27, 806.

der Untersuchung übernommen und wollen im Folgenden über die gewonnenen Resultate berichten.

Die Darstellung des Maltols erfolgte im Wesentlichen nach den Angaben Brand's. Da wir dieselben jedoch mehrfach zu ergänzen vermögen, dürfte es zweckmässig sein, die benutzte Methode vollständig wiederzugeben.

Als Ausgangsmaterial diente das Röstcondensat aus Kathreiner's Malzkaffeeabrik dahier, deren Direction wir für das wiederholte freundliche Entgegenkommen zu bestem Danke verpflichtet sind.

Je 4 L Condensat wurden zwei mal mit ca. 900 g Chloroform $\frac{1}{4}$ Stunde lang leicht¹⁾ geschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Hauptmenge der wässrigen Flüssigkeit vorsichtig abgegossen und der Rest derselben mittels Scheidetrichters entfernt. Die vereinigten Chloroformauszüge, welche durch schleimige Emulsionen stark getrübt und in diesem Zustande schwer filtrirbar sind, schüttelt man zuerst mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat, filtrirt dann erst und entfernt endlich das Chloroform möglichst vollständig durch Destillation. Letzterer Punkt ist wesentlich, denn Destillationsrückstände, welche noch merklich Chloroform enthalten, liefern nur wenig Krystalle, auch wenn man sie sehr lange an der Luft stehen lässt, während nach möglichster Beseitigung des Chloroforms die Krystallisation so rasch und reichlich erfolgt, dass man in der Regel schon nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde zum Absaugen schreiten kann. Die Krystalle werden durch tropfenweisen Zusatz von möglichst wenig 95 procentigem Alkohol gewaschen, dann durch Pressen und endlich über Schwefelsäure getrocknet. Wir erhielten ebenso wie Brand aus 1 L Condensat ca. 0.6 g Rohproduct. Dasselbe ist zumeist ziemlich stark roth gefärbt und wird durch Sublimation entweder direct oder nach vorherigem einmaligem Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol völlig gereinigt. Manchmal enthalten nämlich die rohen Krystalle trotz des Waschens mit Alkohol eine geringe Menge eines leicht flüchtigen Oeles eingeschlossen, welches dann natürlich auch das sublimirte Material verunreinigt, dasselbe gelb färbt und klebrig macht. Wenn also bei der Sublimation einer Probe von ca. 0.5 g nicht sofort rein weisse, ölfreie Blättchen erhalten werden, muss das rohe Maltol zuerst aus kochendem 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt werden, wozu $2\frac{1}{2}$ Theile des Lösungsmittels genügen, wenn man nicht filtriren will, was aber überflüssig erscheint. Die Krystalle werden auf diese Weise frei von Oel, behalten aber, wenn auch in geringem Maasse, die rothe Farbe. Diese verschwindet erst durch die Sublimation, und im nicht flüchtigen Rückstaude fanden wir zu unserer Ueberraschung mehrmals recht beträchtliche Mengen von Eisenoxyd, so dass man in Versuchung kommt, an das Vor-

¹⁾ Starkes Schütteln verursacht eine sehr schwer zu erklärende Emulsion.

handensein einer flüchtigen Eisenverbindung in den Röst-Dämpfen zu denken, nachdem die Direction von Kathreiner's Fabrik versicherte, dass das stark saure Röst-Condensat als solches nicht mehr mit Eisen in Berührung gekommen sei.

Aus den beim ersten Absaugen des Rohproductes abfallenden, fast schwarzen, syrupösen Mutterlaugen lässt sich noch etwas Maltol gewinnen, indem man dieselben zunächst mit dem mehrfachen Volumen Wasser schüttelt, die Lösung von dem dunklen Harze, welches sich an den Wänden fest legt, abgiesst, sie mit doppelt kohlensaurem Natrium bis zum Aufhören des Brausens versetzt und circa 10 mal mit Aether schüttelt. Dieser nimmt dann neben Maltol nur mehr wenig Syrup auf, so dass ersteres leicht abzutrennen und zu reinigen ist.

Die Mutterlaugen, welche sich beim Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol ergeben, dampft man einfach entsprechend ein; dabei ist eine nennenswerthe Verflüchtigung von Maltol nicht zu constatiren.

Eigenschaften. Bei langsamer Verdunstung der kalt gesättigten Lösung in 50procentigem Alkohol scheidet sich das Maltol in centimeterlangen, sehr schmalen, farblosen, äusserst stark lichtbrechenden Nadeln ab. Ziemlich derbe Krystalle erhält man dagegen aus der Auflösung in Chloroform. Ueber die im Gange befindliche krystallographische Messung derselben werden wir später berichten.

Bringt man ein Körnchen reines Maltol auf feuchtes Lackmuspapier, so ist deutlich saure Reaction zu beobachten. Dies gab uns Veranlassung, die Darstellung von Salzen zu versuchen. Die Carbonate der Metalle werden zwar durch wässrige Maltollösung nahezu gar nicht angegriffen, wie schon Brand mittheilte. Wohl aber sind sehr charakteristische Salze zu erzielen, wenn man Maltol in etwas weniger als der äquivalenten Menge (1 Mol.) Normalalkali löst und dann (wenn nöthig nach entsprechender Verdünnung) eine Lösung des betr. Metalls zufügt.

Zinksalz. 1 g Maltol wurde in 8 ccm Normalkalilauge gelöst und dazu die nöthige Menge Zinksulfat (1:10) gegeben. Die Mischung blieb zunächst klar; nach kurzer Zeit begann aber eine prächtige Krystallisation von farblosen Nadeln bezw. kleinen Prismen. Das Salz verliert im Vacuum sein Krystallwasser nur schwer und unvollständig, bleibt aber dabei (zum Unterschiede vom Kalksalze) rein weiss.

Analyse: Ber. für $Zn(C_6H_5O_3)_2 + 3 H_2O$.
 Verlust von $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . Procente: 12.19.
 Gef. » 12.32.
 » Ber. für $2 Zn(C_6H_5O_3)_2 + H_2O$.
 Procente: Zn 20.10.
 Gef. » » 20.13.

Kupfersalz. Kaliummaltollösung (1:150) giebt mit Kupfersulfat sofort einen grünen, theilweise amorphen Niederschlag. Derselbe verwandelt sich aber innerhalb einiger Stunden in durchweg gleichartige Nadelchen. Das Salz ist wasserfrei, verglimmt sehr leicht und liefert dabei ein reichliches Sublimat von Maltol.

Analyse: Ber. für $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2$.

Procente: Cu 20.17.

Gef. » » 19.95.

Calciumsalz. Chlorecalcium erzeugt in Kaliummaltollösung (1:40) sehr rasch eine Ausscheidung von feinen, seidenglänzenden Nadeln, umkrystallisirbar bei Siedehitze aus Wasser wie auch aus Alkohol, ausserordentlich leicht veränderlich dagegen im wasserfreien Zustande, indem sie sich schon beim Trocknen im Vacuum und noch mehr beim darauf folgenden Liegen an der Luft stark gelb färben.

Analyse: Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 23.69.

Gef. » » 22.51.

» Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2$.

Procente: Ca 13.77.

Gef. » » 13.79.

Krystallisirbar sind ferner noch die Salze des Bleis, Baryums, Cadmiums, Kaliums und Ammoniums, wahrscheinlich auch die Eisenverbindung. Das Ammonsalz verliert aber schon an der Luft sehr rasch Ammoniak unter Rückbildung von Maltol.

Die obigen analytischen Ergebnisse beweisen nun, dass im Maltol nur ein Wasserstoffatom sauren Charakter besitzt, und die Benzoylirung des Maltols lehrte weiter, dass in demselben keinesfalls zwei gleichartige Hydroxyle, wie sie die oben angeführte Constitutionformel annimmt, vorhanden sein können.

Benzoylmaltol. Maltol (1 Mol.) wurde in Normalnatronlauge (2 Mol.) gelöst, dazu Benzoylchlorid (2 Mol.) gegeben, mehrere Stunden unter fleissigem Schütteln stehen gelassen und durch zeitweisen Zusatz von Natronlauge dafür gesorgt, dass die Lösung immer alkalisch blieb. Der entstehende flockige Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus 95procentigem Alkohol umkrystallisirt, bildete derbe farblose Krystalle vom Schmp. 115—116°. Dieselben reagiren neutral, lösen sich merklich in Wasser, leichter in Alkohol, erzeugen mit Eisenchlorid keine Färbung mehr und bestehen aus Monobenzoylmaltol.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})$.

Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$.

Procente C 67.83, H 4.35.

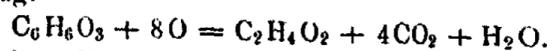
Procente: C 71.85, H 4.19.

Gef. » » 68.00, » 4.48.

Demnach ist trotz der Anwendung von 2 Mol. Benzoylchlorid nur eines in Reaction getreten und in Folge dieser Beobachtung kann obige Constitutionformel nicht mehr aufrecht erhalten werden, um so

mehr als gegen dieselbe auch das Verhalten des Maltols zu Oxydationsmitteln spricht.

Oxydation durch Permanganat. Versetzt man eine wässrige Maltollösung (1 : 100) mit Kaliumpermanganat (1 : 50), so wird letzteres momentan reducirt so lange, bis auf je 1 Mol. Maltol genau 8 At. Sauerstoff verbraucht worden sind. Die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung war frei von Oxalsäure; sie wurde concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sie sehr stark aufbrauste, und der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt viel Essigsäure, deren Silber-salz 64.11 Procent Silber lieferte (ber. 64.59 pCt.). Der Rückstand in der Retorte enthielt nur mehr Spuren von organischer Substanz. Folglich kann man den Oxydationsprocess einfach darstellen durch die Gleichung:



Diese glatte Bildung von Essigsäure, deren Menge in einem besonderen Versuche auch noch quantitativ bestimmt wurde, beweist zweifellos, dass das Maltol ein Methyl in directer Bindung mit Kohlenstoff enthält, also anders constituirte sein muss, als es ursprünglich den Anschein hatte.

Auch beim Erhitzen einer wässrigen Maltollösung mit Silberoxyd entstehen hauptsächlich Kohlensäure und Essigsäure, andere Producte traten nur spurenweise auf.

Verhalten des Maltols zu verschiedenen Reagentien. Aus den soeben mitgetheilten Beobachtungen ergibt sich nun die Nothwendigkeit, andere Anhaltspunkte für die Aufstellung einer neuen Constitutionsformel zu suchen. Wir haben zu diesem Zwecke eine ganze Reihe der verschiedenartigsten Versuche angestellt, bisher leider ohne den gewünschten Erfolg.

Auf der einen Seite ist nämlich das Maltol äusserst widerstandsfähig; so wird es z. B. bei 3stündigem Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) oder selbst bei kurzem Aufkochen mit concentrirter Schwefelsäure, ferner beim Sättigen seiner Lösung in Eisessig oder absolutem Alkohol durch Salzsäuregas etc. so gut wie garnicht verändert. Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiren, wie schon Brand erwäht, nicht auf dasselbe; wir erhielten sogar, als wir Maltol mit freiem Phenylhydrazin kochten, beim Erkalten lediglich wieder eine Krystallisation der ursprünglichen Substanz.

Vermag aber irgend ein Reagens das Maltol überhaupt anzugreifen, so geschieht dies meist in sehr kräftiger Weise, indem nämlich entweder das Molekül ganz zertrümmert oder das so schön und leicht krystallisirbare Ausgangsmaterial in recht unerquickliche, schmierige Substanzen verwandelt wird.

Letzteres gilt z. B. betreffs der Einwirkung von kochender Alkalilauge und von Natriumamalgam, ersteres oder beides zusammen für

die Einwirkung der Salpetersäure. Eine Säure vom spec. Gew. 1.2 veranlasst schon bei Zimmertemperatur stürmische Oxydation, bei Zuhilfenahme von Eiskühlung aber die Bildung schwer zu reinigender Producte. Selbst bei Anwendung einer Säure vom spec. Gew. 1.1 muss noch gut mit Wasser gekühlt werden, um einer gänzlichen Zerstörung des Maltols vorzubeugen ¹⁾.

Vermischt man eine Lösung des Maltols in Chloroform mit einer ebensolchen Bromlösung, so scheiden sich zwar alsbald Krystalle ab; beim Versuche, dieselben umzukrystallisiren, gewinnt man aber einfach Maltol zurück.

Uebergiesst man Maltol mit 10 Th. Wasser und giebt dann tropfenweise Brom hinzu, so werden rasch auf jedes Mol. Maltol 6 Atome Brom verbraucht unter reichlicher Bildung von Bromwasserstoff und Entstehung einer wasser- und ätherlöslichen, bromhaltigen, syrupösen Säure, welche beim Versuche, sie durch Ueberführung in Salze zu reinigen, Brom abspaltet.

Wir theilen diese Erfahrungen nur deshalb mit, damit sie anderen Fachgenossen vielleicht als Fingerzeig für die weitere Untersuchung des Maltols dienen können, da wir selbst mit Rücksicht auf sonstige Aufgaben, welche der Erledigung harren, den Gegenstand nicht weiter verfolgen können.

Die bisher vorliegenden Beobachtungen machen es uns höchst wahrscheinlich, dass das Maltol eine Methylpyromeconsäure sein dürfte. Denn die Aehnlichkeit zwischen jenem und der Pyromeconsäure ist nach den verschiedensten Richtungen eine höchst auffallende. Beide Verbindungen enthalten wohl kein Carboxyl, sondern nur ein phenolartig wirkendes Hydroxyl.

Schliesslich sei noch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Maltols mitgeteilt, welche auf Vermittlung von Hrn. Prof. Ostwald Hr. Dr. Paul in Leipzig auszuführen die Güte hatte. Derselbe schreibt hierüber:

Maltol, $C_8H_6O_3$. Mol.-Gew. 126.

$\mu_{\infty} = 356$. Temp. 25.0° .

v	μ_{16}	100 k
16	0.131	0.00000084.

Die Messung ist, da sie nur bei einer Verdünnung ausgeführt werden konnte, lediglich eine annähernde. Die fragliche Substanz dürfte eine Säure von der ungefähren Stärke der Kohlensäure sein; deshalb wirkt sie auch nur ganz schwach auf kohlensaure Salze ein.

München, im November 1894.

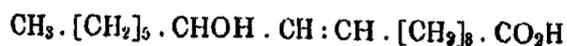
¹⁾ Diese Beobachtungen machen es leicht begreiflich, dass Maltol im Gegensatze zur Salicylsäure beim Erhitzen mit dem stark salpetersäurehaltigen Millon'schen Reagens keine Farbenreaction giebt.

572. A. G. Goldsobel: Zur Constitution der Ricinölsäure und Ricinostearolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Von J. Baruch¹⁾ ist im diesseitigen Laboratorium für Säuren mit dreifacher Kohlenstoffbindung ein allgemeiner Weg zur Ermittlung des Orts der dreifachen Bindung aufgefunden worden, welchen er zur Erforschung der Constitution der Stearolsäure und Behenolsäure und damit auch der zugehörigen Verbindungen der Oelsäurereihe benutzt hat. In analoger Weise habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann jetzt die Constitution der Ricinostearolsäure und Ricinölsäure aufzuklären versucht.

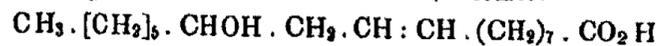
Für die Ricinölsäure hat Krafft²⁾ aus ihren Spaltungsstücken (Oenanthol, Undecylensäure, Sebacinsäure und secundärem Octylalkohol) die Constitution:



abgeleitet, während die im Folgenden für die Ricinostearolsäure von mir bewiesene Formel:



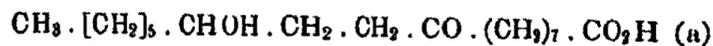
zu der, derjenigen Krafft's sehr ähnlichen, Formel:



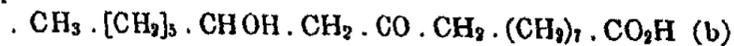
der Ricinölsäure führt, welche sich von der Krafft'schen nur durch die um ein Kohlenstoffatom verschobene Doppelbindung unterscheidet.

Die oben mitgetheilte Constitution der Ricinostearolsäure ergibt sich aus dem folgenden Gang meiner Versuche und den dabei auftretenden Spaltungsstücken.

Die nach Ulrich erhaltene Ricinostearolsäure liefert mit concentrirter Schwefelsäure durch Wasseraddition die Ketoxy-stearinsäure, welche, falls obige Formel der Ricinostearolsäure richtig wäre, die Formeln



oder



besitzen müsste. Wie die folgenden Versuche zeigen, besitzt sie die obige Formel a), so dass die Sachlage durch den Fortfall der Formel b) sich noch einfacher gestaltet.

Durch geeignete Behandlung mit Hydroxylamin geht die Ketoxy-stearinsäure in die weiter unten beschriebene Ketoximoxystearinsäure über.

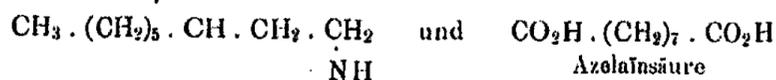
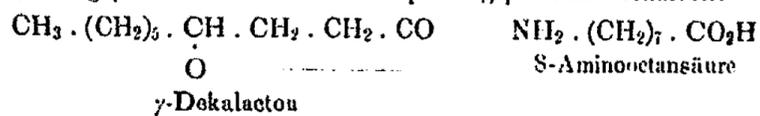
¹⁾ Diese Berichte 26, 838, 1867; 27, 172, 176.

²⁾ Diese Berichte 21, 2730.

Bei den folgenden Spaltungsversuchen sind durch den unten nachgewiesenen störenden Einfluss der Hydroxylgruppe die Reactionen viel weniger glatt und ergeben viel schlechtere Ausbeuten als diejenigen, welche bei den gleichen Reactionen der Stearol- und Behenol-säure erhalten wurden.

Die Ketoximsäure ist schwierig und nur unter gewissen Bedingungen umzulagern; das Umlagerungsproduct selbst entzog sich der Reinigung und musste gleich weiter auf die Spaltungsproducte verarbeitet werden.

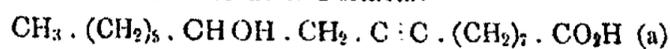
Bei der mittels rauchender Salzsäure bewirkten Spaltung des Umlagerungsproductes wurden als Spaltungsproducte erhalten:



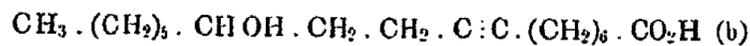
Die vorerwähnten Spaltungsstücke leiten sich von der oben angegebenen Ketoximoxystearinsäureformel und aus der Beckmann'schen Umlagerung dieses Oxims ab.

Die obige Formel der Ketooxystearinsäure (a) lässt aber gegenüber der zweiten aus der Ricinstearolsäure ableitbaren Formel b auch noch einen synthetischen Beweis zu. In der Formel a — nicht aber in der Formel b — befindet sich nämlich die Hydroxyl- zur Oximido-gruppe in der $\alpha\delta$ -Stellung. Eine Verbindung von der Formel a sollte daher die Bildung von dihydrierten Pyrrol- (Furfur- und Thiophen-) derivaten zulassen. In der That zeigte sich, dass die Ketoximoxystearinsäure für sich oder mit Natronkalk erhitzt und die Ketooxystearinsäure beim Behandeln mit Ammoniak einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv roth färbt. (Knorr'sche Reaction auf Abkömmlinge des Pyrrols und 1,4-Diketone.)

Aus der so festgestellten Formel der Ketooxystearinsäure construiren sich rückwärts zwei Formeln:



und



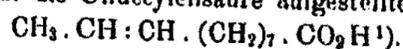
für die Ricinstearolsäure. Von diesen ist die Formel b wegen der bekannten Spaltungsproducte der Ricinölsäure unbrauchbar, so dass nur noch die oben angeführte Formel der Ricinstearolsäure übrig bleibt. Hieraus folgt dann ferner die obige Formel der Ricinölsäure.

Die neue Constitutionsformel der Ricinölsäure stimmt mit den meisten Spaltungsproducten derselben (Oenantol, Undecylensäure, *n*-Heptylsäure, Azelaäure) ebenso gut wie die Formel von Krafft

überein. Nur bezüglich der Kalischmelze, die bekanntlich Sebacin-
säure und secundären Octylalkohol liefert, welche die Krafft'sche
Formel durch Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung sehr
gut erklärt, entsteht für die neue Formel eine gewisse Schwierigkeit.
Diese kann aber leicht behoben werden, wenn man die Annahme
macht, welche die allgemein bekannten Erfahrungen über die Kali-
schmelzen ungesättigter Säuren sehr nahe legen, dass hier während
der Schmelze eine Verschiebung der doppelten Bindung und zwar um
ein Kohlenstoffatom nach dem alkoholischen Hydroxyl hin stattfindet.

Bemerkenswerth ist, dass nach dieser neuen Formel der Ricin-
ölsäure genau dieselbe Kohlenstoffstructur wie der Oelsäure zukommt.

In Folge der neuen Formel der Ricinölsäure verändert sich auch
die von Krafft für die Undecylensäure aufgestellte Formel in



Diese Formel stimmt mit einigen Reactionen besser, mit anderen
schlechter als die bisherige der Undecylensäure.

Experimenteller Theil.

Das Ausgangsmaterial für die Untersuchung, die Ricinstearol-
säure $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, habe ich aus von mir dargestellter Ricinölsäure
nach Ulrich gewonnen, mit der Abänderung, dass die Bromirung
nicht durch directes Zusammenreiben der beiden Componenten, son-
dern durch Hinzufliessenlassen der berechneten Menge Brom zu in
Wasser suspendirter Ricinölsäure unter tüchtigem Umschütteln aus-
geführt wurde.

Die reine Substanz, wiederholt aus wenig Alkohol in der Kälte
umkrystallisirt, schmolz, den Angaben von Ulrich²⁾ entsprechend,
bei 53° (Ulrich 51°) und ergab bei der Analyse:

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

Procente: C 72.97, N 10.81.

Gef. " " 72.84, " 10.93.

In conc. Schwefelsäure löst sie sich unter Temperaturerhöhung
und Schwefeldioxydentwicklung zu einer klaren, schwach gelben Flüs-
sigkeit auf, aus der beim Eingiessen in Wasser nicht mehr die Ricin-
stearolsäure, sondern die um ein Molekül Wasser reichere Ketooxy-
stearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$ als ein voluminöser, anfangs grünlich-gelber
nach längerem Auswaschen weisser Niederschlag ausfällt. Aus ver-
dünntem Alkohol krystallisirt letztere in seideglänzenden strahligen
Krystallen vom Schmp. $84-85^\circ$ C. In der Kälte addirt sie kein
Brom, beim Acetyliren tritt eine Acetylgruppe in ihr Molekül ein

¹⁾ Versuche zur Feststellung der Formeln der Undecylen- und Undecol-
säure sind in meinem Laboratorium im Gange. Liebermann.

²⁾ Zeitschr. f. Chemie 1867, 406 u. 545.

(und zwar in die in der Kette der Ricinölsäure vorhandene Hydroxylgruppe); mit Hydroxylamin liefert sie ein Oxim. Aus diesem Verhalten folgt, dass sie eine gesättigte monohydroxylierte Ketonensäure ist.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}O_4$.

Procente: C 68.78, H 10.82.

Gef. » » 68.43, » 10.9.

Zur Charakterisirung der Ketoxyystearinsäure wurden folgende Derivate derselben dargestellt und analysirt: Baryumsalz $(C_{18}H_{33}O_4)_2Ba$, wird aus der ammoniakalischen Säurelösung durch Baryumchlorid als weisser Niederschlag gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{66}O_8Ba$.

Procente: Ba 17.96.

Gef. » » 17.95.

Silbersalz $C_{18}H_{33}O_4Ag$ durch Fällung der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit wässriger Silbernitratlösung; weiss krystallinisch, schwer löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{33}O_4Ag$.

Procente: Ag 25.64.

Gef. » » 25.58.

Ketoxyystearinsäureäthylester $C_{18}H_{33}O_4 \cdot C_2H_5$ entsteht aus der Ketoxyystearinsäure in äthylalkoholischer Lösung durch Salzsäuregas beim Stehenlassen in der Kälte oder aus der Lösung der Ricinölsäure in conc. Schwefelsäure auf Zusatz von Aethylalkohol; weisse Krystalle, Schmp. 54.5° . Schwerer löslich in Alkohol als die Ketoxyystearinsäure, leicht in Aether.

Analyse: (mit Bleichromat) Ber. für $C_{20}H_{38}O_4$.

Procente: C 70.17, H 11.11.

Gef. » » 70.08, » 11.22.

Ketoacetylstearinsäure bildet sich beim Acetyliren der Ketoxyystearinsäure nach Liebermann's Methode. Gelbliches Oel, das bei starker Abkühlung erstarrt. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: (mit Bleichromat) Ber. für $C_{20}H_{36}O_5$.

Procente: C 67.41, H 10.11.

Gef. » » 67.32, » 9.80.

Ketoxyystearinsäurephenylhydrazid $C_{17}H_{33}O_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ wird erhalten durch Erhitzen der Ketoxyystearinsäure mit Phenylhydrazin auf 150° und Umkrystallisiren aus Alkohol in dem es in der Kälte schwer löslich ist. In Aether leichter löslich. Beim Kochen mit Fehling'scher Lösung verhält es sich wie ein Säurehydrazid indem sein sämmtlicher Stickstoff abgespalten wird¹⁾. In conc. Schwefelsäure farblos löslich. Ein Körnchen Kaliumbichromat ruft in dieser Lösung eine vorübergehende violette Färbung hervor.

¹⁾ Reaction von Strache u. Iritzor Wien. Akad. Ber. Nov. 1892.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{40}N_2O_3$.

Procente: C 71.28, H 9.90, N 6.93.

Gef. » » 71.18, » 9.95, » 7.20.

Ketoximoxystearinsäure. Zur Darstellung dieser Verbindung erwies sich die Auwers'sche von Baruch bei der Ketostearin- und Ketobehensäure angewandte Oximirungsmethode unbrauchbar. Dagegen verläuft die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Lösung der Säure in Soda ziemlich quantitativ. Zu diesem Zweck vermischt man die gesondert in verdünnter Soda gelösten molecularen Mengen der Ketoxystearinsäure und des salz. Hydroxylamins und erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Die gebildete Seiflösung wird unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure zersetzt, das ausgeschiedene stickstoffhaltige Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung bis zur Entsäuerung mit Wasser geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verjagen des Aethers hinterbleibt die Ketoximoxystearinsäure als ein in der Kälte nicht festwerdendes Oel, das beim Kochen, und sogar bei längerem Stehenlassen mit verdünnten Mineralsäuren, unter Rückbildung der Ketooxystearinsäure Hydroxylamin abspaltet.

Ber. für $C_{18}H_{35}O_4N$.

Procente: C 65.65, H 10.64, N 4.25.

Gef. » » 65.16, » 10.61, » 4.6.

Für sich erhitzt schäumt die Ketoximoxystearinsäure stark auf, bräunt sich plötzlich, wird dickflüssiger und stösst zuletzt Dämpfe einer hochsiedenden, nach Thieröl widrig riechenden Flüssigkeit aus. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv braunroth. Mit Natronkalk erhitzt liefert sie ein ziemlich farbloses Destillat, dessen Dampf süßlich aminartig riecht und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn schön roth färbt.

Die beiden letzteren Versuche waren von dem Gesichtspunkte aus unternommen worden, dass nach der oben entwickelten Constitutionsformel dieser Säure das alkoholische Hydroxyl und die NOH-Gruppe sich an α -, δ -Kohlenstoffatomen befinden und dadurch zur Pyrrolbildung (resp. hydrirter Pyrrole) neigen sollen. Dies ist wohl auch die Ursache der Fichtenspahnreaction. Dieser Schluss fand noch Bestätigung, als auch die Ketooxystearinsäure nach kurzem Kochen mit alkoholischem Ammoniak und Versetzen mit Salzsäure einen Fichtenspahn intensiv roth färbte. Ehe ich aber noch das Product der Reaction der Ketooxystearinsäure mit alkoholischem Ammoniak in analysenreinem Zustande gewonnen hatte, machte mich einen Augenblick der Umstand irre, dass schon die Ketooxystearinsäure selbst, ohne vorherige Behandlung mit Ammoniak, dieselbe Fichtenspahnreaction gab. Es stellte sich hierbei heraus, dass die benutzte, übrigens schön krystallisirte Säure wohl in Folge ihres längeren Aufbewahrens an der Labora-

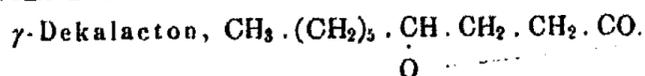
toriumsluft kleine Mengen Ammoniak aufgenommen hatte, die ausreichten, die höchst empfindliche Reaction hervorzurufen.

Ueberhaupt dürfte das von der Ketostearinsäure und Ketoximostearinsäure Baruch's vielfach abweichende Verhalten der vorbeschriebenen Ketooxystearinsäure und Ketoximoxystearinsäure sowie die schlechten Ausbeuten von der in den Ricinölsäurederivaten mehr vorhandenen Hydroxylgruppe, welche wie für die Ricinölsäure lange bekannt¹⁾, sie zur Condensation mehrerer Moleküle unter Wasseraustritt geneigt macht, bedingt sein. Ausserdem spielt hierbei auch die relative Stellung der Hydroxylgruppe in der oben bezeichneten Weise eine unliebsame Rolle.

Beckmann'sche Umlagerung der Ketoximoxystearinsäure. Diese Umlagerung wurde vergeblich nach der von Baruch angegebenen, wie auch nach anderen gebräuchlichen Umlagerungsmethoden (mit Phosphorsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Essigsäure, Salzsäuregas in absolut-ätherischer Lösung) versucht. Stets fand Hydroxylaminabspaltung statt und bei Anwendung concentrirter Schwefelsäure auch Bildung harziger, halbfester Nebenproducte.

Die relativ besten Resultate ergab die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf die gekühlte absolut-ätherische Lösung der Ketoximoxystearinsäure. Aber auch diese Methode gab neben der gewünschten Umlagerung Complicationen, die es verhinderten, ein einheitliches Product zu erhalten. Es fand nämlich sowohl eine theilweise Substitution des alkoholischen Hydroxyls durch Chlor, als auch partielle Spaltung der gebildeten Umlagerungsproducte statt. Das erhaltene braune Oel erwies sich aber doch insofern als Umlagerungsproduct, als es den in bedeutender Menge vorhandenen Stickstoff nicht mehr in der Hydroxylaminform enthielt. Auf die Reindarstellung des Umlagerungsproductes musste jedoch bei dieser Sachlage verzichtet und die hydrolytische Spaltung mit der Rohsubstanz ausgeführt werden. Die Spaltung wurde durch 8stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—200° bewerkstelligt.

Die gebildeten Spaltungsproducte wurden in folgender Weise getrennt: Der aus einer gelben, sauren Flüssigkeit und einem tiefbraunen, dicken Oele bestehende Rohriubalt wurde zunächst im Wasserdampfstrom destillirt.



In die Vorlage geht mit dem condensirten Wasser ein seifenartig riechendes Oel über, das nach Aufnahme mit Aether, Durchschütteln der ätherischen Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser, Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verjagen des Aethers

¹⁾ Juillard, Bull. soc. ind. Mulhouse 1892.

wiederholt destillirt wurde. Der grösste Theil destillirte constant bei 281—282°; das Destillat war in Soda unlöslich, löste sich dagegen in Alkalien auf und stellte also ein Lacton dar. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Säuren wieder ausgeschieden. Es erwies sich als identisch mit dem zuerst von Fittig und Schneegans¹⁾ dargestellten γ -Dekalacton, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$.

O

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$.
 Procente: C 70.58, H 10.58.
 Gef. » » 70.06 u. 70.51, » 10.59 u. 10.67.

γ -Oxydecylsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Die
 OH

freie Oxydecylsäure wurde aus dem Lacton nach den Angaben von Fittig dargestellt und ergab, ihrer grossen Neigung zur Rückverwandlung in das Lacton wegen, die folgenden, etwas zu hohen Analysenzahlen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$.
 Procente: C 63.83, H 10.64.
 Gef. » » 64.46, » 10.97.

Platindoppelsalz des α -Hexyltrimethylenamins,
 $(\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

Nachdem aus dem Spaltungsgemische das Dekalacton entfernt ist, hinterbleibt neben grossen Mengen eines harzigen halbfesten Products eine saure Flüssigkeit, die die übrigen Spaltungsproducte gelöst enthält. Behufs Isolirung derselben wird die Flüssigkeit heiss von dem öligen Harz abfiltrirt, mit überschüssiger Natronlange versetzt und weiter im Wasserdampfströme destillirt. Mit dem Wasser geht eine ammoniakalisch riechende, in wässriger Lösung verbleibende Substanz über, die mit Salzsäuredämpfen Nebel bildet und mit Säuren zu Salzen zusammentritt.

Das salzsaure Salz ist zerfliesslich und liefert durch Einwirkung festen Kalis das freie Amin als in Alkohol, Aether und Wasser leicht lösliches Oel. Mit Platinchlorid in nicht zu verdünnter salzsaurer Lösung giebt es ein gelbes Platindoppelsalz.

Analyse des bei 75° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Platindoppelsalzes.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Pt}$.
 Procente: Pt 28.12, C 31.24, H 5.75.
 Gef. » » 28.37, 28.3, » 31.98, 31.31, » 6.55, 5.80.

Die vorstehenden Zahlen zeigen, dass nicht das, angesichts der Bildung des γ -Dekalactons, erwartete β -Oxynonylamin, sondern ein

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 92.

Anhydrid desselben, das α -hexylirte Trimethylenimin entstanden ist. Die Verbindung giebt auch thatsächlich keine Isonitril- und Senfölsreaction, ist demgemäss kein primäres Amin. Brom addirt es ebenfalls nicht, — was die etwaige Bildung eines ungesättigtenamins, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$, ausschliesst. Die Löslichkeit in Wasser und der Geruch, endlich die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, die den Oxyaminen abgeht, sprechen gleichfalls für diese Annahme.

In dem Destillationsrückstande müssen nunmehr die Natriumsalze der beiden noch fehlenden Bruchstücke der Umlagerungsproducte, und zwar der 8-Aminooctansäure und *n*-Heptandicarbonsäure, enthalten sein.

n-Heptandicarbonsäure (Azelaänsäure),
 $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$.

Säuert man den eben erwähnten Destillationsrückstand mit Salzsäure an, dampft zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, so bleibt Kochsalz ungelöst, und in die alkoholische Lösung geht die Dicarbonsäure und das salzsaure Salz der Aminosäure. Diese Lösung wird durch Abdampfen vom Alkohol befreit, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und die beim Abkühlen rasch sich ausscheidenden Krystallblättchen der in Wasser schwer löslichen Säure abfiltrirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigt diese den richtigen Schmp. $107-108^\circ$ und alle von Laurent¹⁾ und Arppe²⁾ angegebenen charakteristischen Eigenschaften der Azelaänsäure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$.

Procente: C 57.44, H 8.51.

Gef. » » 57.20, » 8.85.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ag}_2$.

Procente: Ag 53.7.

Gef. » » 53.5.

Um das letzte Spaltungsproduct, die 8-Aminooctansäure zu gewinnen, wurde das Filtrat von der ausgeschiedenen Azelaänsäure mit frisch gefülltem Silberoxyd gekocht und noch heiss filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Silbersalz der Aminosäure aus. Das bei 100° getrocknete, lichtempfindliche Salz ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{Ag}$.

Procente: Ag 40.60.

Gef. » » 40.49.

Die freie Aminosäure wird erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Suspension des Silbersalzes in Wasser und Eindampfen der abfiltrirten wässrigen Lösung. In kaltem Wasser ist sie

¹⁾ Ann. d. Chem. [2] 66, 172, 1837.

²⁾ Ann. d. Chem. 124, 86, 1863.

ziemlich schwer, dagegen sehr leicht in Alkohol und heissem Wasser löslich, Schmp. 172°. Mit Erdmetallsalzlösungen giebt sie weisse Niederschläge. In salzsaurer Lösung liefert sie mit Platinchlorid ein schön gelbes, in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{26}N_2Cl_6O_4Pt$.

Procente: C 26.39, H 4.96, Pt 26.71, Cl 29.28.

Gef. » » 26.38, » 5.18, » 26.6, » 29.02.

Das salzsaure Salz der γ -Aminooctansäure hat den Schmelzpunkt 147°.

Organ.-Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

573. Victor Meyer, W. Riddle und Th. Lamb: Verfahren zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei Glühbitze¹⁾.

(Eingegangen am 10. November.)

In zwei vorläufigen Mittheilungen²⁾ haben V. Meyer und W. Riddle ein Verfahren skizzirt, mit dessen Hülfe sie die Schmelzpunkte der bekanntesten anorganischen Salze luftthermometrisch bestimmt haben. Sie bezeichneten ihre Resultate indessen nur als vorläufige, da das benutzte Luftthermometer aus Platin sehr klein war und daher die gemessenen Luftvolumina, selbst bei beträchtlich von einander abweichenden Temperaturen, nur geringe Unterschiede aufweisen konnten. Unser Wunsch ging daher zunächst dahin, die früheren Versuche mit einem grösseren Luftthermometer zu wiederholen.

Wir haben uns deshalb durch die Firma W. C. Heräus in Hanau ein 3 mal so grosses Thermometer nebst allen weiter erforderlichen Platinapparaten in geeigneten Dimensionen herstellen lassen. Um bei den, im Anfang der Arbeit nicht selten nothwendigen Reparaturen der Apparate Zeitverluste zu vermeiden, war es nothwendig, sowohl das Thermometer als den grossen Platintiegel zum Schmelzen der Salze, sowie alle übrigen Platintheile des Apparates in je 2 Exemplaren anfertigen zu lassen. Auf diese Weise war es uns möglich,

¹⁾ Für die nachstehend mitgetheilte Untersuchung waren Platinapparate von grosser Kostbarkeit erforderlich. Die zur Beschaffung derselben erforderlichen Mittel wurden mir durch den »Elizabeth Thompson Science Fund« in Boston zur Verfügung gestellt, dessen Verwaltung die Güte hatte, mir den Betrag von 1250 \mathcal{M} zum Zwecke der Erwerbung der nothwendigen Apparate zu übersenden. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Unterstützung, welche meiner Arbeit dadurch zu Theil geworden ist.

V. Meyer.

²⁾ Diese Berichte 26, 2443, und 27, 766.

die Arbeit ohne Unterbrechung fortzusetzen, auch wenn einzelne Theile des Apparates sich zur Reparatur in den Werkstätten der Firma Heräus befanden.

Nach Empfang des grösseren Thermometers haben wir zunächst unsere Versuche genau in der früher beschriebenen Weise wiederholt.

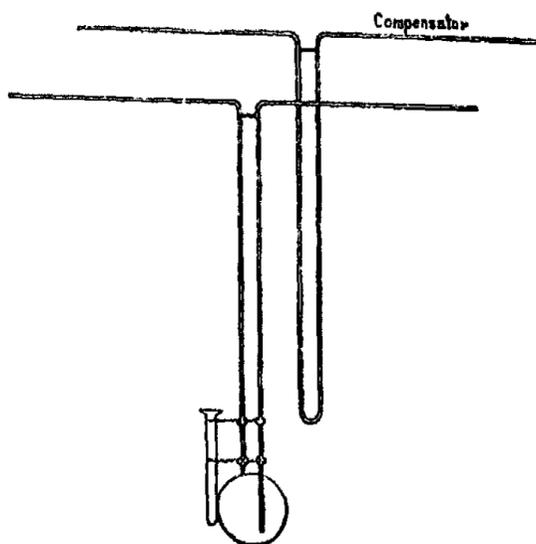
Es wurde also das zu untersuchende Salz in den Schmelztiegel gebracht, im Perrot'schen Ofen geschmolzen, das Luftthermometer in die Schmelze gesenkt und dann die Masse ausserhalb des Ofens erkalten gelassen, unter fortwährendem Umrühren mit einem Plainrührer, welcher den Erstarrungspunkt der flüssigen Masse dadurch anzeigte, dass er in der Schmelze stecken blieb. Sobald dieser Punkt eintrat, wurde die Temperatur in der bekannten Weise ermittelt, durch Verdrängen des Luft- oder Stickstoffinhalts mit Salzsäuregas und Aufsammlen über Wasser. Mit dem Compensator wurde in gleicher Weise verfahren, um den herausragenden, schädlichen Raum des Thermometers unwirksam zu machen.

Zu unserer Ueberraschung erhielten wir nunmehr, obwohl doch das Thermometer so viel grösser war als das früher benutzte, Zahlen, welche im Allgemeinen keine grössere Uebereinstimmung zeigten als die zuvor erhaltenen; die einzelnen Werthe lagen, bei einer Versuchstemperatur von ca. 600—1000°, immerhin noch sehr erheblich von einander entfernt. Da dies unmöglich mehr auf Fehler in der Messung des Luftvolumens zurückgeführt werden konnte, so kamen wir auf die Vermuthung, dass der Fehler auf der Zähigkeit und dem geringen Wärmeleitungsvermögen der erstarrenden Salzmasse beruhe. Dies ist in der That der Fall. Wenn in einem Gefäss mit schmelzendem Eis, dessen Inhalt fortdauernd gerührt wird, die Temperatur überall 0° beträgt, so ist eine ähnliche Constanz der Temperatur in einem grösseren Quantum glühend geschmolzenen und erstarrenden Salzes in weniger vollkommenem Maasse vorhanden; es ist vielmehr — bei der doch immerhin beschränkten Innigkeit der Mischung in dem flüssigen Ringe, welcher durch die Thermometerkugel einerseits und die Tiegelwände andererseits abgegrenzt wird — eine merkliche Verschiedenheit der Temperaturen an verschiedenen Stellen der Masse nicht zu vermeiden. Wir konnten uns überzeugen, dass bisweilen auf der einen Seite des Thermometers der Rührer stecken blieb, während er auf der anderen Seite in der glühenden Masse noch ziemlich leicht beweglich war. Die Folge hiervon ist, dass die Thermometerkugel einen merklich verschiedenen Grad von Erhitzung erfährt, je nachdem sie an der einen oder anderen Stelle des Tiegelinhaltes sich befindet, und hierdurch ergeben sich Verschiedenheiten der Resultate, welche bei einem und demselben Salze unter Umständen auf eine erhebliche Höhe steigen können.

Hiernach mussten wir uns entschliessen, das Verfahren gänzlich zu modificiren, und nicht mehr den Erstarrungspunkt einer grossen, sondern vielmehr den wirklichen Verflüssigungspunkt einer möglichst kleinen Substanzprobe zu bestimmen. Offenbar wird bei schlecht leitenden Substanzen die Aussicht, alle Theile derselben auf gleiche Temperatur zu erhitzen, um so grösser sein, je kleiner die Substanzprobe ist, und zudem wird, wenn nicht der Zeitpunkt des Erstarrens, sondern vielmehr der Augenblick des wirklichen Schmelzens dieser kleinen Probe bestimmt wird, die Zähigkeit der auf den Schmelzpunkt erhitzten Masse den zuvor geschilderten schädlichen Einfluss nicht üben können.

So gelangten wir dann zu einem Verfahren, welches sich der in der organischen Chemie üblichen Methode der Schmelzpunktsbestimmung sehr nähert. Es wurde nämlich eine kleine Substanzprobe in einer ziemlich engen Platinröhre (von ca. 5 mm lichter Weite), deren Wandstärke der des Luftthermometers annähernd gleich war, unmittelbar neben das Luftthermometer gebracht, indem sie an demselben mit starkem Platindraht befestigt wurde, Thermometer und Substanzprobe wurden dann in ein geschmolzenes Salz, das als Erhitzungsbad diente, eingetaucht und der Augenblick der Verflüssigung der Substanzprobe beobachtet. Hierdurch wurden nicht nur die zuvor geschilderten Fehler vermieden, sondern es ward auch noch der für kostbare Substanzen sehr wesentliche Vortheil erreicht, dass die Substanzmenge, welche für den Versuch erforderlich ist, auf ein Minimum herabgedrückt wird.

Figur 1.



Um den Augenblick der Verflüssigung zu bestimmen, wird ein sehr feiner Platindraht, an dessen Ende ein dickeres Stück Platin.

befestigt ist, in das Substanzröhrchen eingeführt, während die Substanzprobe durch Erhitzen des Röhrchens über dem Gebläse geschmolzen wird. Das dicke Platinstück wird in die Substanz fest eingeschmolzen, während der dünne Draht aus dem Substanzrohr herausragt. Das freie Ende desselben wird über eine Rolle gewunden und durch ein Gewicht beschwert, welches über einer kleinen Glocke hängt. In dem Augenblicke, da die Substanz schmilzt, wird der dünne Platindraht frei beweglich, das Gewicht an seinem Ende stürzt herab, trifft die Glocke und es ertönt ein Klang, welcher den Moment des Schmelzens bezeichnet. In diesem Augenblicke wird die Temperaturmessung vorgenommen.

Das Verfahren, so einfach es nach dieser Beschreibung erscheint, bedarf doch einer gewissen Einübung. Vor Allem ist die Einschmelzung des Platinfädchens mit grosser Sorgfalt vorzunehmen und besonders darauf zu achten, dass derselbe nicht durch ein Tröpfchen erstarrter Substanz, welche etwa in dem höheren Theile des Röhrchens hängen geblieben ist, festgehalten wird. Auch soll die Substanzprobe möglichst in dem Augenblicke durch das fallende Gewicht emporgezogen werden, in welchem eben der äussere Rand derselben geschmolzen ist. Ob dies geschehen, ist daran zu erkennen, dass ein Cylinderchen fester Substanz an dem Platindraht hängt. Wenn dies der Fall ist, so kann sicher angenommen werden, dass der Versuch einen völlig normalen Verlauf genommen.

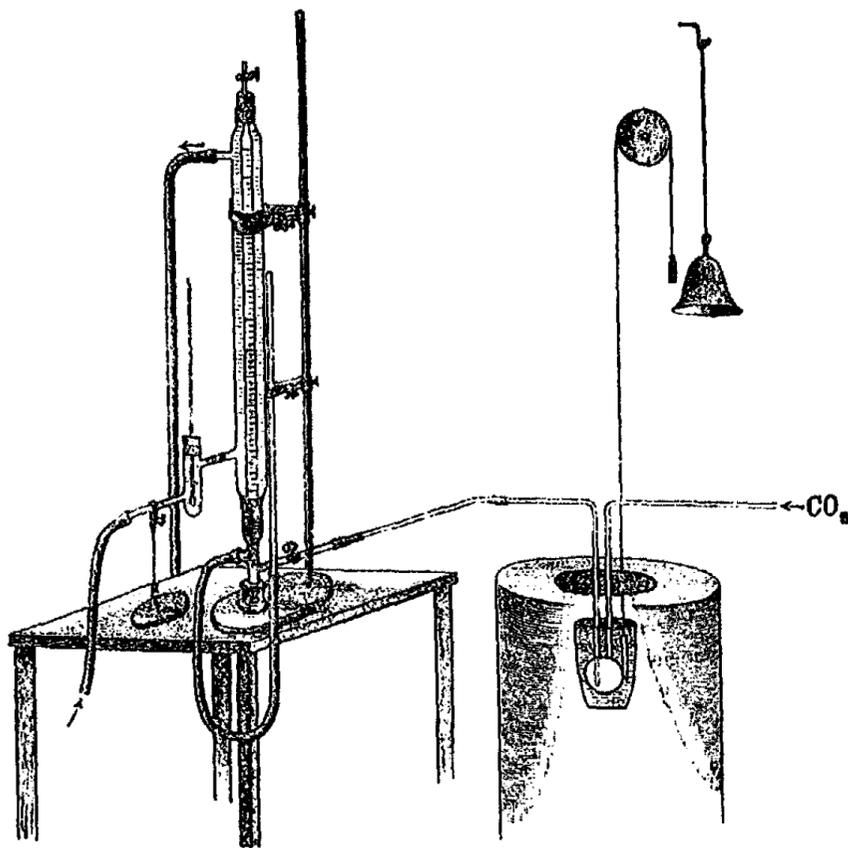
Wer mit dem Thermometer zu arbeiten beabsichtigt, wird gut thun, zur Einübung erst eine Anzahl von Siedepunktsbestimmungen mit Wasser auszuführen. — Wer Schmelzpunkte damit bestimmen will, möge erst solche von genau untersuchten Substanzen, wie Naphtalin, Anthrachinon, nehmen, um die nöthige Vorübung zu gewinnen.

Bei der Untersuchung von Salzen, welche bei niederer Temperatur Wasser enthalten, achte man vor Allem darauf, dieselben durch andauerndes Schmelzen vollkommen von diesem zu befreien.

Die Anwendung von Salzsäure zum Verdrängen der Luft haben wir verlassen, da aus Luft und Salzsäure bei Gegenwart von glühendem Platin leicht etwas Chlor entwickelt wird und dadurch die Gasmenge, welche zur Messung gelangt, verringert wird.

Wir schritten daher zur Anwendung von Kohlensäure, welche die Luft verdrängt und über äusserst concentrirte Kalilauge führt, die sich direct in einem engen Messrohre befindet. Zum Aufsammeln wurde eine Vorrichtung benutzt, welche nach dem Muster des H. Schiffschens Stickstoffbestimmungsapparates construirt ist. Das getheilte Rohr ist indessen enger, um die Messung der kleinen Volumina zu

Figur 2.



einer möglichst genauen zu machen, und mit einem Mantel umgeben, durch welchen das Wasser der Leitung in raschem Strome fließt. Die Temperatur wird unmittelbar nach dem Ausfluss aus dem Mantel in einem daneben befestigten Gefässe gemessen. Diese Einrichtung erlaubt, den Messapparat nahe dem glühenden Ofen aufzustellen und dort auch die Volumablesungen vorzunehmen.

Das Einführen des Tiegels in den Perrot'schen Ofen geschah mit Hilfe eines Korbes aus starkem Platindraht, in welchen der Tiegel eingehängt wurde, und welcher an einem geeigneten Stativ aus Eisen befestigt war. Der Tiegel hängt also frei schwebend in dem Ofen. Das Einführen des Tiegels mit einer Zange haben wir nach den ersten Versuchen ganz aufgegeben, da Verunreinigungen so nicht leicht zu vermeiden sind und Tiegel und Thermometer dann überraschend schnell angegriffen werden.

Es sei bemerkt, dass wir andere Gase als Luft für die Füllung des Thermometers schliesslich gar nicht mehr angewandt haben. Anfangs benutzten wir Stickstoff, welcher durch Salzsäure verdrängt

wurde, doch ist es schwierig, grosse Mengen desselben, wie sie bei den andauernden Versuchen gebraucht werden, luftfrei zu erhalten. Wasserstoff ist ganz unbrauchbar, da er das glühende Thermometer stark angreift und rasch brüchig macht. Aus diesem Grunde haben wir denselben nach den ersten Versuchen nicht mehr angewandt, — nicht aus Furcht vor Diffusion, welche ja bei dem in ein Salzbad versenkten Thermometer nicht in erheblichem Maasse eintreten kann.

Schliesslich möge noch Folgendes über die Methode im Allgemeinen bemerkt werden:

Es ist bei denselben, wie bei den Schmelzpunktsbestimmungen, die in der organischen Chemie üblich sind, die Voraussetzung gemacht, dass das Thermometer und die Substanzprobe dieselbe Temperatur haben, was wiederum voraussetzt, dass das Erhitzungsbad an allen Stellen annähernd denselben Erhitzungsgrad angenommen habe. Vollkommen wird beides niemals erreicht sein und es schien uns wünschenswerth, Auskunft darüber zu erhalten, in wie weit die Annäherung an diesen Zustand bei unseren Versuchen erreicht sei. Aus diesem Grunde wurden im Tiegel, möglichst weit von einander entfernt, zwei Schmelzröhrchen in dem Erhitzungsbad angebracht, von welchen jedes mit einem Läuteapparat verbunden war. In den Schmelzröhrchen befand sich Kaliumsulfat, die Erhitzung geschah, wie stets, im Perrot'schen Ofen. Wäre die Erhitzung des Bades dem geschilderten Idealzustande vollkommen entsprechend, so hätten offenbar beide Glocken im selben Momente ertönen müssen. In Wahrheit ergab sich aber bei 5 Versuchen ein Zeitunterschied von im Mittel 8 Secunden zwischen den beiden Signalen. Kaliumsulfat ist das höchstschmelzende der von uns untersuchten Salze. Wir stellten deswegen noch die entsprechenden Versuche mit einem der niedrigstschmelzenden derselben, dem Jodkalium, an. Hierbei ergab sich ein Zeitunterschied von etwa derselben Grösse. — im Maximum 10 Secunden. — Um zu erfahren, ob dies Zeitintervall einen nennenswerthen Fehler bedinge, führten wir nun Schmelzpunktsbestimmungen mit Kaliumsulfat in der Weise aus, dass wir die Temperatur erst 8 Secunden nach dem Ertönen des Signales bestimmten.

Wir fanden in 2 Versuchen Schmelzpunkte, welche nur um 5° von einander abwichen und mit den, in den Hauptversuchen erhaltenen Werthen nahe übereinstimmten.

Hierdurch ist gezeigt, dass der angegebene Umstand keinen merklichen Einfluss auf die Resultate der Schmelzpunktsbestimmungen übt.

Berechnung des Thermometerinhalts und der
Temperaturen.

Die Formeln zur Berechnung der genannten Werthe gestalteten sich bei Anwendung von concentrirter Kalilauge einfacher als bei der Anwendung von Wasser, in sofern die Tension des Wasserdampfes und damit auch der Barometerstand ausser Betracht fällt. Die Capacität des Thermometers bei 0° wurde früher nach der Formel¹⁾ berechnet:

$$V = \frac{(A - a)(b - w_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \gamma t)(1 + \alpha t_1)}$$

Wird w_1 (Tension des Wasserdampfes) = 0, so fällt der Werth b (Barometerstand) aus der Formel. Ebenso wenig kommt derselbe bei Berechnung der Temperaturen mehr in Betracht. In der früher benutzten Formel:

$$v = \frac{H - h(b_1 - w_2)}{b_1(1 + \alpha t_2)}$$

fällt der Werth b_1 (Barometerstand) ebenfalls fort, wenn $w_2 = 0$ wird.

Es brauchen also jetzt bei der ganzen Untersuchung Barometerstände nicht mehr abgelesen zu werden.

Dies im ersten Augenblicke paradox erscheinende Resultat wird leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass der Zustand der Luft in dem Thermometer von dem Barometerstand in derselben Weise abhängig ist, wie derjenige in der Messröhre, sobald nicht in jener die Tension des Wasserdampfes eine Aenderung des Druckes bedingt.

Die Temperaturen werden wiederum nach der Formel:

$$T = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}$$

ausgerechnet.

Inhalt des Thermometers bei 0°.

Für den Inhalt des Thermometers bei 0° kommen verschiedene Werthe in Betracht. Dies beruht darauf, dass einerseits verschiedene Compensatortheile benutzt wurden — die Platintheile waren zwar immer die gleichen, nicht aber die Glassstücke — und dass ferner die Capacität der Platinkugel, nachdem dieselbe mehrfach bei sehr hoher Temperatur angewandt worden war, eine Aenderung erlitt. Es war daher nothwendig, häufig erneute Controlen des Thermometerinhaltes vorzunehmen.

¹⁾ Ueber die Bedeutung der Buchstaben vergl. diese Berichte 26, 2445.

Die folgenden Zahlen wurden ermittelt:

Inhalt bei 0° C

A	a	t	t ₁	
26.00	1.20	15.00	12.90	= 24.98
25.94	1.20	15.00	12.25	= 24.98
26.05	1.07	14.00	14.00	= 24.98

I.

A	a	t	t ₁	
26.08	1.18	17.00	17.00	= 24.89

II.

A	a	t	t ₁	
24.70	0.95	19.00	17.00	= 23.91

III.

A	a	t	t ₁	
24.87	0.95	19.00	17.50	= 24.04

IV.

Der Werth I hat Geltung für die Versuche mit CsJ, RbI, NaBr, KBr, K₂CO₃, K₂SO₄ und KCl.

Der Werth II gilt für die Bestimmungen mit NaI, KI und Na₂CO₃ (zwei Resultate).

Der Werth III für NaCl, SrCl₂, BaCl₂, Na₂SO₄ und Na₂CO₃ (drei Resultate).

Der Werth IV für CaCl₂ allein.

Der Inhalt ist berechnet nach der Formel:

$$\frac{(A - a)(1 + \alpha t)}{(1 + \gamma t)(1 + \alpha t_1)}$$

Im Folgenden geben wir die von uns gefundenen Zahlen:

Chlornatrium.

Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	6.97	0.55	18.00	6.02	820
2	7.00	0.55	18.00	6.05	814
3	7.01	0.55	17.90	6.06	813
4	7.00	0.55	18.00	6.05	814
5	6.98	0.55	17.80	6.04	816

Bromnatrium.
Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	7.78	0.7	16.5	6.68	759
2	7.77	0.7	16.5	6.67	757
3	7.77	0.7	16.5	6.67	757

Jodnatrium.
Bad: NaI + KI

	H	h	t	v	T
1	8.57	0.85	13.8	7.34	660
2	8.57	0.85	13.8	7.34	660
3	8.55	0.85	14.0	7.33	660
4	8.52	0.85	14.5	7.31	663
5	8.57	0.85	14.5	7.33	660
6	8.53	0.85	14.5	7.30	664
7	8.56	0.85	14.8	7.31	663

Chlorkalium.
Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	7.45	0.68	15.0	6.42	800
2	7.44	0.68	14.5	6.41	801
3	7.44	0.68	14.5	6.41	801
4	7.44	0.68	14.5	6.41	801
5	7.45	0.68	15.0	6.43	797

Bromkalium.
Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	7.98	0.75	15.0	6.9	722
2	7.98	0.75	15.0	6.9	722
3	7.98	0.75	15.0	6.9	722

Jodkalium.
Bad: NaI + KI.

	H	h	t	v	T
1	8.35	0.84	13.9	7.15	688
2	8.37	0.84	13.9	7.16	682
3	8.35	0.84	13.2	7.17	681
4	8.35	0.84	13.8	7.15	688

Kohlensaures Natrium.
Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T	
1	7.15	0.69	15.4	6.13	845	} Inhalt II
2	7.16	0.69	15.0	6.11	848	
3	6.78	0.58	16.5	5.85	852	} Inhalt III
4	6.79	0.58	16.8	5.85	852	
5	6.78	0.58	16.5	5.85	852	

Kohlensaures Kalium.
Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	7.03	0.7	15.0	6.00	875
2	7.03	0.7	15.0	6.00	875
3	7.03	0.7	15.0	6.00	875
4	7.00	0.7	19.0	5.93	886
5	7.03	0.7	17.0	5.95	882

Schwefelsaures Natrium.
Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	6.77	0.59	18.0	5.80	861
2	6.78	0.59	18.8	5.79	864
3	6.76	0.59	18.0	5.78	866
4	6.77	0.59	18.0	5.80	861
5	6.78	0.59	18.7	5.79	864

Schwefelsaures Kalium.
Bad: Na₂CO₃ + K₂CO₃.

	H	h	t	v	T
1	5.90	0.55	14.0	5.09	1081
2	5.93	0.55	15.0	5.10	1078
3	5.94	0.55	15.0	5.11	1075

Chlorcalcium.
Bad: NaCl + KCl.

	H	h	t	v	T
1	7.15	0.63	17.5	6.13	806
2	7.14	0.63	17.5	6.12	808
3	7.16	0.63	18.0	6.12	808
4	7.15	0.63	17.5	6.13	806
5	7.17	0.63	17.8	6.14	804

Zu dem Versuche diente reinstes käufliches geschmolzenes Chlorcalcium. Um dasselbe von etwa vorhandenen Oxychloriden zu be-

freien, wurde dasselbe vorher ein Platintiegel in einem Salzsäuregasstrome geschmolzen, welches mittels einer Röhre aus Platin eingeleitet ward.

Chlorstrontium.
Bad: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$.

	H	h	t	v	T
1	7.01	0.68	16.3	5.97	829
2	7.00	0.68	16.3	5.96	834
3	7.00	0.68	16.7	5.96	834
4	7.02	0.68	17.2	5.96	834
5	7.03	0.68	17.5	5.97	829

Das Salz wurde wie das Chlorcalcium gereinigt.

Mit Bezug auf die beiden zuletzt behandelten Salze müssen wir hervorheben, dass sie sich leichter zersetzen und weniger leicht rein zu erhalten sind, als die übrigen, welche wir untersucht haben. Die Sicherheit der Resultate bei diesen beiden Salzen wird dadurch eine geringere, wie bei den anderen.

Chlorbaryum.
Bad: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$.

	H	h	t	v	T
1	6.48	0.63	16.5	5.52	920
2	6.48	0.63	16.5	5.52	920
3	6.43	0.63	15.8	5.48	928
4	6.48	0.63	16.3	5.52	920
5	6.47	0.63	16.3	5.51	921

Jodrubidium.
Bad: $\text{NaI} + \text{KI}$.

	H	h	t	v	T
1	8.73	0.90	12.5	7.48	641
2	8.73	0.90	13.0	7.47	642
3	8.73	0.90	13.0	7.47	642
4	8.73	0.90	12.5	7.48	641

Jodcaesium.
Bad: $\text{NaI} + \text{KI}$.

	H	h	t	v	T
1	9.03	0.95	15.1	7.66	620
2	9.03	0.95	15.0	7.66	620
3	8.90	0.95	12.4	7.60	626
4	9.00	0.95	12.6	7.69	617
5	8.98	0.95	13.0	7.66	620
6	9.02	0.95	15.1	7.63	623

Die höchst kostbaren Präparate von völlig reinem Jodcäsium und Jodrubidium verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Hugo Erdmann in Halle a S.

Im Folgenden geben wir eine Zusammenstellung der von uns gefundenen Schmelzpunkte.

Wir fanden:

	Mittel
Chlornatrium	815.4°
Bromnatrium	757.7°
Jodnatrium	661.4°
Chlorkalium	800.0°
Bromkalium	722.0°
Jodkalium	684.7°
Kohlensaures Natrium	849.2°
Kohlensaures Kalium	878.6°
Schwefelsaures Natrium	863.2°
Schwefelsaures Kalium	1078.0°
Jodrubidium	641.5°
Jodcäsium	621.0°
Chlorcalcium	806.4°
Chlorstrontium	832.0°
Chlorbaryum	921.8°

Diese Zahlen, zu welchen wir nach 1 $\frac{1}{2}$ jähriger Beschäftigung mit der Methode endlich gelangten, weichen zum Theil beträchtlich von den früher von uns erhaltenen, damals freilich nur als vorläufige bezeichneten und nur zur Erläuterung der Methode mitgetheilten ab. Sogar die Reihenfolge der Schmelzpunkte der in der Tabelle angeführten Salze hat sich verändert. Die Schwierigkeiten, welche einer genauen Bestimmung entgegenstehen, haben wir erst im Laufe der Untersuchung in ihrem ganzen Umfange kennen gelernt, denn auch bei den anfänglichen, zum Theil mit grossen Fehlern behafteten Versuchen hatten wir doch bei ein und demselben Salze nicht allzu sehr von einander abweichende Resultate erhalten. Um sich nun zu überzeugen, dass die Reihenfolge der Schmelzpunkte, wie wir sie jetzt mittheilen, die richtige ist, kann man folgendes einfache Verfahren zu einer

Vergleichenden Schmelzpunktsbestimmung

benutzen, welches keinerlei Apparate erfordert und in jedem Laboratorium in wenigen Minuten ausgeführt werden kann.

Auf ein gewölbtes Platinblech — wir benutzten den Deckel eines sehr grossen Platintiegels — legt man 2 Platindrähte von gleicher

Dicke und Länge, an deren Enden sich je eine Perle der zu vergleichenden Salze befindet. Die Perlen werden dicht neben einander in die Mitte des Deckels gelegt und dieser in einiger Höhe über die Spitze der Flamme eines Bunsen'schen 3- oder 15-Breuners gebracht. Nunmehr wird der Brenner entzündet und beobachtet, welche der beiden Perlen zuerst schmilzt. Die Beobachtung ist noch sicherer, wenn man den Deckel etwas schief stellt und darauf achtet, welche von den Perlen zuerst hinabgleitet. Nach dieser groben, aber zum Zwecke der raschen Vergleichung sehr geeignete Methode ermittelten wir für die von uns untersuchten Salze folgende Reihenfolge, zu deren Ermittlung wir jedes Salz zweimal untersuchten, indem wir es einmal mit einem niedriger und einmal mit einem höher schmelzenden verglichen:

Diese vergleichende Methode führt zu derselben Reihenfolge, wie sie sich aus unseren Messungen ergibt:

Vergleichende Beobachtung: (Perlon)	Ergebnisse der Messung: Mittel
Jodcäsium	621.0°
Jodrubidium	641.5°
Jodnatrium	661.4°
Jodkalium	684.7°
Bromkalium	722.0°
Bromnatrium	757.7°
Chlorkalium	800.0°
Chlorcalcium	806.4°
Chlornatrium	815.4°
Chlorstrontium	832.0°
Kohlensaures Natrium	849.2°
Schwefelsaures »	863.2°
Kohlensaures Kalium	878.6°
Chlorbaryum	921.8°
Schwefelsaures Kalium	1078.0°

Zum Schlusse fügen wir einen Vergleich der von anderen Forschern und der von uns erhaltenen Resultate bei. Auf die Bestimmungen von Carnelley glauben wir nur kurz hinweisen zu sollen, da die von ihm benutzte Methode der Natur der Sache nach nur eine annähernde Schätzung, nicht aber eine exacte Messung der Temperatur gewähren kann. Zur Vergleichung eignen sich dagegen die bekannten Versuche Le Chatelier's¹⁾, welcher im Jahre 1887 den Schmelzpunkt von Salzen thermo-elektrisch bestimmte. Wir stellen im Folgenden

¹⁾ Bull. Soc. Chem. 1887, 47, 300.

die Werthe, welche Le Chatelier und wir bei der Untersuchung der gleichen Salze erhalten haben, zusammen:

Le Chatelier fand:		Wir fanden:
KCl	740°	800°
NaCl	775°	815°
Na ₂ CO ₃	810°	849°
K ₂ CO ₃	885°	879°
Na ₂ SO ₄	867°	863°
K ₂ SO ₄	1015°	1078°
CaCl ₂	755°	806°
SrCl ₂	840°	832°
BaCl ₂	847°	922°

Wie die Zusammenstellung zeigt, stimmen die beiderseitigen Resultate gut überein nur für K₂CO₃, Na₂SO₄ und SrCl₂. Am grössten ist die Differenz bei KCl, K₂SO₄ und BaCl₂.

Regelmässigkeiten der Schmelzpunkte zeigen sich, wenn man einzelne Gruppen herausnimmt und besonders prüft. Eine annähernd gültige Gesetzmässigkeit ergibt sich bei folgenden Gruppen, in dem Sinne, dass das, in chemischer Hinsicht in der Mitte stehende Salz mit grober Annäherung den in der Mitte liegenden Schmelzpunkt zeigt:

Vergleichung:		
KI	684.7	$\frac{684.7 + 621.0}{2} = 652.8;$ gefunden 641.0.
RbI	641.5	
CsI	621.0	
CaCl ₂	806.4	$\frac{806.4 + 921.8}{2} = 864.1;$ gefunden 832.0.
SrCl ₂	832.0	
BaCl ₂	921.8	
NaCl	815.4	$\frac{815.4 + 661.4}{2} = 738.4;$ gefunden 757.7.
NaBr	757.7	
NaI	661.4	
KCl	800.0	$\frac{800.0 + 684.7}{2} = 742.3;$ gefunden 722.0.
KBr	722.0	
KI	684.7	

Weitergehende Regelmässigkeiten wurden indessen bis jetzt nicht aufgefunden. Während z. B. bei den Halogenverbindungen häufig die Natriumsalze höher schmelzen als die Kaliumsalze; schmilzt doch z. B. KJ höher als NaJ; ferner zeigen Kaliumcarbonat und Kaliumsulfat höher liegende Schmelzpunkte als die entsprechenden Natriumverbindungen. Eine ganz besondere Stellung nimmt Kaliumsulfat ein, dessen Schmelzpunkt um 140° höher liegt als der des nächstniedriger schmelzenden Salzes.

Schliesslich sei es gestattet, der Firma W. C. Heräus in Hanau den aufrichtigsten Dank zu übermitteln für die Liebenswürdigkeit und Geduld, mit welcher sie alle unsere weitgehenden Wünsche betreffend Herstellung, Aenderung und Reparatur der erforderlichen Platinapparate erfüllt hat, sowie für die grosse Liberalität, welche sie uns dadurch erwies, dass sie von jeder Kostenberechnung für die Façon abgesehen hat.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

574. Victor Meyer: Der Molecularzustand des Calomeldampfes.

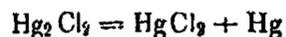
(Eingegangen am 10. November.)

Vor kurzem führten W. Harris und ich¹⁾ eine erneute Untersuchung über den Molecularzustand des Calomels aus, welche im Wesentlichen ergab:

1. Das Calomel hat bei den verschiedensten Temperaturen die dem Werthe Hg_2Cl_2 entsprechende Dampfdichte.
2. Dasselbe zeigt im Dampfzustande nicht die chemische Reaction der Quecksilberoxydul — sondern diejenigen der Oxydsalze.

3. Calomel, welches in einer porösen Thonzelle, die sich in einem mit Gas gefüllten Gefässe befindet, verdampft, giebt, neben Sublimatkrystallen, Quecksilbertröpfchen in relativ erheblicher Menge.

Hieraus ergibt sich, dass der Dampf des Calomels aus Quecksilber und Quecksilberchlorid zusammengesetzt ist; das gänzliche Ausbleiben der Mercurreaction beweist, dass die Zersetzung beim Verdampfen eine vollständige ist. Wir folgerten weiter, dass die Molecularformel des Calomels im festen Zustande nicht $HgCl$ sondern Hg_2Cl_2 sei, dass es aber beim Verdampfen gemäss der Gleichung



zerfällt.

Diese Formel entspricht derjenigen des dem Calomel sehr ähnlichen Kupferchlorürs, welches sicher Cu_2Cl_2 zu formuliren ist, da es in weiten Temperaturintervallen constant die für Cu_2Cl_2 berechnete Dampfdichte zeigt.

Hr. M. Fileti erinnert nun soeben in einer, im Journal für praktische Chemie²⁾ erschienenen Notiz daran, dass er schon im

¹⁾ W. Harris u. V. Meyer, diese Berichte 27, 1482.

²⁾ N. F. 50 (1894), S. 222.

Jahre 1881 zu einem, nach seiner Meinung entscheidenden und zwar entgegengesetzten Resultate gelangt sei, dass uns aber seine, in der *Gazetta chimica*¹⁾ erschienene Abhandlung entgangen sei.

In der That hatten wir leider die Arbeit Fileti's übersehen und ich bedauere dies umso mehr, als wir bemüht gewesen sind, in der Einleitung zu unserer Arbeit einen vollständigen historischen Ueberblick über die Literatur des Gegenstandes zu geben. Ich beile mich daher, Hrn. Collegen Fileti für unser literarisches Versehen um Entschuldigung zu bitten²⁾.

Was nun aber die Sache selbst anbelangt, so vermag ich den Versuchen Fileti's Beweiskraft für die vorliegende Frage nicht zuzuerkennen.

Derselbe hat gefunden:

1. Dass Calomel, in einer Atmosphäre von sublimathaltiger Luft verdampft, die der Formel HgCl entsprechende Dampfdichte zeigt.

2. Dass das Calomel, bei Gegenwart von Sublimat verdampft, eine in den Dampf eingeführte, vergoldete, von kaltem Wasser durchströmte Kupferröhre nicht zu amalgamiren vermag.

Aus diesen Beobachtungen folgert er, dass das Calomel die einfache Formel HgCl besitze und unzersetzt verdampfe.

Diese Schlussfolgerung halte ich für unzutreffend. Dass das Calomel in einer Atmosphäre welche, neben Luft, etwas Sublimatdampf enthält, dieselbe Dampfdichte zeigt, wie in jeder anderen Atmosphäre, beweist nur, dass die Gegenwart einer gewissen Menge von Sublimatdampf in der, die Birne erfüllenden Luft (in Fileti's Versuch ca. 9 ccm Sublimatdampf auf ca. 90 ccm Luft) die thatsächlich nachgewiesene, beim Verdampfen so ausserordentlich leicht eintretende Zersetzung des Calomels in Quecksilber und Quecksilberchlorid nicht aufzuheben vermag. Ich zweifle nicht, dass es auch mit Hülfe grosser Mengen Sublimatdampf schwer sein würde, dies Ziel zu erreichen.

Dass aber der Dampf des Calomels bei Gegenwart von überschüssigem Sublimat auf eine vergoldete abgekühlte Röhre nicht amal-

¹⁾ 1881, 11, 341.

²⁾ Als mildernder Umstand möge angeführt werden, dass wir uns über die Literatur durch Nachschlagen im »Jahresbericht« orientirten, dass aber im Sachregister des Jahresberichtes für 1881 die Fileti'sche Arbeit unmöglich gefunden werden kann. Es kommt in demselben weder »Quecksilberchlorür« noch »Calomel« oder »Kalomel« vor, ebenso wenig ist darin die Arbeit unter »Dampfdichte« oder »Dissociation« aufgeführt. Man kann dieselbe nur finden, wenn man im Autorenregister den Namen des Verfassers aufschlägt, was natürlich für denjenigen, welcher sich über die Literatur des Gegenstandes erst orientiren will, unmöglich ist.

gamirend wirkt, erscheint durchaus verständlich, und zwar aus folgendem Grunde:

Besteht der Dampf desselben, wie Harris und ich aus unseren Versuchen folgern, aus $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$, so wird bei Anwesenheit von überschüssigem Sublimat die Amalgamirung ebenso wenig zu Stande kommen, wie bei Annahme der Formel HgCl . Mit dem Golde trifft nämlich bei diesem Versuche gleichzeitig zusammen:

1. Eine grössere Menge von Quecksilberchlorid.
2. Eine kleinere Menge von Quecksilber.

Da nun diese beiden Körper an der abgekühlten Röhre sich wieder zu Calomel umsetzen, so ist für das vorübergehend frei werdende Quecksilber keine Gelegenheit vorhanden, auf das kalt gehaltene Gold einzuwirken.

Der Versuch Fileti's lässt nur erkennen, dass, wie man es erwarten musste, Quecksilberdampf bei Gegenwart eines Ueberschusses von Sublimatdampf seine Fähigkeit verliert, kaltes Gold zu amalgamiren. Es war leicht, die Richtigkeit dieser Erwartung durch den Versuch zu prüfen. — Ich habe, wie Fileti, eine vergoldete Kupferröhre angewandt, welche von kaltem Wasser durchströmt war. Ich gab derselben eine U-förmige Gestalt, um die Durchströmung mit Wasser zu erleichtern. Ihre lichte Weite beträgt 8 m.

Nun liess ich, in der von Fileti beschriebenen Weise, 0.06 g Quecksilberchlorid und 0.02 g metallisches Quecksilber verdampfen und den Dampf gegen die Röhre strömen. Es trat keine Amalgamirung auf. Hieraus folgt, dass auch in dem Fileti'schen Versuche eine Amalgamirung unmöglich eintreten konnte, welches auch immer die Molecularformel des Calomels sei. Denn wenn selbst frei angewandtes Quecksilber bei Gegenwart von überschüssigem Sublimatdampf das Gold nicht angreift, so ist dies von dem, aus dem Calomel abgeschiedenen Quecksilber natürlich ebenso wenig zu erwarten.

Um die Wirksamkeit des Apparates und die Empfindlichkeit der von mir benutzten Gold-Kupferröhre zu controliren, habe ich 0.02 g metallisches Quecksilber bei Gegenwart von 0.1 g Salmiak in dem Apparate unter den gleichen Bedingungen verdampft und dabei eine äusserst intensive Amalgamirung der Röhre constatirt. Diese erschien zu mehr als $\frac{2}{3}$ ihrer Länge silberweiss, während sie bei dem früher beschriebenen Versuche ihre goldgelbe Farbe völlig bewahrt hatte. Sie war damals nur mit etwas sublimirtem weissem Salze bedeckt, welches sich leicht entfernen liess, während die amalgamirte Röhre nur durch längeres Erhitzen über einer kleinen Flamme wieder goldgelb gemacht werden konnte.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

575. Victor Meyer und J. J. Sudborough: Weiteres über die Esterbildung aromatischer Säuren.

(Eingegangen am 10. November.)

Das Erscheinen unserer früheren Abhandlung über das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren hat einige, unsere Beobachtungen bestätigende Publicationen sowie mehrere private Zuschriften zur Folge gehabt, von welchen letzteren einige ein allgemeineres Interesse haben und deshalb hier besprochen werden mögen.

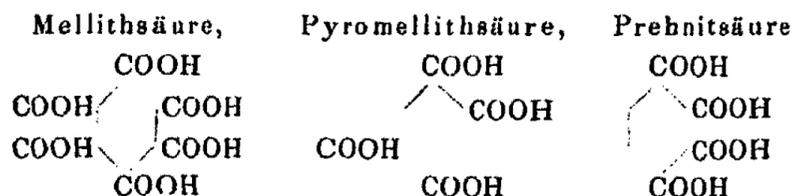
Unter den zahlreichen Belegen, welche wir für das Gesetz beigebracht haben, dass die Benzoësäuren, in welchen beide Orthostellungen neben der Carboxylgruppe besetzt sind, mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester geben, waren von besonderer Beweiskraft die folgenden:

1. Von den beiden isomeren Dibrombenzoësäuren:



gibt die erstere über 90 pCt. Ester, die zweite gar keinen Ester.

2. Die 3 Säuren der Mellithsäuregruppe:



zeigen folgendes, von der Theorie vorhergesehenes Verhalten:

Mellithsäure gibt gar keinen Ester, Pyromellithsäure gibt glatt einen neutralen Tetramethylester, die isomere Prehnitsäure gibt nur einen zweifachsauren Dimethylester.

Die Gültigkeit des Gesetzes ist bisher bewiesen für die Gruppen:



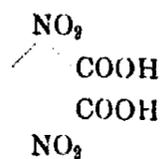
Für die Hydroxylgruppe gilt dasselbe nicht oder nur im beschränkten Maasse, wie denn überhaupt die Hydroxylsäuren sich beim Esterificiren ganz anders verhalten als die nicht hydroxylierten substituirten Benzoësäuren. Während letztere sämmtlich ca. 90 pCt. Ester liefern, gibt z. B. die Salicylsäure bei weitem weniger Ester und erzeugt denselben viel langsamer.

Nach dem Erscheinen unserer letzten Publication erhielten wir zunächst ein Schreiben des Hrn. Prof. Stohmann, welcher ein prächtiges Präparat von Trimesinsäure übersandte, um an demselben das neue Gesetz zu erproben. Wir überzeugten uns sogleich, dass

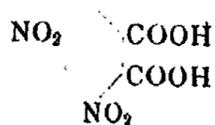
die Säure — wie zu erwarten war — mehr als 90 pCt. des von Stohmann auf anderem Wege erhaltenen Esters giebt.

Hr. Prof. Will lenkte in einer freundlichen Zuschrift unsere Aufmerksamkeit auf die nitrierten Phtalsäuren, welche ebenfalls das Gesetz bestätigen.

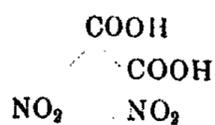
Die Säure



lieferte ihm mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester, während die isomere Säure:

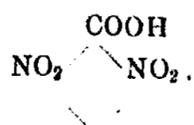


leicht einen Ester, aber, entsprechend der Theorie, nur einen einfach alkylirten, giebt. Weiter giebt die Säure



nach Beilstein und Kurbatow¹⁾ mit Alkohol und Salzsäure einen Monoester.

Noch erwähne ich ein Schreiben des Herrn Dr. Eduard Martz in Stuttgart, welcher eine in unserer letzten Mittheilung vorausgesehene Reaction, schon vor dem Erscheinen unserer Arbeit, studirt und bestätigt hat. Wir machten darauf aufmerksam, dass die neue Regel sich voraussichtlich gut zur Trennung von Säuregemischen werde verwerthen lassen. Bei der Nitriren von *o*-Nitrobenzoesäure entstehen nach Griess 3 isomere Dinitrobenzoesäuren, deren Trennung mit Hilfe der Barytsalze nur schwierig ausgeführt werden kann. Unter ihnen befindet sich die bisher schwer zugängliche Säure



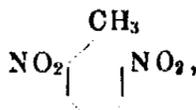
Wir sprachen die Erwartung aus, dass sich dieselbe von ihren Isomeren werde trennen lassen, da sie durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificirt werden könne. Hr. Dr. Martz hat nun bei der Esterificirung jenes Säuregemisches gefunden, dass ein Theil der Säure

¹⁾ Ann. d. Chem. 202, 227.

der Esterbildung entgeht und er erkannte diesen in der That als fast reine *o-o*-Dinitrobenzoësäure.

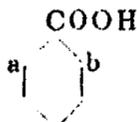
Wir haben in Folge dessen natürlich die Absicht, das Griess'sche Säuregemisch zu untersuchen, aufgegeben.

Dagegen haben wir mit Erfolg versucht, die *o-o*-Dinitrobenzoësäure auf einem andern Wege zu gewinnen und auf ihr Verhalten zu prüfen. Durch die Güte der Chemischen Fabrik Griesheim erhielten wir ein Präparat von reinem *o-o*-Dinitrotoluol:



welches daselbst in grösserer Menge dargestellt und von Hrn. Dr. Lepsius eingehend untersucht ist. Durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 150° C. wird dies leicht zu Dinitrobenzoësäure oxydirt, mit deren näherer Untersuchung wir Hrn. Cand. Benfey betrauten. Derselbe constatirte, dass schon die rohe Säure nur minimale Mengen Ester giebt, dass aber gerade die Nichtesterificirbarkeit der reinen Säure das beste Mittel zur völligen Reinigung abgiebt. Wird eine grössere Menge der rohen Säure mit Alkohol und Salzsäure behandelt und so von kleinen Beimengungen befreit, so erhält man die Säure völlig rein. Sie giebt dann keine Spur Ester.

Eine eingehende Untersuchung dieser Säure ist in Angriff genommen, da dieselbe den Ausgangspunkt für die Gewinnung von unsymmetrisch substituirten Benzoësäuren der Formel 1, 2, 6:



bildet. Hr. Benfey hat damit begonnen, dieselbe zu untersuchen, indem er zunächst die Nitro- zur Amidosäure reducirt und die Amidogruppe durch andere Reste zu ersetzen versucht.

Nachdem nun eine so grosse Anzahl von Bestätigungen für die neue Regelmässigkeit vorliegt, waren wir überrascht, in der Literatur einem sehr bestimmten Ausnahmefalle zu begegnen.

Graebe¹⁾ hat schon vor Jahren gefunden, dass die

Tetrachlorphtalsäure

mit Alkohol und Salzsäure zwar keinen neutralen, wohl aber einen sauren Aethylester bildet. Nach ihrer Constitution sollte sie aber gar keinen Ester liefern.

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 327.

Wir haben zunächst den Versuch Graebe's in der Methylreihe wiederholt.

Die erforderliche Säure wurde uns von der Fabrique de produits chimiques in Thann mit grosser Liberalität überlassen, wofür wir derselben zu bestem Dank verpflichtet sind.

Die Säure besass den richtigen Schmelzpunkt und erwies sich als rein. Sie gab mit Methylalkohol und Salzsäure reichlich einen sauren Ester, der beim Verdünnen mit Wasser ausfiel. Derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Er bildet farblose Nadeln, die sich leicht in Soda auflösen.

Er schmilzt bei 142° , wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Male bei 250° . Offenbar geht er in das Anhydrid über, wie dies Graebe ganz analog beim sauren Aethylester gefunden hat.

Zur Darstellung eines Silbersalzes wurde der saure Methylester in Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Der erhaltene weisse Niederschlag ergab:

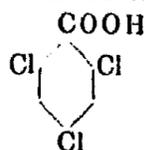
Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_4 \cdot \text{CO}_2\text{Ag}$.
 Procente: 25.29.
 Gef. » 25.47.

Als wir 0.5 g der Säure, gelöst in 10 ccm Methylalkohol, statt in der Kälte, in der Kochhitze eine Stunde lang mit trockenem Salzsäuregas behandelten, erhielten wir als Hauptproduct wiederum den sauren Ester, aus welchem indessen durch Scheidung mittels Natronlauge eine sehr kleine Menge des neutralen Methylesters (Schmelzpunkt $92-93^{\circ}$) erhalten wurde, welchen schon Graebe durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl gewonnen hat.

Sonach steht fest, dass die Tetrachlorphtalsäure sich anders verhält als nach unseren sonstigen, zahlreichen Erfahrungen zu erwarten war.

Zur Erklärung dieser Erscheinung könnte man zunächst daran denken, dass das Chlor, welches wir bisher überhaupt noch nicht geprüft hatten, nicht in analoger Weise wirke wie Brom, Nitro und Methyl.

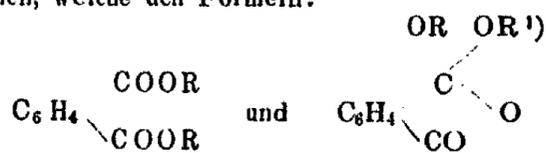
Wir haben zu diesem Zwecke die bisher unbekannte Säure



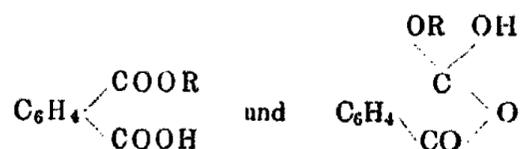
dargestellt (wir berichten darüber weiter unten), fanden aber ihr Verhalten durchaus normal. Dieselbe giebt mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester.

Sonach wirkt das Chlor ebenso verhindernd, wie die übrigen indifferenten Gruppen und das Carboxyl.

Unter diesen Umständen möchten wir, wenn auch zunächst unter allem Vorbehalt, auf eine Hypothese zurückkommen, welche Graebe schon früher einmal ausgesprochen und auch experimentell behandelt hat, nämlich die, dass die Ester der substituirten Phtalsäuren eine abweichende Constitution haben oder vielleicht sogar in 2 Formen existiren können, welche den Formeln:



entsprechen. Den sauren Estern dürften dann die Formeln:

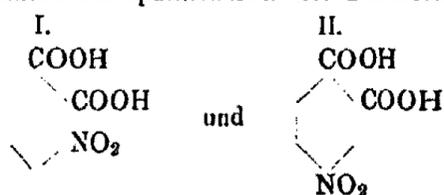


zukommen.

Sollten die bisher bekannten Ester der Tetrachlorphtalsäure keine wirklichen Ester sein, so wäre es verständlich, dass die Esterificirung dieser Säure dem allgemeinen Gesetz der Esterbildung nicht entspricht.

Angeregt durch diese Umstände, beabsichtigen wir die Frage nach der Natur der Ester der Tetrachlorphtalsäure, welche Graebe schon vor Jahren behandelt hat, von neuem experimentell in Angriff zu nehmen. Für den Fall, dass nur die eine der beiden, für den Ester angegebenen Formen existenzfähig sein sollte, wird es freilich schwierig sein, zu einem entscheidenden Resultate zu gelangen. Trotzdem gedenken wir zunächst den zuvor beschriebenen sauren Ester sowohl mit Hilfe seines Silbersalzes wie auf dem Wege über sein Chlorid in einen Dimethylester zu verwandeln, um diesen mit dem auf anderen Wege erhaltenen Dimethylester zu vergleichen.

Eine andere Beobachtung, welche als eine bestimmte Ausnahme von dem Gesetz gelten könnte, haben wir bisher in der Literatur nicht auffinden können. Immerhin sei auf einen Versuch von O. Miller hingewiesen, welcher die Andeutung einer solchen Ausnahme enthält und daher näher untersucht werden soll. Derselbe betrifft ebenfalls die substituirten Phtalsäuren. O. Miller untersuchte 2 isomere Nitrophtalsäuren der Formeln:



Entsprechend der Formel des Phtalylchlorides, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$.

Der Theorie nach sollte die Säure I mit Alkohol und Salzsäure nur einen Monoester, die Säure II dagegen einen Di-Ester liefern. Beides ist nach O. Miller¹⁾ in der That der Fall. Er giebt aber an, dass die Säure I neben dem Monoester, welcher das Hauptproduct bildet, auch eine kleine Menge eines Di-Esters erzeugt habe. Wäre dies der Fall, so läge somit ein ähnlicher Fall vor, wie bei der Tetrachlorphtalsäure, allein dies erscheint auffallend, da nach den oben erwähnten Ergebnissen der Esterificirung bei den Dinitrophtalsäuren das Gesetz völlig bestätigt wird.

Es möge daher die Bemerkung gestattet sein, dass der von Miller angegebene Schmelzpunkt des Dimethylesters (45°) fast mit demjenigen des Esters der Mononitrobenzoësäure (47°) zusammenfällt. Sollte vielleicht bei der andauernden Einwirkung von Alkohol und Salzsäure ein kleiner Theil der Nitrophtalsäure unter Verlust — eines Kohlensäuremoleküls — in Mononitrobenzoësäure übergegangen sein?

Ich beabsichtige diese Frage zu prüfen, wie denn überhaupt die wenigen Fälle, welche sich dem Gesetz bisher nicht anpassen, eine genauere Untersuchung erheischen.

Ich wäre den Herren Fachgenossen, welchen etwa weitere derartige Beispiele bekannt sind, zu grossem Dank verbunden, wenn sie mich auf dieselben aufmerksam machen wollten.

Symmetrische Trichlorbenzoësäure.

Oben ist angegeben, aus welchem Grunde es nothwendig war, diese Säure darzustellen und auf ihr Verhalten bei der Esterificirung zu prüfen.

Als Ausgangspunkt diente das Trichloranilin, für welches es indessen bisher keine irgend ergiebige Darstellungsmethode gab.

Das bekannte Verfahren, welches Tribromanilin leicht und in beliebiger Menge liefert, versagt beim Chloriren gänzlich. Der Körper schien bisher überhaupt nur in kleinen Mengen erhalten worden zu sein. Wir haben folgende Methode angewandt, welche den Körper leicht in grösserer Menge darzustellen erlaubt.

Darstellung von Trichloranilin.

In eine Lösung von 50 g Anilin in 500 g Schwefelkohlenstoff oder Chloroform wird trocknes Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die ganze Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Krystallbrei, welcher aus salzsaurem Trichloranilin und den salzsauren Salzen chlorärmerer Aniline besteht. Auf Zusatz von Wasser wird das erstere zersetzt und die entstandenen Nebenproducte bleiben als salzsaure Salze in der wässrigen Lösung. Das Trichloranilin schmilzt nach dem Trocknen

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 234 und 243.

bei 75°, nach dem Sublimiren zeigt es einen Schmelzpunkt von 77°. Man erhält ungefähr 30 g Trichloranilin aus 50 g Anilin.

Ueberführung von Trichloranilin in symmetrische Trichlorbenzoësäure.

12 g Trichloranilin wurden mit 20 g concentrirter Salzsäure zerrieben und mit einer Lösung von Natriumnitrit in 100 g Wasser diazotirt.

Die Diazolösung liess man allmählich zu einer auf 90° erwärmten Lösung von 20 g Cyankalium und 18.6 g Kupfervitriol in 120 g Wasser tropfen und erhitze darauf das ganze noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und mit warmem Aether ausgezogen. Das durch Verdampfen des Aethers gewonnene rohe Nitril wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohre bei 200° verseift.

Der mit Wasser verdünnte Rohrinhalt wurde mit Aether ausgeschüttelt, die rohe Säure durch Lösen in Alkali und Ausfällen mittels verdünnter Säure gereinigt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 160° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_6H_2Cl_3.COOH$.

Procente: Cl 47.22.

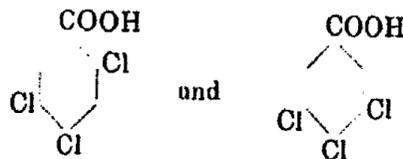
Gef. » » 46.98.

Esterbildung.

Die Säure wurde in der bekannten Weise mit Methylalkohol und Salzsäuregas behandelt. Sie ergab, nach Entfernung der wieder gewonnenen Säure, nur 0.75 pCt. eines Rückstandes; sie ist also, analog der Tribrombenzoësäure, nicht esterificirbar.

Das Resultat wurde sowohl in der Kälte wie in der Hitze erhalten¹⁾.

Im Gegensatze zu der symmetrischen Trichlorbenzoësäure geben ihre Isomeren:



nach Beilstein und Kuhlberg²⁾ und nach Salkowsky³⁾ mit Alkohol und Salzsäure die entsprechenden Ester, welche bei 65° bezw. 86° schmelzen.

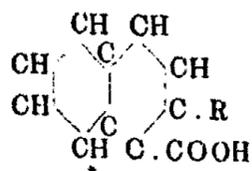
¹⁾ Ueber das interessante Verhalten des Chlorides dieser Säure gegen Wasser und Alkohol vergleiche man die vorstehende Abhandlung.

²⁾ Ann. d. Chem. 152, 237.

³⁾ Ann. d. Chem. 163, 32.

Diese Untersuchungen werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt, zumal in Hinsicht auf die muthmaasslichen stereochemischen Ursachen des Gesetzes, über welche wir uns früher geäußert haben.

Unter vielen sich darbietenden Fragen ist diejenige von besonderem Interesse, wie sich die substituirten Naphtoësäuren von der Formel:



verhalten.

Die Frage, ob diese Säuren durch Salzsäure und Alkohol esterificirbar sind oder nicht, ob also das mit einem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom dieselbe Rolle spielt, wie ein einwerthiges Radical, steht im nächsten Zusammenhange mit derjenigen nach der Configuration des Benzolmoleküls. Wir beabsichtigen daher, diese, freilich nicht ganz leicht zugänglichen Säuren auf ihr Verhalten beim Esterificiren zu untersuchen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

576. Victor Meyer: Ueber einige mehrfach nitrirte aromatische Körper.

(Eingegangen am 10. November.)

Die interessanten und umfassenden Publicationen des Hrn. Lobry de Bruyn¹⁾ über mehrfach nitrirte Verbindungen decken sich zum Theil — nämlich soweit es sich um Ersatz der Nitrogruppe durch Aethoxyl handelt — mit einer Anzahl von Beobachtungen, welche auch ich gemacht habe und welche ich, in Rücksicht auf die Priorität des Hrn. Lobry de Bruyn, natürlich nicht weiter verfolgen werde. Ich erlaube mir indessen — indem ich die erwähnten Befunde nur kurz berühre — eine Reihe von Beobachtungen mitzutheilen, welche mit denjenigen Lobry de Bruyn's nichts gemein haben und welche ich weiter zu studiren beabsichtige.

Wie schon früher mitgetheilt, führten meine Untersuchungen über die Esterbildung aromatischer Säuren mich auf die

symm. Trinitrobenzoësäure,
welche jetzt durch die chemische Fabrik Griesheim dargestellt wird und von welcher mir durch die Freundlichkeit der Direction erheb-

¹⁾ Rec. d. tr. ch. Pays bas 1894, 18, 101.

liche Mengen zur Verfügung standen. Wie ich seiner Zeit angegeben habe, giebt die Säure mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester und liefert daher eine interessante Bestätigung des von J. J. Sudborough und mir aufgestellten Gesetzes der Esterbildung aromatischer Säuren. Ich habe aber bei dieser Gelegenheit noch einige weitere, zum Theil recht überraschende Beobachtungen mit der genannten Säure gemacht.

Zunächst bereitete ich das

Chlorid der Säure,

welches sehr auffallende Eigenschaften besitzt. Ich erhielt es zuerst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure, wobei indessen wegen der Schwerschmelzbarkeit des Chlorides zuweilen Ueberhitzung und Zersetzung eintritt. Am besten erhält man das Chlorid, wenn man die Säure mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid erwärmt, dann das Oxychlorid abdestillirt und die rückständige feste Masse mit Wasser auswäscht und trocknet.

Das Chlorid ist so unempfindlich gegen Wasser, dass ich erst nach Ausführung einer Chlorbestimmung zu der Ansicht gelangte, es liege wirklich das Chlorid vor.

Mit Methyl-, Aethyl-, Propyl-Isobutylalkohol gekocht geht es leicht in die Ester über, welche, wie das Chlorid selbst, von Hrn. Cand. Benfey beschrieben werden.

Das Chlorid ist in Lösungsmitteln schwer löslich, gereinigt wird es durch Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin, wobei man es in Nadelchen vom Schmelzpunkt ca. 130° C. erhält.

Das

Verhalten gegen Wasser

untersuchte ich auch bei höherer Temperatur. Als das Chlorid mit Wasser am Rückflusskühler gekocht wurde, war noch nach einer Stunde der grösste Theil unverändert, obwohl immerhin schon ein erheblicher Theil in Säure übergeführt war. Diese Thatsache erscheint mir beachtenswerth. Bedenkt man, dass das Chlor, welches im Chlorbenzol völlig fest gebunden ist, ganz und gar gelockert wird, wenn man drei Nitrogruppen einführt und es in Pikrylchlorid, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, verwandelt, so muss es überraschen, dass beim Benzoylchlorid genau das Entgegengesetzte der Fall ist. Man sollte erwarten, dass das dreifach nitrirte Benzoylchlorid, $C_6H_2(NO_2)_3.COCl$, mit Wasser noch viel leichter reagiren würde, als Benzoylchlorid. Allein die Einführung von drei Nitrogruppen hat hier die Wirkung, dem Chlor eine so feste Bindung zu ertheilen, dass man das neue Chlorid nur schwer als ein Säurechlorid erkennen kann.

Ich beabsichtige diesen merkwürdigen Einfluss der Substituenten auf Säurechloride näher zu studiren, und lasse zu diesem Zweck den

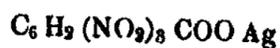
zeitlichen Verlauf der Einwirkung von Wasser auf einfach und mehrfach substituierte Säurechloride der Benzoesäurereihe messend verfolgen¹⁾.

Einwirkung von Alkalien.

Hr. Lobry de Bruyn, welchem wir über das Verhalten der mehrfach nitrierten Benzolderivate gegen Natriumäthylat sehr interessante Beobachtungen verdanken, hat bei seinen Versuchen, wie er mir freundlichst mittheilt, doch nicht die überraschenden Farberscheinungen bemerkt, welche die Polynitroverbindungen bei der Behandlung mit Alkalien zeigen.

Ich erlaube mir hierüber Folgendes zu berichten:

Wird symmetrische Trinitrobenzoesäure²⁾ in genau 1 Molekül Alkali gelöst, so erhält man eine farblose Lösung, welche offenbar das neutrale Salz enthält. Fällt man diese Lösung mit Silbernitrat, so erhält man ein farbloses Silbersalz, dessen Silbergehalt auf die einfache Formel:

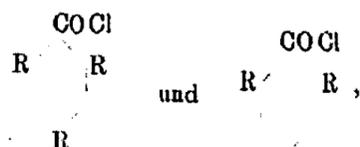


stimmt.

Fügt man zu der Säure einen Ueberschuss von Alkali, so entsteht eine intensive orangerothe Lösung, aus welcher Säuren die unveränderte Säure abscheiden. Ein entsprechendes Silbersalz behufs einer Analyse rein zu erhalten, ist mir bisher nicht gelungen.

¹⁾ Mein bisheriger Assistent, Hr. Dr. J. J. Sudborough, welcher jetzt wieder in England lebt, theilt mir soeben mit, dass er die symmetrische Trichlorbenzoesäure, welche wir gemeinsam dargestellt haben und in der folgenden Abhandlung beschreiben, in ihr Chlorid übergeführt habe, und dass dies Chlorid — ein Oel vom Sdp. 257° — selbst beim andauernden Kochen mit Wasser fast gar nicht zersetzt werde. Auch von Alkohol wird dasselbe fast nicht angegriffen und erweist sich somit noch beständiger als das Chlorid der Trinitrosäure.

Hr. Dr. Sudborough ist damit beschäftigt, die Säurechloride von der Formel:

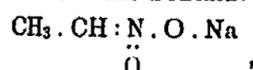


auf ihre Beständigkeit zu prüfen. — Es scheint, dass auch die Indifferenz der Chloride gegen Wasser durch die Stellung der Substituenten bedingt ist und dass hier ein ähnliches Gesetz gilt, wie dasjenige bei der Esterbildung.

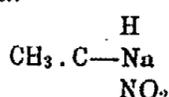
²⁾ Vergl. Tiemann und Judson, diese Berichte, 3, 223.

Es liegt indessen sehr nahe anzunehmen, dass hier Salze vorliegen, welche 1 oder 2 Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Metalle ersetzt enthalten¹⁾.

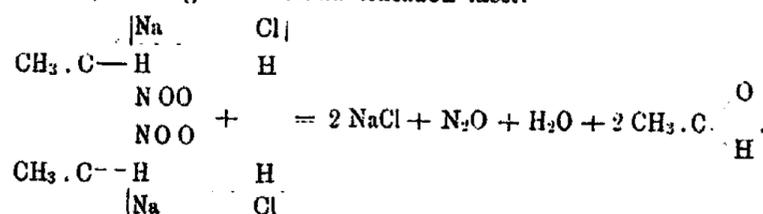
¹⁾ Hr. J. U. Nef bestreitet bekanntlich, dass in den Natriumsalzen derjenigen Körper, welche Wasserstoff neben negativen Radicalen enthalten, das Metall an Kohlenstoff gebunden sei. Ich beabsichtige nicht, mich an der seit Langem geführten Discussion zu betheiligen, kann jedoch, nachdem sich Nef jetzt (Lieb. Ann. 280, 263) ausführlich auch über die Natriumsalze der Nitroparaffine ausgesprochen hat, die Bemerkung nicht unterdrücken, dass die Versuche Nef's keinerlei Begründung seiner Ansichten über diese Körper enthalten. Nef hat die interessante Beobachtung gemacht, dass das Natriumnitroäthan beim Ansäuern zum grossen Theil in Stickoxydul und Aldehyd zerfällt und will damit für dasselbe das Schema:



gegenüber meiner alten Formel:

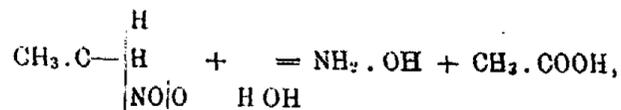


begründen. Diese Reaction wird indessen nicht minder durch meine Formel verständlich, wie folgendes Schema erkennen lässt:



Die Reaction ist zwar eine unerwartete, da man beim Ansäuern ja zunächst das Auftreten freien Nitroäthans (das auch wirklich in gewisser Menge entsteht) erwarten sollte, allein sie findet ihr vollkommenes Analogon in dem Verhalten des Nitroäthans gegen salpetrige Säure, welche bekanntlich ebenfalls auf das freie Nitroäthan nicht einwirkt, während sie mit dem Natriumsalz, selbst in verdünntester Lösung, sofort die glatte Umsetzung zu Aethylnitrosäure, einem echten Nitroäthanderivate, hervorruft.

Im Uebrigen ist Nef's Reaction keineswegs auffallender, wie die überraschende Zersetzung des freien Nitroäthans beim Erhitzen mit Mineralsäuren zu Essigsäure und Hydroxylamin:



welche doch auch Hrn. Nef nicht verhindert, die Formel des freien Nitroäthans beizubehalten, wie er selbst ausdrücklich hervorhebt.

(Die »einfache« Erklärung, durch welche er diese Reaction »klarlegt« (Lieb. Ann. 280, 290—291) ist sehr überraschend. Nicht weniger als drei

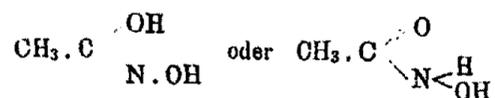
Hiermit stimmt auch die Beobachtung überein, dass

Trinitrobenzol¹⁾

mit Alkali übergossen, sich intensiv blutroth färbt, ohne dass es dabei zersetzt wird.

neue Körper treten in derselben auf, von denen keiner auch nur die Andeutung einer realen Existenz besitzt.)

Wenn aber die Bildung von Aldehyd aus dem Natriumsalz die Nef'sche Formel stützen soll, so müsste aus der glatten Bildung von Essigsäure und Hydroxylamin mit weit grösserem Rechte gefolgert werden, dass das Nitroäthan selbst eine der Formeln:



habe, welche durch sein ganzes sonstiges Verhalten widerlegt werden.

Für die Annahme jener seltsamen Umlagerung bei der Salzbildung, welche Nef annimmt, bieten die Thatsachen nicht den geringsten Anhalt. Die leichte Ueberführbarkeit des Nitroäthannatriums in die gebromten Nitroäthane steht vielmehr mit seiner neuen Formel in grossem Widerspruche — wenngleich dies Nef (a. a. O. 264) nicht zugiebt.

Nef hält es für wahrscheinlich, dass bei der Bildung der Natriumnitroparaffine Anlagerung von Natriumalkoholat oder Natronhydrat und darauf folgende Abspaltung von Alkohol oder Wasser stattfindet, aber er lässt unberücksichtigt, dass die Natriumsalze auch bei gänzlicher Abwesenheit dieser Agentien entstehen. Habe ich doch sogar das Natriumnitroäthan zuerst erhalten, indem ich Natriumscheiben in Nitroäthan eintrug, das mit trockenem Benzol verdünnt war. Uebrigens ist jene Annahme Nef's für die behandelte Frage irrelevant.

Die Angaben Nef's bezüglich der Zersetzung des Natriumnitromethans durch Säuren sind theils nicht vollständig, theils einander widersprechend. Löst man Natrium-Nitromethan in Eiswasser, säuert mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether, so hinterlässt dieser ca. $\frac{1}{3}$ des angewandten Nitromethans in Gestalt eines braunen, nicht flüchtigen Oeles, welches beim Erhitzen lebhaft vorpufft. Beim Aufbewahren auf einer flachen Schale krystallisirt es allmählich und zersetzt sich dann unter Gasentwicklung. Ich habe dasselbe nicht näher untersucht, nach seinem Gesamtverhalten scheint es mir indessen im Wesentlichen aus Methazonsäure (diese Berichte 9, 705) zu bestehen. Dies Product hat Nef vollkommen übersehen. — Ferner giebt er auf Seite 273 an, dass beim Ansäuern von Natriumnitromethan keine Spur von Nitromethan entstehe, während er auf der nächsten Seite mittheilt, aus 10 g 1.9 g reines Nitromethan wieder gewonnen zu haben. Aus 20 g Nitroäthan gewinnt er sogar 7.2 g rohes Nitroäthan zurück. Diese Rückbildungen könnten aber überhaupt nicht eintreten, wenn die Nef'sche Argumentation richtig wäre; denn nach dieser soll der partielle Zerfall des Nitroäthans beim Ansäuern seiner Natriumverbindung das Vorliegen eines anders constituirten Nitroäthanrestes in den Salzen beweisen.

¹⁾ Vergl. P. Hepp, Dissertation Strassburg, 1881.

Eine alkoholische Lösung desselben giebt mit einem Tropfen Alkali eine sehr intensive Rothfärbung. [Die bekannte analoge Farbenreaction des gewöhnlichen Dinitrobenzols beruht bekanntlich auf einem Gehalt an Dinitrothiophen und kommt dem reinen Dinitrobenzol nicht zu.]

Diese Beobachtungen legten den Gedanken nahe, dass es möglich sein werde, in den aromatischen Polynitrokörpern den Wasserstoff ähnlich wie im Malon- und Acetessigester durch Alkyle zu ersetzen.

Ich behandelte daher sowohl Trinitrobenzol als Trinitrobenzoesäureester mit

Natriumäthylat und Jodmethyl,

wobei ich hübsch krystallisirende Substanzen erhielt, welche ich zunächst für alkylirte Derivate zu halten geneigt war.

Allein ich überzeugte mich sogleich, dass man genau dieselben Körper erhält, wenn man das Jodmethyl durch

Jodäthyl, Jodpropyl oder Jodisobutyl

ersetzt, dass also die Alkyljodide an der Reaction nicht theilnehmen.

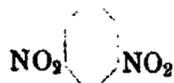
Die letztere verläuft vielmehr so, dass eine Nitrogruppe als NO_2Na abgespalten und durch den Rest $\text{O C}_2\text{H}_5$ ersetzt wird.

Diese Beobachtungen sind von Hrn. Lobry de Bruyn ausführlich beschrieben; er hat dieselben, freilich ohne dass ich es wusste, vor mir gemacht, und ich unterlasse es daher, näher auf dieselben einzugehen.

1.3.5-Dinitrobenzoesäure.

Ein überraschendes Verhalten gegen Alkalien zeigt die Säure

COOH



Ich war nicht wenig erstaunt, aus derselben unter anscheinend wenig von einander verschiedenen Bedingungen ganz und gar verschieden gefärbte Salzlösungen zu erhalten.

Schliesslich bemerke ich noch, dass Nef zwar seine Formel der Natriumsalze nicht zu begründen vermocht hat, dass aber auch ich meine alte Formel nicht als völlig sicher bewiesen hinstellen darf. Denn obwohl sie alle vorliegenden Reactionen in sehr befriedigender Weise erklärt, so lässt sie doch nicht erkennen, warum es bisher nicht hat gelingen wollen, durch Einwirkung von Halogenalkylen etc. andere Radicale in das Nitroäthan einzuführen, wie dies beim Malonester und Acetessigester so leicht gelingt. Bei den Nitroparaffinen scheinen solche Reactionen entweder unmöglich zu sein, oder sie müssen jedenfalls bei weitem weniger leicht eintreten, wie bei den genannten Estern. Dies wird freilich durch die Nef'sche Formel ebenso wenig wie durch die meinige erklärt.

Nach zahlreichen Versuchen habe ich festgestellt, dass man aus der Säure durch Zusatz von Alkali willkürlich folgende Lösungen erhalten kann: 1) fast farblose, 2) tiefviolette, 3) wiederum farblose, 4) fuchsinrothe.

Die Bedingungen für das Zustandekommen dieser Lösungen sind folgende:

Löst man eine ganz kleine Probe der Säure in verdünntem Alkali, so erhält man die fast farblosen, neutralen Salze¹⁾. Fügt man aber rasch zu der farblosen Lösung einen Ueberschuss von concentrirtem Alkali (1 Th. Alkali auf 2 Th. Wasser), so entsteht eine tiefviolette Lösung, welche aber schon nach einer halben Minute verblasst und nach wenigen Minuten farblos geworden ist.

Lässt man diese farblose Lösung zwei Stunden stehen, so nimmt sie eine fuchsinrothe Farbe an, welche nun für längere Zeit ganz beständig ist. Wenigstens fand ich die Lösung nach einem Monat noch gleich gefärbt. Nach dreimonatlichem Stehen im offenen Gefässe hatte sie freilich an Farbe stark eingebüsst, doch vermag ich noch nicht zu sagen, ob dies auch in geschlossenem Gefässe bei Abschluss von Luft und Staub der Fall gewesen wäre.

Diese Erscheinungen werden von Hrn. stud. Schukoff näher untersucht. Die farblose und violette Lösung enthält neutrale und basische Salze, das plötzliche Verblasen und Farbloswerden der violetten Lösung beruht nur auf der Unbeständigkeit der basischen Salze, welche spontan oder noch rascher auf Zusatz von Wasser in die neutralen zurückverwandelt werden. Denn die drei ersten Lösungen geben sämmtlich beim Ansäuern wieder unveränderte Dinitrobenzoesäure. Die Bildung der beständigen fuchsinrothen Salze deutet eine tiefergehende Zersetzung an, welche näher zu studiren ist. Beim Ansäuern erhält man nämlich jetzt zwei neue, von der Dinitrobenzoesäure gänzlich verschiedene Säuren, von denen die eine sich fuchsinroth, die andere farblos in Alkalien auflöst. Ich hoffe, dass es bald gelingen wird, diese Erscheinungen aufzuklären.

Den HHrn. Dr. J. J. Sudborough und cand. Benfey danke ich aufs Beste für die Unterstützung, welche sie mir bei der Anstellung dieser Versuche zu Theil werden liessen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Bei Anwendung grösserer Mengen Säure erscheinen dieselben ganz schwach gefärbt.

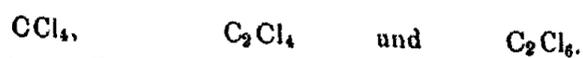
577. Victor Meyer: Ueber die Entstehung von Dicarboniden aus Schwefelkohlenstoff bei niederer Temperatur.

(Eingegangen am 10. November.)

Seit Kolbe's berühmter Synthese der Trichloressigsäure aus Schwefelkohlenstoff und feuchtem Chlor ist bekannt, dass der Chlorkohlenstoff CCl_4 in der Glühhitze in C_2Cl_4 und C_2Cl_6 übergeht und dass man also Schwefelkohlenstoff in Dicarbonide verwandeln kann. Dass dies aber auch durch Reactionen bei niederer Temperatur geschehen kann, ist meines Wissens bisher nicht bekannt geworden. Die folgende Mittheilung dürfte daher nicht ohne Interesse sein:

In der Fabrik der HHrn. Müller & Dubois in Rheinau bei Mannheim wird Tetrachlorkohlenstoff im grossen Maassstabe durch Chloriren von Schwefelkohlenstoff dargestellt. Nach gefälliger Mittheilung der genannten Herren findet die Chlorirung bei $20-40^\circ \text{C}$. statt. Sie dauert mehrere Tage und ihr Ende ist erreicht, wenn die Masse sich durch Bildung von S_2Cl_2 intensiv färbt. Alsdann wird kurze Zeit zum Sieden erhitzt und darauf der gebildete Tetrachlorkohlenstoff abdestillirt, wobei im Rückstande Chlorschwefel bleibt.

Beim Rectificiren des so erhaltenen Tetrachlorkohlenstoffs fällt ein höher siedendes Oel ab, welches mir von den HHrn. Müller und Dubois übersandt wurde und welches ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Chr. Hartmann untersucht habe. Beim Fractioniren spaltete es sich in



Der letztere Körper krystallisirte sogleich und konnte ohne weiteres rein erhalten werden. C_2Cl_4 wurde an seinem Siedepunkte erkannt und dadurch identificirt, dass man es mit Chlorgas im Sonnenlicht behandelte, wobei es zu Krystallen von C_2Cl_6 erstarrte.

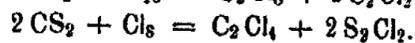
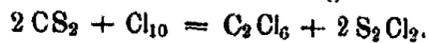
Hiernach scheint es, dass beim Chloriren von Schwefelkohlenstoff eine eigenthümliche Kohlenstoffsynthese schon bei niederer Temperatur stattfindet. Es war indessen daran zu denken, dass der benutzte Schwefelkohlenstoff Beimengungen enthalte, welchen die Dicarbonide entstammen. Auf meine Bitte übersandten mir die HHrn. Müller und Dubois eine Probe des zur Chlorirung verwandten Schwefelkohlenstoffes, welchen ich untersucht habe.

2 kg desselben gingen vollständig scharf bei 46°C . über und hinterliessen nur einen Rückstand von 0.2 g fester Substanz — wesentlich aus Schwefel bestehend! Dieser technische Schwefelkohlenstoff kann also als ganz besonders rein bezeichnet werden.

Immerhin ist natürlich durch diesen Versuch nicht ausgeschlossen, dass kleine Mengen einer flüchtigen C_2 -Verbindung in dem Schwefelkohlenstoff vorhanden seien, welche sich durch Destillation nicht

nachweisen lassen, doch ist die Wahrscheinlichkeit einer solchen Annahme sehr gering.

Vielmehr ist anzunehmen, dass beim Chloriren ein kleiner Theil des Schwefelkohlenstoffs nach den Gleichungen verändert wird:



Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

578. Joh. Pinnow: Ueber Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium, Berlin.]

(Eingegangen am 1. November.)

Durch Einwirkung von Nitrit und Salzsäure auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan hat M. Uibrig¹⁾ *p*-Nitrodimethylanilin erhalten und in der Lösung neben unveränderter Base ein Mononitroproduct (Schmp. 87–88°), einen Nitronitrosokörper (Schmp. 58°) und einen Nitrosokörper nachgewiesen (Schmp. 102°). Das Auftreten des Nitrosokörpers kann ich bestätigen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: C 68.23, H 7.03, N 14.05

Gef. » » 67.79, 7.10, » 14.21.

Die Nitrosoverbindung konnte ich nicht isoliren; der Nitronitrosokörper (58°) ist hingegen, wie man beim langsamen Eintrocknen seiner alkoholischen Lösung erkennt, ein Gemenge von orangefarbenen lanzettenförmigen Blättchen und feinen rothen Nadeln, welche Letztere mit dem gleich zu beschreibenden Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethan identisch sind.

Löst man das Mononitroproduct in Salzsäure von 20 pCt. und fügt auf 1 Mol. Base 3 Mol. Natriumnitrit hinzu, so fällt nach dem Abfiltriren und Ausäthern von Harzmassen durch Soda ein rother, schmieriger Körper aus, der in Berührung mit Alkohol fest wird und aus diesem, besser aus Eisessig, in feinen rothen Nadeln (Schmp. 123–24°) erhalten wird. Dieselben lösen sich in verdünnten Säuren farblos auf und werden bereits durch viel Wasser wieder abgeschieden. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, heissem Eisessig, mässig in kaltem Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Ligroin.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$.

Procente: C 59.30, H 5.81, N 16.28

Gef. » » 58.82, » 5.99, » 16.60.

¹⁾ M. Uibrig, Inaug.-Diss. Berlin, Oct. 1892.

Nitrit und Salzsäure wirken auf den Dinitrokörper nicht mehr ein; man kann also zu seiner Darstellung 50 g Tetramethyldiamidodiphenylmethan in 360 g Salzsäure von 20 pCt. lösen und innerhalb einiger Stunden unter 0° 85 g Natriumnitrit (käufl.) in 150 ccm Wasser zugeben. Nach einstündigem Stehen wird das *p*-Nitrodime-thylanilin nebst Schmierem abfiltrirt und der Dinitrokörper wie oben gewonnen. Bei einem quantitativ durchgeführten Versuche gaben 8.3 g Base 2.9 g Dinitrokörper gleich 26 pCt. der Theorie.

Bei dem Versuche, diesen zum Tetramethyltetramidodiphenylmethan zu reduciren, traten noch nicht aufgeklärte Reactionen ein. Das ölige Reductionsproduct begann unter 55 mm Druck bei 260° zu destilliren, und unter gleichmässigem Steigen des Thermometers ging eine helle, zähe, nicht krystallisirbare Masse über. Das hieraus dargestellte Acetylderivat, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 132—84° (uncorr.) constant schmolz, gab von den verlangten etwas abweichende Zahlen. Inzwischen habe ich dieselbe Eigenthümlichkeit am Dimethyl-*p*-toluidin, mit dem ich sämtliche Versuche wiederholt habe, beobachtet und meine, bei dieser handlichen Substanz den Grund der beschriebenen Erscheinung gefunden zu haben.

Brom bewirkt in Eisessiglösung nur Zerstörung und aus den Schmierem lässt sich unveränderter Dinitrokörper isoliren.

Ein anderes Dinitroproduct erhält man nach folgender Methode. Tetramethyldiamidodiphenylmethan (30 g) wird in conc. Schwefelsäure 250 g gelöst und Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. (23.6 g = 2 Mol.), die mit der gleichen Menge conc. Schwefelsäure vermischt ist, bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur eingetragen. Das Reactionsproduct wird in Eiswasser gegossen, der Nitrokörper mit wenig Soda gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt: Derbe, rothe Prismen vom Schmp. 191.5° (uncorr.) Ausbeute 34.9 g = 86 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethan $C_{17}H_{20}N_4O_4$

Procente: C 59.30, H 5.81, N 16.28

Gef. » » 59.69, » 5.96, » 16.59.

Die für die Analyse nöthige Substanz war durch fractionirte Krystallisation gereinigt worden, wobei durch Kohlenwasserstoffbestimmungen der einzelnen Fractionen ermittelt wurde, in welcher derselben sich der gewünschte Körper anreichere. Denn unzweifelhaft geht selbst bei niedrig gehaltener Temperatur die Nitrirung weiter, was für die Darstellung von Präparaten nicht von Belang ist, das Analysenresultat aber nicht unbeträchtlich beeinflusst. Die höher nitrirten Producte fanden sich in den leichter löslichen Antheilen. Der reine Körper ist leicht löslich in Chloroform, mässig in Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig; er löst sich in ca. 30 Theilen heissen Eisessigs; aus seiner Lösung in Säuren wird er

leichter durch Wasser gefällt als sein Isomeres. Die Darstellung der Verbindung sowie seines Reductionsproductes findet im D. R.-P. 60505 Erwähnung; doch sind die Körper nicht isolirt worden. Diese Substanz wird zum Unterschiede vom erstbeschriebenen Dinitrokörper auch durch Nitrit und Salzsäure verändert; doch war aus den Schmieren kein krystallisirbares Product zu gewinnen.

Zinn und Salzsäure reduciren den Dinitrokörper, und nach Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff wird durch Alkali die Base niedergeschlagen; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Tetramethyltetramidodiphenylmethan in feinen, weissen, luftbeständigen Nadeln vom Schmp. 142° (unc.)

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{24}N_4$.

Procente: C 71.83, H 8.45, N 19.72.

Gef. » » 71.30, » 8.62, » 19.95.

Dasselbe ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und heissem Alkohol, mässig in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; es giebt die Isonitrilreaction. Mit salpetriger Säure oder Diazobenzolsulfosäure tritt Kirschrothfärbung ein.

Es müssen demnach die Amidogruppen sich in *m*-Stellung zu den Dimethylamingruppen befinden. Also nehmen in dem durch Nitrit und Salzsäure erhaltenen Dinitrokörper die Nitrogruppen die *o*-Stellung zu den Dimethylamingruppen ein. Dass die *p*-Stellung von der Methylengruppe besetzt ist, ist bereits von Hankart¹⁾ bewiesen durch die reichliche Chinonbildung, die Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Eisenchlorid giebt. Auch haftet an jedem Benzolkern nur eine Nitrogruppe; das geht aus der Indifferenz der Substanzen gegen alkoholisches Schwefelammon hervor. Ein Acetylderivat des Tetramidokörpers war weder mit Eisessig noch mit Essigsäureanhydrid zu erhalten; bei Versuchen zu seiner Darstellung trat Verharzung ein. Der mit Phenylsenföl in alkoholischer Lösung erhaltene schmierige Niederschlag wurde durch Aufkochen mit Methylalkohol körnig, liess sich aber aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren. Durch einstündiges Kochen mit Aethylalkohol trat Lösung ein unter theilweiser Abspaltung von Phenylsenföl.

Lässt man Salpetersäure bei Gegenwart von einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure einwirken, so erhält man neben Schmieren in schlechter Ausbeute vorwiegend das gleiche Dinitroproduct, das mit Nitrit und Salzsäure entsteht. Dass die Stellung der Nitrogruppen von der Menge der bei der Nitrirung verwendeten conc. Schwefelsäure abhängig ist, haben Noelting und Collin²⁾ bereits am *p*-Toluidin beobachtet.

¹⁾ Diese Berichte 12, 680.

²⁾ Diese Berichte 17, 263.

Die Menge der conc. Schwefelsäure mässigt auch die Stärke der Reaction. So wird bei Anwesenheit von 10 Th. conc. Schwefelsäure auf 1 Th. Base und 4 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Base bei mittlerer Temperatur ein Tetranitroproduct gebildet, das durch fractionirte Krystallisation laut Analyse sich in Substanzen von gleichem Kohlenstoffgehalt aber um 30° differirenden Schmelzpunkten spalten lässt. Bei Gegenwart von 30 Th. conc. Schwefelsäure geht die Reaction auch bei 100° nicht wesentlich über die Einführung zweier Nitrogruppen hinaus, während andererseits selbst bei gewöhnlicher Temperatur, sofern die Menge conc. Schwefelsäure das sechsfache der Base nicht übersteigt, nach einigen Stunden die Masse verkohlt und unter heftiger Reaction und Gasentwicklung grösstentheils aus dem Gefässe geschleudert wird.

Die Einwirkung starker Salpetersäure in Eisessiglösung hat nach van Romburgh¹⁾ zu Tetranitrodimethyldinitramidodiphenylmethan geführt, während Tröger und M. Uibrig ein Hexanitrotetramethyldiamidodiphenylmethan erhalten haben wollen; van Romburgh stützt seine Behauptung auf die Abspaltung von Methylamin beim Kochen des Nitrokörpers mit Kali: Dass im Dimethylanilin bei der gleichen Reaction eine Methylgruppe durch eine Nitrogruppe ersetzt wird, hat derselbe synthetisch bewiesen²⁾. Doch weder auf die Tröger'sche noch die van Romburgh'sche Formel stimmende Werthe konnte ich bei meinen Analysen erhalten selbst nicht dann, als ich zur Vermeidung von Complicationen durch eine etwaige Verunreinigung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans den durch Nitrit und Salzsäure erhaltenen Mono- und Dinitrokörper verwendete. Meine Substanzen zeigten verschiedene Schmelzpunkte was an einer Zersetzung vor dem Schmelzen liegt.

Ferner wiesen die Körper mehr Kohlenstoff oder Stickstoff auf, als den vorgeschlagenen Formeln entsprach und das rührte von einem Minus im Sauerstoffgehalte her³⁾. Es gaben denn auch sämtliche Körper die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Die untersuchten Körper sind alle Gemenge gewesen von Nitroamidokörpern und Nitrosaminen, auch Stellung und Zahl der in den Kern eingetretenen

¹⁾ Rec. trav. chim. 7, 266.

²⁾ Rec. trav. chim. 2, 31; 8, 213, 273.

³⁾ Es seien hier einige Analysen verschiedener Präparate mitgetheilt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}N_8O_{12}$ (Tröger, M. Uibrig)
Procente: C 38.93, H 3.06, N 21.57.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_8O_{12}$ (van Romburgh)

Proc.: C 36.29, H 2.42, N 22.58.

Gef. » » 36.72, 36.81, 38.90, 36.08, 36.23, H 2.56, 2.59, 2.82, 2.82, 2.57.
» » N 22.59, 23.32, 24.49, 24.57, 23.12.

Nitrogruppen variieren. Erwägt man ferner, dass durch Einwirkung salpetriger Säure, wie solche bei der Reaction auftritt, auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan *p*-Nitrodimethylanilin erhalten wird, so muss man auch auf dessen Reactionsproducte in dem Gemenge rechnen.

Wie leicht übrigens durch salpetrige Säure die Methylgruppe verdrängt wird, beobachtete ich, als zur Erzielung besserer Ausbeute an *m*-Dinitrokörper ($\text{NO}_2, \text{CH}_3:1.3$) ich Nitrit und Salzsäure von 1.19 sp. G. auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan wirken liess. Dieses war aus reinem, von C. A. F. Kalilbaum bezogenen Dimethylanilin dargestellt. Freilich trat fast gar kein *p*-Nitrodimethylanilin auf. Das an dessen Stelle abgesaugte gelbe Pulver erwies sich nach 8maligem Umkrystallisiren zunächst aus Aethyl- dann aus Methylalkohol als Dimethyldinitrosamidodiphenylmethan.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: C 63.38, H 5.63 N 19.72.

Gef. » » 62.80, » 5.84, » 19.89.

Erhalten wurden etwa 10 pCt. der angewandten Menge. Der Körper bildet feine, hell strohgelbe Nadeln (Schmp. 101.5°); dieselben sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, heissem Aethyl- und Methylalkohol, mässig löslich in Aether und kaltem Alkohol.

Salpetrige Säure, die für sich in Salpetersäure von 40 pCt. beständig ist, führt unter 0° in *p*-substituirte Dimethylaniline in *o*-Stellung zur Dimethylamino-Gruppe die Nitrogruppe ein. So giebt *p*-Nitrodimethylanilin α -Dinitrodimethylanilin vom Schmp. 86° . Beim Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethan führte auch dieses Mittel nicht zu einer einheitlichen Substanz.

Endlich wurde das fein gepulverte Nitrirungsproduct mit Kalilauge von 30 pCt. (schwächere wirkte nicht gut ein) unter Vorschlagen von Salzsäure destillirt und das Destillat nach dem Einengen fractionirt mit Platinchlorid gefällt. Die einzelnen Fractionen, aus Wasser umkrystallisirt, gaben

43.33, 43.67 pCt. Pt (ber. für $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 43.9 pCt.)

und 41.83 pCt. Pt (ber. für $(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 41.18 pCt. Pt.)

Erhalten wird demnach bei der Destillation auch Ammoniak neben Methylamin. Die Angabe van Romburgh's, betreffend die Eliminirung einer Methylgruppe, ist durch diesen Versuch bestätigt.

Formaldehyd und Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Das zur Untersuchung nöthige Material war mir gütigst von Hrn. Dr. E. ter Meer in Uerdingen zur Verfügung gestellt worden, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Da das Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit

Nitrit und Salzsäure auch Nitrosoproducte gab — deren Auftreten nunmehr erklärt ist — und beim Zerreiben eine etwas teigige Beschaffenheit annahm, stellte ich mir ausserdem nach folgendem Verfahren Material her. 25 g Dimethylanilin, 10 g Formaldehydlösung von 40 pCt. und 80 g Eisessig werden zusammengegeben. Von selber tritt Erwärmung ein, die beim Arbeiten mit grösseren Mengen und geringerer Verdünnung mit Eisessig leicht über 90° steigen kann. Nach dem Erkalten wird die Essigsäure bis zum Beginn einer Ausscheidung mit Natron gesättigt und dann wird mit dem doppelten Volumen Wasser gefällt. Die nach einigen Stunden abgesaugte Masse wird beim Umkrystallisiren aus Alkohol vom Schmp. 90° erhalten. Aus dem Filtrat wird der Rest mit Soda gefällt; dieser bedarf einer zwei- bis dreimaligen Krystallisation zur völligen Reinheit. Ausbeute 21.3 g gleich 81 pCt. der Theorie.

Man darf die Temperatur nicht über 60° steigen lassen, da anderenfalls die Reaction weiter geht. Die Base fällt dann ölig aus und ist auch durch wiederholtes Lösen in heissem Alkohol und Ausfallenlassen beim Erkalten nicht zur Krystallisation zu bringen. Bei 260° unter 55 mm Druck begann die Masse zu destilliren, und ging unter allmählichem Steigen des Thermometers schnell krystallinisch erstarrendes Tetramethyldiamidodiphenylmethan über. Der Rückstand zersetzte sich.

Das Reactionsproduct zwischen Formaldehyd und Tetramethyldiamidodiphenylmethan stellt man zweckmässiger wie folgt dar. 10 g Dimethylanilin, 10 g Formaldehydlösung und 15 g Eisessig werden 4 Stunden im Sieden erhalten; dann wird mit Soda gefällt, ausgeäthert, der Aetherrückstand in heissem Amylalkohol gelöst, aus welchem er sich beim Erkalten harzig abscheidet. Zur Entfernung des Amylalkohols wird in wenig Aether gelöst, mit Alkohol gefällt und nach Wiederholung dieser Operation noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Substanz unterscheidet sich vom Tetramethyldiamidodiphenylmethan durch ihre Schwerlöslichkeit in heissem Alkohol und Essigäther. Zu trennen ist sie von jenem durch Krystallisation nicht, hindert vielmehr dasselbe am Krystallisiren. Nach der Analyse kommt ihr die Formel $(C_{18}H_{22}N_2)_x$ zu.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}N_2$.

Procente: C 81.20, H 8.27, N 10.53.

Gef. » » 80.67, » 8.70, » 10.72.

Gegen das Vorliegen eines Dihydraanthracenderivates sprach die reichliche Chinonbildung durch Chromsäuregemisch. Ferner wirkte Phosgen, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan nicht ein.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{22}N_2$.

Procente: N 19.72.

Gef. » » 19.39.

Eine Veränderung des Condensationsproductes durch nascirenden Wasserstoff war nicht nachzuweisen. Brom ruft in Eisessiglösung rosenrothe Färbung hervor, wohl zu unterscheiden von der gelbrothen des Broms. Tetramethyldiamidodiphenylmethan wird durch Brom blau gefärbt¹⁾. Doch war gemäss der reichlichen Bildung von Bromwasserstoff Substitution erfolgt.

Also auch mit asymmetrischen Tetramethyldiamidodiphenyläthylen war der Körper nicht identisch. Die Natur der wahrscheinlich nicht einheitlichen Substanz ist bei ihrer Unfähigkeit, selber zu krystallisiren oder krystallisirte Producte zu geben, nicht zu ermitteln.

Benzaldehyd, in analoger Weise mit der Base combinirt, wirkt trotz mannigfacher Abänderung des Verfahrens nicht ein; Benzalchlorid reagirt bei 175—180° unter Schmierbildung, selbst beim Arbeiten in Chloroformlösung im Rohr.

Diazobenzolsulfosäure und Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Anfange vermuthete ich in der Verunreinigung der Base ein Isomeres derart, dass die *p*-Verbindung mit Di-*o*- und auch *o-p*-Product gemengt sei. Der Umstand, dass der Körper bereits mit Eisenchlorid reichliche Chinonbildung giebt (siehe oben), lässt eine solche Auffassung immerhin zu.

Zur Trennung wurde mit Diazobenzolsulfosäure die Farbstoffdarstellung in üblicher Weise ausgeführt, nur dass vor dem Umkrystallisiren des Farbstoffes aus Wasser die Base mit Aether extrahirt wurde. Bei der Spaltung des Farbstoffes mit Zinn und Salzsäure resultirte neben Sulfanilsäure das *p*-Amidodimethylanilin (Sdp. 253° unc.); dieses gab die Methyleneblaureaction und ging durch Eisessig in sein bekanntes Acetylderivat (Schmp. 130°) über.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O$.

Procente: C	67.42,	H	7.87.
Gef. »	» 67.57, 67.46,	»	8.03.

Das Tetramethyldiamidodiphenylmethan hat bei diesem Versuche eine Spaltung erlitten ganz ähnlich derjenigen, die salpetrige Säure bewirkt unter Bildung von *p*-Nitrodimethylanilin. Doch fällt die Farbstoffmenge grösser aus, wenn man die Lösung der Base zur Diazobenzolsulfosäure giebt als umgekehrt. Beim Destilliren des *p*-Amidodimethylanilins blieb in dem Fractionirkolben nur ein geringer Rückstand. Da der Versuch mit 50 g Base unternommen war, so muss dieselbe aus fast reinem Di-*p*-Product bestehen.

M. Uibrig, Inaug.-Diss. Berlin, Oct. 1892.

579. A. Hantzsch: Ueber die Ursache der Umlagerung von α -Bromacetessigäther in γ -Bromacetessigäther.

(Eingegangen am 15. November.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich erwähnt, dass α -Bromacetessigäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wochenlangem Stehen bisweilen in γ -Bromacetessigäther übergegangen war. Diese merkwürdige intramoleculare Umlagerung wird nun nach Versuchen, welche Hr. K. Goldstein auf meine Veranlassung ausgeführt hat, durch geringe Mengen von Bromwasserstoff eingeleitet und veranlasst.

Der aus Kupferacetessigäther bereitete α -Bromester hält sich nach dem Reinigen durch Waschen mit Wasser u. s. w. meist sehr lange; wird er dagegen im Vacuum destillirt, so zersetzt er sich bisweilen zum Theil unter Abspaltung von Bromwasserstoff, und dadurch wird die Umwandlung in das γ -Derivat beinahe regelmässig nach einigen Wochen vollzogen. Ja, unreinere Präparate, die hierbei stark rauchende Destillate und erheblichen Rückstand lieferten, waren häufig schon bei der Destillation von selbst in den γ -Ester übergegangen, so dass das Oel, welches sich vorher mit Thioharnstoff zu schwer löslichem Methylamidothiazolcarbonsäureäther vom Schmp. 174° condensirt hatte, nachher ausschliesslich den isomeren, leicht löslichen Amidothiazylessigäther vom Schmp. 94° lieferte. Der directe Beweis für die umlagernde Wirkung des Bromwasserstoffs wurde dadurch geliefert, dass der getrocknete, aber nicht destillirte α -Bromester nach dem Sättigen mit trockenem Bromwasserstoff, der im Verlaufe von 1—2 Tagen bereits den viel stechenderen und die Augen viel mehr reizenden Geruch des γ -Bromesters angenommen hatte, bei der Condensation mit Thioharnstoff ausschliesslich das Thiazolderivat, Schmp. 96° , lieferte. Weiterhin wurde zu je 18 g des α -Bromesters eine gesättigte Lösung von trockenem Bromwasserstoff in Schwefelkohlenstoff in bestimmten Mengen gegeben, und hierbei sehr deutlich das Fortschreiten der Umlagerung annähernd proportional der Menge des Bromwasserstoffs (durch Condensation) nachgewiesen. Hierbei war der mit 1 g der Bromwasserstofflösung versetzte Ester in 14 Tagen nahezu völlig umgelagert, während die weniger Bromwasserstoff enthaltenden Lösungen sich alsdann noch deutlich als Gemische von α - und γ -Ester erwiesen.

Bemerkenswerth ist nur, dass die Umlagerung durch Feuchtigkeit sehr stark gehemmt wird. Während die oben zuerst erwähnte Probe trockenem Esters nach zwei Tagen umgewandelt war, verhielt sich

¹⁾ Diese Berichte 27, 355.

eine gleichzeitig und gleichartig behandelte Probe des nicht getrockneten Esters alsdann noch genau so, wie das ursprüngliche Product, war also nicht umgelagert worden.

Würzburg, im November 1894.

Berichtigungen:

Jahrgang 27, Heft 14, S. 2512, Z. 13 v. o. hinter »verdünntem« liess »Alkohol«.

» 27, » 14, » 2512, » 3 v. u. liess: » $C_8H_6N_2S_2$. S. S. $C_8H_5N_3S_2$ «
statt » $C_8H_5N_2S_2$. S. S. S. $C_8H_5N_2S_2$ «.

» 27, » 16, » 2895, » 15 v. o. liess:

» $C_{18}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4(C_6H_3(OH)N(CH_3)_2)_2$ «
statt » $C_{18}H_{14}N_2O_2 = CH_2(C_6H_3(OH)N(CH_3)_2)_2$ «.



Inhaltsangabe zu No. 18.

	Seite		Seite
Sitzung vom 26. November 1894 .	8171	592. Buchner, Eduard, Diazo-	8250
Mittheilungen:		593. Röhmann, F., Zur Kenntniss	8251
580. Traube, J., Das atomare und	8178	der Glucose	
581. —, Die Grundlagen eines	8179	594. Hinsberg, O., und Rosen-	8258
neuen Systems der Elemente		zweig, J., Synthese von In-	
582. Staats, Georg, Ueber neue	8181	dol- und Glycocollderivaten .	8259
Fundstätten isolirter Gyps-		595. —, Ueber einige Diphenyl-	8259
krystalle		sulfonderivate	
583. Claisen, L., Bemerkung zu	8182	596. Nietzki, R., und Bothof,	8261
einer Mittheilung von A. De-		Heinrich, Zur Kenntniss des	
ninger: »Ueber Darstellung	8185	Thioanilins	8268
von Benzoesäureanhydrid« .		597. —, Ueber die Chlorkalk-	8268
584. Proost, W. F., Die Spaltung	8186	reaction des Anilins	
der Dihydro-o-phthalsäuren .		598. Hantzsch, A., Ueber die	8264
585. Wislicenus, Wilhelm, Ueber	8188	Salze der stickoxydschwefel-	
den Formylbernsteinsäureester		ligen Säure	8273
586. Fischer, Emil, Synthesen in	8189	599. Pinner, A., und Caro, N.,	8273
der Zuckergruppe. II.		Ueber die Einwirkung von	
587. Raum, Wilhelm, Ueber eine	8282	Hydrazin auf Imidoäther . .	
neue Klasse cyclischer Jod-		600. Traube, Wilhelm, Ueber	8291
verbindungen der Jodoso-	8282	Isocitramine. II.	
gruppe aus Jodphenylsig-		601. Albrecht, K., Zur Kenntniss	8294
säure		der Diphenylmethanfarbstoffe	
588. Radziewanowski, Corne-	8285	602. Biehringer, Joachim, Ueber	8299
lius, Beiträge zur Kenntniss		Pyronine	
der Wirkungsweise des Alu-	8288	603. Olszewski, K., Zur Berich-	8305
miniumchlorids		tigung	
589. Tassinari, G., Die Thioder-	8289	604. Wolfenstein, Richard, Con-	8307
ivate des β -Naphthols		centration und Destillation von	
590. Busch, Max, und Roeggien,	8289	Wasserstoffperoxyd	
Hugo, Ueber Benzyl-o-amido-		Berichtigungen	8312
benzylanilin		Referate: Siehe nachstehend.	
591. Buchner, Eduard, Ueber am	8247	Bericht über Patente von Ulrich	
Kohlenstoff phenylirte Pyr-		Sachse: Siehe nachstehend.	
azole			

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Albrecht, K. 8294.	Hantzsch, A. 8264.	Röhmann, F. 8251.
Biehringer, J. 8299.	Hinsberg, O. 8258. 8259.	Rosenzweig, J. 8258.
Bothof, H. 8261.	Nietzki, R. 8261. 8268.	Staats, G. 8181.
Buchner, E. 8247. 8250.	Olszewski, K. 8305.	Tassinari, G. 8288.
Busch, M. 8289.	Pinner, A. 8278.	Traube, J. 8173. 8179.
Caro, N. 8273.	Proost, W. F. 3185.	Traube, W. 8291.
Claisen, L. 8182.	Radziewanowski, C. 8285.	Wislicenus, W. 8186.
Fischer, E. 8189.	Raum, W. 8382.	Wolfenstein, R. 8307.

Referate.

	Seite		Seite
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.			
Ramsay, W., Ueber den kritischen Zustand	841	Ramsay, W. u. Aston, E., Die moleculare Oberflächenenergie von Mischungen sich nicht associirender Flüssigkeiten	847
von Recklinghausen, M., Methoden und Apparate zur Verfolgung von Gasreactionen bei gewöhnlicher Temperatur durch Beobachtung der Volumänderungen	841	—, Die moleculare Oberflächenenergie der Ester und ihre Aenderung mit der chemischen Constitution	847
Werner, A. und Miolati, A., Beiträge zur Constitution anorganischer Verbindungen [II. Abhandlung]	842	—, Die Complexität und Dissociation von Flüssigkeitsmolekeln	847
Rinne, F., Ueber Krystalltypen bei Metallen, ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen	842	Tanatar, S., Zur Theorie der elektrolytischen Dissociation	847
Cohen, E. u. Bredig, G., Das Umwandlungselement und eine neue Art seiner Anwendung	842	—, Cholina, J. u. Kozireff, D., Die Depression einiger Körper in Alkohol-Wasser-Gemischen	848
van't Hoff, J. H., Historische Notiz	848	Kohlrausch, F., Ueber Widerstandsbestimmung von Elektrolyten mit constanten oder mit Wechsel-Strömen	848
Smale, F. J., Studien über Gasketten	848	Förster, F., Ueber die chemische Natur der Metalllegirungen	848
van der Waals u. Bakker, G., Bemerkung über die Function α in der Zustandsgleichung	848	Berthelot, Das Princip der maximalen Arbeit und der Entropie	849
Bakker, G., Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Mariotte, Gay-Lussac und Joule	848	Charpy, G., Ueber die Beziehung zwischen der Dichte einer Salzlösung und dem Moleculargewicht des gelösten Salzes	849
Fanjung, I., Ueber den Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten	848	de Kowalski, J., Ueber die Mischung von Flüssigkeiten	849
Schall, C., Ueber die Abnahme der molecularen Leitfähigkeit einiger starker, organischer Säuren bei Ersatz des Lösungswassers durch Alkohole	844	Pictet, R., Experimentelle Untersuchungen über den Einfluss niedriger Temperaturen auf Phosphoreszenzerscheinungen	849
Rothmund, V., Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten	844	—, Der Einfluss niedriger Temperaturen auf die Gesetze der Krystallisation	850
Auwers, K., Zur Frage der Constitutionsbestimmung auf kryoskopischem Wege	845	Varet, R., Untersuchungen über das Quecksilberpikrat	850
Schmidt, G. C., Ueber Adsorption	845	—, Wirkung von Pikrinsäure und Pikraten auf Metalloxyde. Isopurpurate	850
Spring, W., Ueber das Vorkommen gewisser für den Flüssigkeits- oder Gaszustand charakteristischen Eigenschaften bei festen Metallen	846	Arctowski, H., Beiträge zur Kenntniss des Lösungsvorganges. II. Ueber die Löslichkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff und die Natur dieser Auflösung	850
Drude, P. u. Nernst, W., Ueber Elektrostriction durch freie Ionen	846	Metzner, R., Untersuchung der Flusssäurehydrate	850
Küster, F. W., Der Schmelzpunkt von Gemischen isomorpher Salze	846	Baubigny, H., Antimonzinnober ist kein Oxysulfid	851
		—, Ueber Kermesit	851
		Guye, Th. A. u. Gautier, Ueber einanderlagerung der optischen Effekte verschiedener asymmetrischer Kohlenstoffatome in einem activen Molekül	851

	Seite		Seite
Welt, I., Ueber gesättigte Kohlenwasserstoffe mit activen Amylradicalen	852	Ratgers, J. W., Ueber eine einfache Darstellungsweise des Phosphorwasserstoffs	864
Neumann, G., Mangantrichlorid und Chlorokupfersäuren	852	Jørgensen, S. M., Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. IV.	864
Salzer, Th., Ueber Natriumpyrophosphate	852	Walden, P. T., Ueber die Doppelchloride und -bromide von Cäsium, Rubidium, Kalium und Ammonium mit dreiwertigem Eisen, sowie Beschreibung zweier Ferroferri-doppelbromide	868
Kassner, G., Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdkalke. I.	858	Schneider, E. A., Zur Kenntniss des colloidalen Silbers	869
Bockurts, H., Ueber die Veränderung, welche das Wasser der Oker und Aller durch die Abwässer der Chlorkaliumfabrik der Gewerkschaft Thiederhall erleidet	858	Lea, M. C., Ueber Lösungen von metallischem Silber	869
Rayleigh und Ramsay, Ein vermuthetes neues gasförmiges Element in der Atmosphäre	858	Locke, J., Ueber Thoriummetoxyd und dessen Hydrate	869
Wanklyn, J. A., Neue Beiträge zur Kenntniss des Atomgewichtes des Kohlenstoffes	854		
Andrews, L., Ueber die Annahme eines besonderen »status nascentis«	854	Organische Chemie.	
Gregory, J. C., Der Entstehungszustand	854	Volhard, J., Synthese und Constitution der Vulpinsäure	869
de Bruyn, L., Einige Versuche mit freiem Hydroxylamin	854	Schenck, R., Ueber Pulvinaminsäuren und Pulvinsäureester	870
Leod, H. Mc., Ueber Schuller's gelbe Modification des Arsens	855	Volhard, J. und Henke, F., Ueber die Derivate des Diphenylketipiräuredinitrils oder Oxalylbisbenzylcyanurs	871
Roberts, Ch. F., Die Einwirkung reducirender Agentien auf Jodsäure	855	Claus, Ad. u. Brandt, G., Ueber Alkylderivate substituierter Cinchoninsäuren. III. Abhandlung. <i>p</i> -Methoxy- α -phenylcinchoninsäure, <i>p</i> -Oxycinchoninsäure und <i>p</i> -Oxyphenylcinchoninsäure	878
Paternò, E. u. Montemartini, C., Das Paraxylol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen	856	— und Steinitz, J., Alkylderivate der Chinoldin- β -carbonsäure	874
—, Ueber die maximale Gefrierpunktniedrigung von Gemischen	856	—, Ueber Ester und Betaine der Chinolinsulfosäuren	875
Garelli, F. u. Montanari, C., Ueber das kryoskopische Verhalten von Stoffen, welche eine dem Lösungsmittel ähnliche Constitution besitzen. [II. Mittheil.]	857	Rassow, B., Ueber die stereoisomeren <i>p</i> -Phenylhexahydrobenzoesäuren	876
—, Ueber die Gefrierpunkte isomorpher Mischungen	858	Bernhard, A., Ueber die Einführung von Acylen in den Benzoylessigäther	876
Serano, C., Ueber das Pyroantimonigsäurehydrat	859	Hesse, O., Zur Kenntniss der in der echten Colorinde enthaltenen krystallisirbaren Stoffe	878
Giorgis, G., Ueber das saure Thalliumcarbonat	859	—, Beitrag zur Kenntniss der Opiumalkaloide	878
Curtius, Th. u. Schrader, F., Metalldoppelsalze des Diammoni-ums und Diamids	860	Bamberger, M., Zur Kenntniss der Ueberwallungsharze	879
Häussermann, C., Notiz über das ameisensaure Chromoxyd	862	Causse, H., Nitrosalicylsäure Salze des Wismuths	879
Lunge, G. und Porschnew, G., Zur Kenntniss des Stickstofftrioxyds (Salpetrigsäureanhydrids)	868	Desmond, Ueber die Gase, welche aus Holzkohle bei hoher Temperatur unter Luftabschluss entstehen	880
Dennis, L. M. u. Magee, W. H., Beiträge zur Chemie des Cera	763	Aschan, O. u. Hjelt, E., Ueber finnländisches Terpentingöl	880

	Seite		Seite
Colson, E., Ueber einige Thioacetale des Naphtalins	880	Paternò, E. u. Crossa, F., Untersuchungen über das Sordidin	892
Fischer, B. und Grützner, B., Ueber Quecksilberformamid	881	Errera, G., Untersuchungen in der Camphergruppe. V. Einwirkung des Hydroxylamins auf das Camphersäureanhydrid	893
Kiliani, H. u. Bazlen, M., Ueber neue Derivate des Digitogenins	881	—, Untersuchungen in der Camphergruppe. VI. Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Camphersäureamid	894
Böttinger, C., Ueber Harnstoffabkömmlinge der Tribrombrenztraubensäure	882	Angeli, A., Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminouracil und auf Aminoacetone	894
—, Ueber eine neue Bildungsweise der Sulfovinursäure	882	Curtius, Th. und Dedichen, G. M., Synthesen von Benzolhydrazinen mittels Hydrazinhydrat	895
Engler, C. u. Dieckhoff, E., Ueber wasserlösliche Kresolpräparate	882	—, Hydrazide und Azide organischer Säuren	896
Schmidt, E., Ueber das Scopolamin [II. Mitthlg.]	882	Struve, G., Hydrazide und Azide organischer Säuren, III. Abhdlg. Ueber Benzhydrazid	899
Schneegans, A. und Gerock, J. E., Ueber Gaultherin, ein neues Glycosid aus <i>Betula lenta</i> L.	883	Vaubel, W., Ueber das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen nascirendes Brom	899
Plugge, P. C., Ueber die Identität von Sophorin und Cytisin	884	—, Beitrag zur Kenntniss der Triphenylmethanfarbstoffe	900
Fischer, B. und Grützner, B., Zur Kenntniss der Wismuthsalze [II. Mitthlg.]	884	—, Der Benzolkern. III.	900
Kunz-Krause, H., Beiträge zur Kenntniss des Emetins [II. Mitthlg.]	885	—, Ueber das Verhalten einiger stickstoffhaltiger Kerne gegen nascirendes Brom	900
Spirgatis, H., Nochmals über das Scammoniumharz	885	Gustavson, G., Ueber die Producte der Einwirkung von Chlor auf Trimethylen	901
Partheil, A., Zur Frage der Identität von Cytisin und Ulexin	885		
van Ekenstein, W. A., Ueber das zweite Methylglucosid	885	Physiologische Chemie.	
Taverne, H. J., Ueber die Producte der hydrolytischen Spaltung und die Zusammensetzung des <i>Convolvulina</i>	885	Berthelot u. André, G., Ueber das Vorkommen gewisser, unter Bildung von Kohlensäure spaltbarer Substanzen in den Pflanzen	901
Lobry de Bruyn, C. A. und van Leent, F. H., Ueber die Maltose und ihr Anhydrid	887		
Sundvik, E. E., Ueber Uroxonsäure und Oxonsäure	887	Analytische Chemie.	
Rosengren, L. Fr., Beiträge zur Kenntniss der Sulfoglycine	888	Neumann, G., Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titrieren mit Natriumsulfid	902
Pfannenstill, E., Ueber fünf isomere Xyloldisulfonsäuren	888	Bryk, E., Ueber die Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Harnsäure	902
Ponzio, G., Ueber das Isoundecylamin	889	Natterer, K., Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer; IV. Reise S. M. Schiffes »Polae« im Jahre 1893. [Schlussbericht]	902
Fileti, M. und Baldracco, G., Ueber die Constitution der Oxobehensäure (Ketobehensäure)	890	Fabre, Ch., Garrigou u. Surre, Bestimmung des Alkohols in den Fuselölen	902
— und Ponzio, G., Ueber das 2,3-Undekadion	890	Král-Olmütz, H., Die Bestimmung der salpetrigen Säure in ihren Verbindungen bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen	903
Ciamician, G. und Boeris, G., Ueber die Constitution der Hydrochinoline; Betrachtungen und Versuche, betreffend die Structur der stickstoffhaltigen Kerne	891	Roberts, Ch. F., Die Gehaltsbestimmung von Kaliumpermanganat in der Eisenanalyse	903
Prati, U., Ueber die Bildung der Oxime	891		
Angeli, A., Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Aminocampher [II. Mitthlg.]	892		

	Seite		Seite
Aslanoglou, P. L., Die Bestimmung von kohlensauren und kaustischen Alkalien in Mischungen	908	Peters und Rost, Zwei neue Laboratoriumsapparate	908
Seyler, C. A., Bestimmung von kohlensauren und kaustischen Alkalien in Mischungen	908	Fassbender u. Engels, Filtrir- und Fällungsapparat	904
Edwards, V., Die Bestimmung des Kalis in Düngemitteln	908	Ralkow, P. N., Nachweis von Chlor bei Gegenwart von Jod und die quantitative Trennung derselben von einander	904
Cohen, J. B. u. Appleyard, G., Populäres Verfahren zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft	908	Schottländer, P., Ueber Triaminorthosphat und den qualitativen Nachweis des Magnesiums	904

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

André, G. 901.	Fischer, B. 881. 884.	Ponzo, G. 889. 890.
Andrews, L. 854.	Förster, F. 848.	Porschnew, G. 862.
Angeli, A. 892. 894.	Garelli, F. 857. 858.	Prati, U. 891.
Appleyard, G. 908.	Garrigou 902.	Ralkow, P. N. 904.
Arctowski, H. 850.	Gautier 851.	Ramsay, W. 841. 847. 858.
Aschan, O. 880.	Gerock, J. E. 888.	Rassow, B. 876.
Aslanoglou, P. L. 908.	Giorgis, G. 859.	Rayleigh, 858.
Aston, E. 847.	Gregory, J. C. 854.	von Recklinghausen, M. 841.
Auwers, K. 846.	Critzner, B. 881. 884.	Retgers, J. W. 864.
Bakker, G. 848.	Gustavson, G. 901.	Rinne, F. 842.
Baldracco, G. 890.	Guye, Th. A. 851.	Roberts, Ch. F. 855. 908.
Bamberger, M. 879.	Haussermann, C. 862.	Rosengren, L. F. 888.
Baubigny, H. 851.	Henke, F. 871.	Rost 908.
Bazlen, M. 881.	Hesse, O. 878.	Rothmund, V. 844.
Beckurts, H. 858.	Hjelt, E. 880.	Salzer, Th. 852.
Bernhard, A. 876.	van 't Hoff, J. H. 848.	Schall, C. 844.
Berthelot 849. 901.	Jørgensen, S. M. 864.	Schenck, R. 870.
Boeris, G. 891.	Kassner, G. 858.	Schmidt, E. 882.
Böttinger, C. 882.	Kilian, H. 881.	Schmidt, G. C. 845.
Brandt, G. 878.	Kohlrausch, F. 848.	Schneegeana, A. 868.
Bredig, G. 842.	de Kowalski, J. 849.	Schneider, E. A. 869.
Bryk, E. 902.	Kozireff, D. 848.	Schottländer, P. 904.
Causse, H. 879.	Král-Olmütz, H. 908.	Schrader, F. 860.
Charpy, G. 849.	Küster, F. W. 846.	Serano, C. 859.
Choina, J. 848.	Kunz-Krause, H. 885.	Seyler, C. A. 908.
Ciamician, G. 891.	Lea, M. C. 869.	Smale, F. J. 848.
Claus, A. 878. 874. 875.	van Leent, F. H. 887.	Spirgatis, H. 885.
Cohen, E. 842.	Leod, H. Mc. 855.	Spring, W. 846.
Cohen, J. B. 908.	Lobry de Bruyn, C. A. 854. 887.	Steinitz, J. 874. 875.
Colson, E. 880.	Locke, J. 869.	Struve, G. 899.
Crosa, F. 892.	Lunge, G. 862.	Sundvik, E. E. 887.
Curtius, T. 860. 896. 896.	Mages, W. H. 868.	Surre 902.
Dedichen, G. M. 896.	Metzner, R. 850.	Tanatar, S. 847. 848.
Dennis, L. M. 868.	Miolati, A. 842.	Taverna, H. J.
Dieckhoff, E. 882.	Montanari, C. 857.	Varet, R. 850.
Doanmond 880.	Montemartini, C. 856.	Vaubel, W. 899. 900.
Drude, P. 846.	Natterer, K. 902.	Volhard, J. 869. 871.
Edwards, V. 908.	Nernst, W. 846.	van der Waals 848.
van Ekenstein, W. A. 885.	Neumann, G. 852. 902.	Walden, P. T. 868.
Engels 904.	Partheil, A. 886.	Wanklyn, J. A. 854.
Engler, C. 882.	Paternò, E. 856. 892.	Welt, I. 852.
Errera, G. 898. 894.	Peters 908.	Werner, A. 842.
Fabre, Ch. 902.	Pfannenstili, E. 888.	
Fanjung, L. 848.	Pictet, R. 849. 850.	
Fassbender 904.	Plugge, P. C. 884.	
Fileti, M. 890.		

Bericht über Patente.

Seite	Seite
<p>Schultze, P., in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Salicylmetaphosphorsäure. (D. P. 75880/1898) 905</p> <p>Voswinkel, A., in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Glycolderivaten der Amidoacetophenone. (D. P. 75915/1898) . 905</p> <p>Knorr, L., und Pschorr, R., in Jena. Verfahren zur Darstellung des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-oxy-6-pyrazolons. (D. P. 75975/1898) 906</p> <p>Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Basen der Gruppe des Thiochromogens. (D. P. 75874/1898) 906</p> <p>Cassella, L. & Co., in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung der α_1-Amido-α_4-naphthol-β_1-sulfosäure. (D. P. 75710/1898) . . 907</p> <p>Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphthalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (D. P. 75788/1890) 907</p> <p>Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin. (D. P. 75748/1898) 908</p> <p>Cassella, L. & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphthol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in Mittelstellung enthalten. (D. P. 75762/1891) 908</p> <p>—, Verfahren zur Erzeugung von orange bis braunen Färbungen mit Hilfe eines aus Dinitrosulfbendisulfosäure durch Reduktion entstehenden Farbstoffes. (D. P. 75869/1893) 909</p> <p>Leonhardt, A. & Co., in Mühlheim a/M. (Hessen). Verfahren zur Darstellung eines blauen basischen Farbstoffs. (D. P. 75758/1892) 909</p> <p>Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von aromatisch substituirten Amidodiphtylmethanen. (D. P. 75755/1893) . 909</p>	<p>Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs aus Tetraphenyltetramidodiphtylmethan. (D. P. 75806/1893) 910</p> <p>Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung eines rothen, beizenfärbenden Triphenylmethanfarbstoffs aus <i>p</i>-Nitrobenzaldehyd und Salicylsäure. (D. P. 75808/1898) 910</p> <p>Witt, O. N., in Westend bei Berlin. Verfahren zur Darstellung eines am Stickstoff alkylirten Eurhidins. (D. P. 75911/1898) 911</p> <p>Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des am Azinstickstoff alkylirten Indulins $C_{23}H_{17}N_3$. (D. P. 75929/1892) 911</p> <p>—, Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen der Acridinreihe. (D. P. 75988/1893) 911</p> <p>Cassella, L. & Co., in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphthalin-α_2-sulfosäure. (D. P. 75962/1898) . . 911</p> <p>Geigy, J. R. & Co., in Basel. Verfahren zur Darstellung von Trisulfosäuren alkylirter Triphenylpararosanilinfarbstoffe. (D. P. 76072/1892) 912</p> <p>Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Diphenyl-naphthylmethanfarbstoff-sulfosäuren. (D. P. 76078/1892) 912</p> <p>Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen mit <i>m</i>-Phenylendiamindsulfosäure. (D. P. 76118/1893) 912</p> <p>Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung brauner Baumwollfarbstoffe aus Diazobenzosäure und Bismarckbraun. (D. P. 76127/1891) 913</p> <p>Kaiser, Fr., genannt Keller, in Dresden. Vorrichtung zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen. (D. P. 75717/1893) 914</p>

Seite	Seite
Markus, S., in Wien. Galvanisches Element mit in Umlauf erhaltener Erregungsflüssigkeit. (D. P. 75884 1898)	Kellner, C., in Wien. Apparat zur Darstellung von Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse von Alkalichloriden. (D. P. 76115/1898)
914	918
Helmers, O., in Hamburg. Verfahren zur Trennung des neutralisirten, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle erhaltenen Gemisches von sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Substanzen in sulfonsaure und sulfonartige Verbindungen unter gleichzeitiger Abscheidung der anorganischen Salze. (D. P. 76128/1892)	Behnke, A. und die Chemische Fabrik vorm. Hell & Stamer A.-G. in Billwärd a. d. Bille. Verfahren und Apparatur zur Gewinnung reiner Kohlensäure aus Feuerungs- und Ofengasen. (D. P. 76180/1892)
914	918
—, Verfahren zum Löslichmachen von Phenolen, Kohlenwasserstoffen u. s. w. in Wasser. (D. P. 76188 1898)	Levinstein, J., in Hawkesmoor (Jallowfele, Grafsch. Manchester). Konzentrationsgefäß für Schwefelsäure. (D. P. 76407/1898)
914	918
Rohleder, J., in Barmen. Kühlvorrichtung für Wasser und andere Flüssigkeiten. (D. P. 75569/1892)	Fouler, G., in Paris. Apparat zur Herstellung von Ammoniak aus Natronsalpeter. (D. P. 75610/1898)
914	919
Reisert, H., in Köln a./Rh. Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von losem Filtermaterial. (D. P. 75628/1898)	Lyte, F. M. und C. H. M., in London. Verfahren zur Aufarbeitung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlauge. (D. P. 75781/1891)
915	919
Wolff, J., in Brühl b. Köln a./Rh. Schleudermaschine. (D. P. 75678 1898)	Kegler, D., in Mannheim. Emaillofen. (D. P. 75858/1898)
915	920
Salzberger, C., in Burgsteinfurt i. W. Vorrichtung zur Reinigung von Gebrauchswasser durch Kalk und Kohlensäure. (D. P. 75875 1892)	Günther, G., in Wittkowitz (Mähren). Retortenofen zum Reduciren von Eisenerz. (D. P. 76048/1898)
915	920
Klix, R., in Dresden. Verfahren zur Herstellung von Filtermasse aus Rohr. (D. P. 76186/1898)	Dienenthal, D., in Siegen-Sieghütte. Verfahren zur Kühlung der Heisswindchieber durch Gebläsewind. (D. P. 76049/1898)
916	920
Harris, A., in Middlesbro (County of York, England). Filter mit beweglichen, das zusammendrückbare Filtermaterial umschliessenden Siebplatten. (D. P. 76194 1898)	Hofmann, J. E., in Haus Räschenberg bei Küppersteg (Rheinland.) Giessform für Elektrodenplatten. (D. P. 76249/1892)
916	920
Riemann, O., in Oschersleben. Vorrichtung zum Entfernen fester Stoffe aus Abwässerrinnen oder Kanälen. (D. P. 76200/1894)	Francisci, C., in Schweidnitz. Muffelofen zum Destilliren von Zink u. dergl. (D. P. 76285/1898)
916	921
Coehn, A., in Berlin. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und den Halogenen. (D. P. 75980/1898)	Sutton, J. W., in Brisbane (Queensland, Australien). Chlorirungsvorrichtung für Gold-Silbererze. (D. P. 76288/1894)
916	921
Craney, Th., in Bay City (Michigan, V. St. A.). Elektrolytischer Apparat. (D. P. 75917/1898)	Vautin, Cl. Th. J., in London. Verfahren zur Darstellung von Aluminiumsulfid. (D. P. 75825 1898)
917	921
Hargreaves, J., in Farnworth in Widness (Lancaster) und Bird, Th., in Cressington b. Liverpool (Lancaster, England). Elektrolyse von Salzlösungen. (D. P. 76047 1898)	Mayer, Th., in Feuerbach bei Stuttgart. Verfahren zur Darstellung von Antimonfluorür-Alkalisulfat-Doppelsalzen. (D. P. 76168/1892)
917	922
	Dupont, E., in Brüssel. Gypsplatte mit Pappereinlage und Verfahren zur Herstellung solcher Gypsplatte. (D. P. 75566/1892)
	922
	Schimm, C., in Witterschlief. Verfahren zur Herstellung reinfarbiger Verblendsteine, Terracotten u. dergl. (D. P. 76620/1898)
	922

	Seite		Seite
Bruch, W., in Wiesbaden. Herstellung von Cement aus Kanal- und dergl. Abwässern. (D. P. 75885/1898)	928	von Wolle und dergl. (D. P. 76406/1898)	927
Grüne sen., W., in Berlin. Verfahren zur Verzierung von Porzellan, Glas und dergl. mit Glanzmetallen. (D. P. 75905/1898)	928	Schulte, W., in Siegen u. Sapp, F. A., in Hillnhütten (Kreis Siegen). Ofen zur Erzeugung von Cyanammonium. (D. P. 75888/1898)	927
Moreau, P. A., in Meung a./Loire. Verfahren zum Härten kalkhaltiger Steine. (D. P. 76089/1892)	928	Périgne, Lesault & Co. in Paris. Verfahren zur Darstellung von Methylenbivanillin. (D. P. 76061/1898)	928
Neffgen, S., in Mülheim a. Rh. Verfahren zum Erhärten von Kalksand-Ziegeln nach Art des Patentes 20890. (D. P. 76246/1891)	928	Gabriel, S., in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Pyrazinen aus Amidoketonen. (D. P. 76086/1898)	928
Goetz, K., in Karlsbad. Herstellung von Gusschlicker für Porzellan- und Steingut-Erzeugnisse mittels Natriumcarbonats und Natriumbicarbonats. (D. P. 76247/1891)	924	Finkelstein, B., in Leipzig-Lindenu. Verfahren zur Darstellung einer borsturehaltigen Gerbstureverbindung. (D. P. 76182/1898)	929
Stein, A., in Wetzlar. Verfahren, die sogen. Rohsteine aus Cement-Rohmischung wetterbeständig und haltbar zu machen. (D. P. 76880/1898)	924	Oehler, K., in Offenbach a./M. Verfahren zur Darstellung von α_1 -Chlornaphtalin- $\alpha_2\beta_1\beta_4$ -trisulfosäure aus α -Chlornaphtalin oder $\alpha_1\alpha_2$ -Chlornaphtalinsulfosäure. (D. P. 76280/1898)	929
Gobbe, E., in Jeunet, Belgien. Gaserzeuger mit Recuperator. (D. P. 76789/1892)	924	Roos, I., in Frankfurt a./M. Condensation von α -alkylsubstituirten Phenylhydrazinen mit <i>o</i> -Oxybenzalchlorid, -bromid oder -jodid. (D. P. 76248/1892)	929
Glasgow, A. G., in Westminster (England). Oelerhitzer. (D. P. 76742/1898)	924	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von Anthracendisulfosäure. (D. P. 76280/1898)	980
Cain, S., in Aachen. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Wassergas. (D. P. 76004/1898)	925	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Salzen einer stickstofffreien jodhaltigen aromatischen Base. (D. P. 76349/1898)	980
Fleischhauer, R., in Merseburg. Apparat zur Beseitigung von Scrubereinlagen mittels periodisch eingeführten Wasserstrahles. (D. P. 76006/1898)	926	—, Verfahren zur Herstellung von Tetrabromkohlenstoff. (D. P. 76862/1898)	980
Fleischhauer, E., in Gotha. Gasreinigungsmaschine. (D. P. 76084/1898)	926	Oehler, K., in Offenbach a./M. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\beta_3$ - und $\alpha_1\beta_4$ -Chlornaphtalinsulfosäuren. (D. P. 75896/1898)	980
Motte, A., & Cie., in Roubaix. Vorrichtung zum Fortführen des auf Wollwaschwässern und dergl. erzeugten Schaumes. (D. P. 76261/1891)	925	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von zweifach substituirten <i>m</i> -Naphtylendiaminsulfosäuren. (D. P. 76414/1898)	981
Kleemann, W., in Hannover. Verfahren zur Herstellung von hellem Wollfett. (D. P. 76881/1898)	926	Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung von <i>m</i> -Oxydiphenylaminsulfosäure. (D. P. 76415/1898)	981
Durio, F., in Turin. Schnellgerbverfahren. (D. P. 75824/1898)	926		
Horst, L., in Linz a./Rh. Verfahren, bedrucktes Papier (Maculatur) von der Druckerschwärze zu befreien. (D. P. 76017/1898)	926		
Fettweis, O., und Dasse, G., in Verviers (Belgien). Vorrichtung zum Trocknen oder Carbonisiren			

Seite	Seite
Drittler, B., in Nürnberg. Apparat zum Imprägniren und Färben von Holz. (D. P. 75805/1898) . . . 982	Hüsgen, E., in Elberfeld. Ausjalousieartig verbundenen Holzstäbchen bestehendes Klärmittel. (D. P. 76078/1898)
Victorson, V., in West Rosebury (Staat Massachusetts, V. St. A.). Verfahren zum Firnissen von Holzgegenständen. (D. P. 75928/1898) 982	Stockheim, H., in Mannheim. 986
Haddan, H. J., in London. Verfahren zur Färbung oder Musterung von Holzfourniren. (D. P. 76025 1898) 982	Verfahren und Apparat zur Herstellung von trockenen sterilen Filterkuchen aus Faserstoff. (D. P. 76108/1898) 986
Neuhaus Nachf., H. J., in Krefeld. Verfahren zum Beschweren von Seide und Schappe. (D. P. 75896/1898) 983	Dieckmann, Fr., in Koblenz. Verfahren, obergährige Weiss- und Weizenbiere nicht in Flaschen, sondern in grösseren Behältern nachgähren zu lassen und von diesen consumreif abzufüllen. (D. P. 76296/1892) 986
Böttcher, W., in Northelm (Hannover). Verfahren zur Herstellung von Holzmaser. (D. P. 76028/1898) 983	Schröder, H., in Frankenthal. Verfahren zur Verhütung des Ueberkochens von Flüssigkeiten, insbesondere bei Braueesseln. (D. P. 76866/1898) 987
Meurer, G., in Dresden. Verfahren zum Verzieren metallener Gegenstände mit einem glänzenden und widerstandsfähigen Aluminiumüberzuge. (D. P. 76220/1894) . 983	Abell, W. P., in L'Union (Essequibo, Britisch-Guayana) und in Hinckley (England). Stetig wirkende Schleuder für Zuckerfüllmasse. (D. P. 75768/1892) . . 987
Matthews, R., in London und Noad, J., in East Ham (Grafsch. Essex). Verfahren zur Herstellung von Bleiweiss. (D. P. 76286/1898) 984	Polaczek, H., in Skrip b. Troppan. Schleudermaschine zur ununterbrochenen Abscheidung der festen Bestandtheile aus schlammigen Flüssigkeiten. (D. P. 75971/1898) 985
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. (D. P. 76262 1892) 984	Lux, J., in Wien. Verfahren zur Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle. (D. P. 75976/1898) 988
Neuhaus, C. H., Gronwald, J. F. H., u. Oehlmann, E. H. C., in Berlin. Neuerung an Abfüllsterilisatoren. (D. P. 75458/1892) 984	Albert, E., in München-Schwabing. Verfahren zur Herstellung von Autotypplatten. (D. P. 75783/1898) 988
Müller, C. F., in Königfeld (Nordenham). Säuerungsverfahren für die Erzeugung von Butter. (D. P. 75856/1898) 985	Oeser, E., in Berlin. Herstellung farbiger Tiefprägungen unter Verwendung farbiger Folien. (D. P. 75846/1892) 988
Eckhardt, F. A., in Dortmund. Herstellung eines Kaffees durch Vermischen eines Extractes aus rohem Kaffee mit einem gerbstoff- und einem zuckerhaltigen Extract. (D. P. 75897/1898) 985	Kubisch, E., in Triest. Verfahren, gerasterte Gelatinefolien zum Durchzeichnen für Stein- und Zinkdruck zu verwenden. (D. P. 76082/1892) 988
Knebel, W., und Sahlfeld, Fr., in Hannover. Herstellung von Fischfleischextract. (D. P. 76269 1898) 985	Hackh, E., in Stuttgart. Vorrichtung zur Erzeugung von lenkbarem Blitzlicht für photographische Zwecke. (D. P. 76201/1892) 989
Herrmann, K., und Ehrenberg & Co. in Berlin. Verfahren zur Conservirung lebender Fische in transportablen oder feststehenden Behältern. (D. P. 76508/1892) 985	Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrication in Berlin. Verwendung von Naphtalinderivaten als Entwickler in der Photographie. (D. P. 76208/1898) . 989
Günter, C., in Scheppanowitz bei Falkenberg. Kühl- und Bewegungsapparat für Maische, Hefe und dergl. (D. P. 75642/1898) . . 986	Glaser, F. C., Herstellung porösen, rauchschwachen Schiesspulvers. (D. P. 75822/1892) 989
	Schindler, A., in Breslau. Schiesspulver. (D. P. 76181/1892) . 940

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

- Abell, W. P. 987.
 Actiengesellschaft für Anilin-fabrication 981. 989.
 Albert, E. 988.
 Badische Anilin- und Soda-fabrik 908. 911. 912. 984.
 Behnke, A. 918.
 Bird, Th. 917.
 Böttcher, W. 983.
 Bruch, W. 928.
 Cain, S. 925.
 Cassella, L. & Co. 907. 908. 909. 911.
 Chemische Fabrik vorm. Heil & Stamer 918.
 Coehn, A. 916.
 Craney, Th. 917.
 Dahl & Co. 909. 910.
 Dasse, G. 927.
 Dieckmann, Fr. 986.
 Dienenthal, D. 920.
 Drittler, B. 982.
 Dupont, E. 922.
 Durio, F. 926.
 Eckhardt, F. A. 985.
 Ehrenberg & Co. 935.
 Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 912. 981.
 Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning 906. 907. 910. 980.
 Fettweis, C. 927.
 Finkelstein, B. 929.
 Fleischhauer, E. 925.
 Fleischhauer, R. 925.
 Fouler, G. 919.
 Francisci, C. 921.
 Gabriel, S. 928.
 Geigy, J. R. & Co. 912.
 Gesellschaft für chemische Industrie 913.
 Glaser, F. C. 939.
 Glasgow, A. G. 924.
 Gobbe, E. 924.
 Goetz, K. 924.
 Gronwald, J. F. H. 984.
 Grüne sen., W. 928.
 Günter, C. 936.
 Günther, G. 920.
 Hackh, E. 989.
 Haddan, H. J. 932.
 Hargreaves, J. 917.
 Harris, A. 916.
 Helmers, O. 914.
 Herrmann, K. 985.
 Hofmann, J. E. 920.
 Horst, L. 926.
 Hüsgen, E. 986.
 Kaiser genannt Keller, Fr. 914.
 Kegler, D. 920.
 Keilner, C. 918.
 Klesmann, W. 926.
 Klix, R. 916.
 Knebel, W. 935.
 Knorr, L. 908.
 Kubisch, E. 988.
 Leonhardt, A. & Co. 909.
 Levinstein, J. 918.
 Lux, J. 938.
 Lyte, F. M. 919.
 Lyte, C. H. M. 919.
 Markus, S. 914.
 Matthews, R. 934.
 Mayer, Th. 922.
 Meurer, G. 983.
 Moreau, P. A. 928.
 Motte, A. & Cie. 925.
 Müller, C. F. 985.
 Neffgen, S. 928.
 Neuhaus Nachf. H. J. 988.
 Neuhaus, C. H. 984.
 Noad, J. 984.
 Oehler, K. 929. 980.
 Oehlmann, E. H. C. 984.
 Oeser, E. 988.
 Périgne, Lesault & Cie. 928.
 Polaczek, H. 937.
 Pschorr, R. 906.
 Reissert, H. 915.
 Riemann, O. 916.
 Rohleder, J. 914.
 Roos, I. 929.
 Sahlfeld, Fr. 985.
 Salzberger, C. 915.
 Sapp, F. A. 927.
 Schimm, C. 922.
 Schindler, A. 940.
 Schröder, H. 937.
 Schulte, W. 927.
 Schultze, P. 905.
 Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis 980.
 Stein, A. 924.
 Stockheim, H. 987.
 Sutton, J. W. 921.
 Vautin, Cl. Th. J. 921.
 Victorson, V. 982.
 Voswinkel, A. 905.
 Witt, O. N. 911.
 Wolff, J. 915.

Sitzung vom 26. November 1894

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der Gesellschaft zur Enthüllungsfest des Denkmals für Eilhard Mitscherlich am 1. December 1894 von Seiten des Comités eine Anzahl Zulasskarten übersandt worden ist, die er den Mitgliedern zur Verfügung stellt.

Sodann macht er der Gesellschaft die Mittheilung, dass auf Veranlassung der Vorstände der physikalischen und physiologischen Gesellschaft zu Berlin eine Anzahl wissenschaftlicher Vereine zusammengetreten sei, um eine Gedächtnissfeier für Hermann von Helmholtz zu veranstalten. Auf Befehl Seiner Majestät des Kaisers findet die Feier am Freitag, den 14. December 1894 in der Singakademie statt; sie soll in einer musikalischen Aufführung und einer Gedächtnissrede, gehalten von Hrn. Geheimrat von Bezold, bestehen.

Bei der Beschränktheit des Raumes können den einzelnen Vereinen nur eine geringe Anzahl von Einlasskarten zur Verfügung gestellt werden, die nur für Herren Gültigkeit haben. Entsprechend der Zahl der Berliner Mitglieder fallen der Deutschen chemischen Gesellschaft 40 Karten zu.

Die Vertheilung derselben innerhalb der Gesellschaft soll so erfolgen, dass jedem Mitgliede des Vorstandes je eine Karte und die übrig bleibenden denjenigen Berliner Mitgliedern, welche am längsten der Gesellschaft angehören, zugesandt werden. Diejenigen Herren, welche von den Karten keinen Gebrauch machen wollen, sollen gebeten werden, sie an das Secretariat der Gesellschaft zurückgelangen zu lassen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Larsson, Axel,	}	Upsala;
Scheele, Carl von,		
Strömholm, David,		
Ruff, Otto,	}	Berlin.
Levy, L.,		
Meinecke, C.,		
Frank, A.,		
Herborn, H.,		
Speyer, A.,		

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Aubert, Axel, } Spreestr. 1, Charlottenburg (durch E.
Dedichen, Jens, } Tüber und M. Schöpff);
Leach, Mary F., Mount Holyoke College, South Hadley,
Mass. (durch P. C. Freer und F. G. Novy);
Flatau, J., Berlinerstr. 131 II, Charlottenburg (durch C.
Liebermann und A. Bistrzycki);
Baur-Breitenfeld, Karl von, Obere Karlstr. 1, Erlangen
Dietz, Karl, Südliche Stadtmauer 22, (durch
Becker, Julius, Harrenstr. 22, } Max Busch
Melzer, Herm., Halbmondstr. i. d. Oppelei, } und Otto
Fuchs, Albert, Südliche Stadtmauer 14, } Fischer);
Frankl, J., Kantstr. 160 pt., Charlottenburg (durch C. Lieber-
mann und A. Bistrzycki);
Thiele, Herm. P. K. H., Lindenastr. 39 III, Dresden (durch
W. Hempel und R. Möhlau);
Caroselli, Dr. Arnold,
Gurwitsch, Leo,
Hensch, Robert, } Chemie-
Zündel, Charles, } Schule, } Mülhausen i. E.
Jedlicka, Johann, } (durch E. Noelting
Messing, Stanislaus, } und E. Wild);
Meyer, Alfred, Lutterbacherstr. 17,
Gassmann, Carl, Judengasse,
Moskowitz, N., Englische Str. 23 c., Haus 8 II, Charlotten-
burg (durch C. Liebermann und C. Maul).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

193. Relatorio annual do instituto agronomico do estado de São Paulo
(Brazil) em Campinas 1893; pelo Director F. W. Dafert. S. Paulo 1894.
751. Gattermann, Ludwig. Die Praxis des organischen Chemikers. Leip-
zig 1894.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

580. J. Traube: Das atomare und moleculare Lösungsvolumen.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.]

(Eingegangen am 16. November.)

Im Anschluss an frühere Mittheilungen wurden von mir eine grössere Anzahl specifischer Gewichte von — insbesondere wässrigen — Salzlösungen nach der pyknometrischen Methode bestimmt. Die in meinem Leitfaden über »Physikalisch-chemische Methoden« gegebenen Vorschriften wurden hierbei genau befolgt; für die Reinheit der Präparate wurde Sorge getragen.

Diese specifischen Gewichtsbestimmungen dienten zur Berechnung folgender Werthe:

Es sei m das Moleculargewicht eines in Wasser gelösten Stoffes, aq die Menge Wasser, welche auf 1 Moleculargewicht des gelösten Stoffes in der Lösung enthalten ist, d die auf 4° bezogene Dichte der Lösung, δ die Dichte des Wassers als solches, so nenne ich die Constante $v_m = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta}$, das moleculare Lösungsvolumen des gelösten Stoffes, und die entsprechende Constante für das Atom v_a das atomare Lösungsvolumen.

Atomares und moleculares Lösungsvolumen würden gleich sein dem Atom- und Molecularvolumen des gelösten Stoffes, wenn die Dichte des Wassers als solches δ gleich der Dichte des Wassers in der Lösung wäre. Hierüber weiter unten.

Das moleculare Lösungsvolumen steht zunächst in innigster Beziehung zu dem Grade der elektrolytischen Dissociation, oder wie ich dies nennen werde, dem Ionisationsgrade der gelösten Substanzen ²⁾.

Ich halte auch heute noch an meinen früheren ³⁾ Ausführungen über das Wesen der Ionisation fest, und glaube, dass die Annahme einer weitgehenden Lockerung der Ionen in der gelösten Molekel eines Elektrolyten den Thatsachen besser entspricht, als die Annahme eines vollständigen Zerfalls der Molekel.

Ob man sich nun aber auf den Standpunkt der Ionisationshypothese oder der Hypothese der elektrolytischen Dissociation stellt, ist in Bezug auf die hier vorliegenden Mittheilungen gleichgültig;

¹⁾ J. Traube, diese Berichte 25, 2524 und Zeitschr. anorg. Chem. 3, 1.

²⁾ vgl. die früheren Abhandlungen l. c.

³⁾ J. Traube, diese Berichte 25, 2989.

jedenfalls müssen Ionisation bezw. elektrolytische Dissociation bei der Berechnung des molecularen Lösungsvolumens berücksichtigt werden. Dies geschah, indem nur Lösungen von gleichem Ionisationsgrade auf einander bezogen, und da, wo es nöthig war, Gefrierpunktsbeobachtungen ausgeführt wurden.

In dieser Weise wurden zahlreiche Verbindungen von insgesamt 50 Elementen mit einander verglichen, und eine Reihe einfacher gesetzmässiger Beziehungen der atomaren und molecularen Lösungsvolumina festgestellt.

Ich kann hier nur die wesentlichsten Ergebnisse der Arbeit zusammenstellen, und will bezüglich der Einzelheiten insbesondere des Beweismaterials sowie der näheren Discussion auf meine soeben in der Zeitschr. f. Anorg. Chem. erscheinende ausführliche Mittheilung verweisen.

Ein Vergleich der molecularen Lösungsvolumina entsprechender Verbindungen führte zu folgenden Sätzen:

Die Elemente Wasserstoff, Lithium, Natrium, einwerthiges Kupfer, Silber, einwerthiges Gold und einwerthiges Quecksilber haben gleiches atomares Lösungsvolumen.

In der Reihe Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium wächst das atomare Lösungsvolumen mit zunehmendem Atomgewicht um im Mittel 10 Einheiten seines Werthes. Das atomare Lösungsvolumen des Rubidiums ist gleich dem Volumen des Ammoniums.

Die Thalliumverbindungen haben ein meist um einige Einheiten grösseres moleculares Lösungsvolumen als die entsprechenden Verbindungen des Kaliums.

Die Elemente Calcium, Strontium und Blei haben ein gleiches oder angenähert gleiches atomares Lösungsvolumen, ebenso die Elemente Zink und Magnesium; Baryum und Cadmium; zweiwerthiges Eisen und Mangan sowie Nickel und zweiwerthiges Kupfer.

Baryum und Cadmium haben ein wesentlich grösseres atomares Lösungsvolumen als die ersten Glieder der entsprechenden Triaden. Das Volumen des rothen Cobalts ist erheblich grösser als dasjenige des Nickels. Beryllium hat unter den genannten zweiwerthigen Elementen das grösste atomare Lösungsvolumen.

Platin, Palladium und anscheinend auch Iridium haben gleiches atomares Lösungsvolumen.

Das atomare Lösungsvolumen des dreiverthigen Eisens scheint gleich demjenigen des Aluminiums zu sein; die Constante des Chroms ist anscheinend etwas kleiner.

Die grünen Chromverbindungen haben ein wesentlich geringeres moleculares Lösungsvolumen als die violetten Verbindungen des Chroms.

Molybdän und Wolfram haben gleiches atomares Lösungsvolumen. (Molybdate, Wolframate.)

In der Reihe der Metalloide ergaben sich folgende Gesetzmässigkeiten.

Chlor und Brom haben gleiches atomares Lösungsvolumen in den Chloraten und Bromaten; Jod hat in den Jodaten ein um etwa 8.5 Einheiten geringeres Volumen. In den Chloriden, Bromiden und Jodiden wächst das moleculare Lösungsvolumen von Cl:Br:J um 7.5 bzw. 10 Einheiten.

Die molecularen Lösungsvolumina der Perchlorate und Permanganate sind gleich gross.

Das atomare Lösungsvolumen des Fluors ist um 16 Einheiten kleiner als dasjenige des Chlors.

Dieselbe Differenz findet sich wieder für Sauerstoff-Schwefel, Stickstoff-Phosphor.

In den Reihen: Schwefel-Selen-Tellur, Phosphor-Arsen-Antimon, Silicium-Titan-Zirkonium wächst das atomare Lösungsvolumen mit zunehmendem Atomgewicht. Die Differenzen betragen 7--9 Einheiten. Gleiches atomares Lösungsvolumen haben Stickstoff und Vanadin (Nitrate, Vanadinate); Kohlenstoff und Silicium (Carbonate, Silicate).

Dieses sind die wesentlichsten Gesetzmässigkeiten, welche sich bisher ergeben haben.

Es blieben jedoch bei Aufstellung derselben solche Verbindungen ausser Betracht, welche durch alleinige Combination verwandter, d. h. in der elektrochemischen Spannungsreihe sich nahestehender Elemente gebildet werden. Für solche Verbindungen, wie für die Elemente selbst gelten andere Beziehungen.

Die Differenz der molecularen Lösungsvolumina von $K_2SeO_3 - K_2SO_3$; $K_2SeO_4 - K_2SO_4$ war im Mittel = 7.5, dagegen wurde anstatt dieser Zunahme eine Abnahme von 10 Einheiten festgestellt von Schwefel zu Selen für wässrige Lösungen von schwefliger und seleniger Säure. Die Differenz $KBr - KCl$ war = 7.5; $CaBr_2 - CaCl_2$ = ca. 2 . 7.5, $AlBr_3 - AlCl_3$ = ca. 3 . 7.5. Dem gegenüber war diese Differenz für $PBr_3 - PCl_3$ gleich ca. 2 Einheiten. Der Umstand, dass die Bestimmungen hier in Benzol erfolgten, kam nicht in Betracht. Zu ganz entsprechenden Ergebnissen gelangte man in Bezug auf die Reihen Phosphor, Arsen, Antimon, sowie Kohlenstoff und Silicium beim Vergleiche der Chloride.

Es scheint, dass für Verbindungen elektronegativer Elemente unter einander ganz andere Volumverhältnisse in Betracht kommen, als für Verbindungen aus elektronegativen und elektropositiven Elementen.

Die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten gelten, wie meine Versuche und Berechnungen ergeben haben, für die verschiedensten Temperaturen sowie Lösungsmittel.

Krystallwasser ist bei gelösten Stoffen im Zustande der verdünnten Lösungen überhaupt nicht oder nur ausnahmsweise anzunehmen. In dieser Beziehung muss ich meine bisher geäusserte Ansicht modificiren. Das moleculare Lösungsvolumen ist eine durchaus additive Constante. Die Differenz $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ ist sehr angenähert gleich derjenigen aller übrigen Silber-, Natrium- und Kaliumverbindungen, die Differenzen $\text{K} - \frac{1}{2}\text{Mg} - \frac{1}{2}\text{Sr} - \frac{1}{2}\text{Ba}$ etc. sind in allen entsprechenden Verbindungen gleich oder nahezu gleich gross, sodass man berechtigt ist, den folgenden Satz auszusprechen:

Bei gleichem Ionisationsgrade einer gelösten Verbindung ist der Einfluss, welchen ein bestimmtes Ion auf den Werth des molecularen Lösungsvolumens ausübt, nahezu gleich und unabhängig von dem anderen Ion, welches mit ihm in der Lösung vorhanden ist.

Am wichtigsten ist die Frage nach den Beziehungen von atomarem und molecularem Lösungsvolumen zum Atom- und Molecularvolumen der gelösten Stoffe.

Dieser Frage kann näher getreten werden, indem man die Differenzen der molecularen Lösungsvolumina vergleicht mit den Differenzen der Molecularvolumina, welche sich für den festen oder flüssigen Zustand berechnen. Da ergiebt sich, dass überall, wo überhaupt Regelmässigkeiten für die Werthe des Molecularvolumens festgestellt wurden, dieselben Differenzen sich berechnen, wie für die molecularen Lösungsvolumina der gelösten Stoffe. Was für die festen Stoffe oder homogenen Flüssigkeiten Regel ist, wird für die verdünnten Lösungen Gesetz. Dies ist ein Satz, dessen Bedeutung sich auch noch bei anderen Eigenschaften als das moleculare Lösungsvolumen ergeben wird, z. B. dem Brechungsindex.

Die Differenz Δv_m für $\text{K} - \text{Na}$ berechnet sich für den gelösten Zustand ganz allgemein im Mittel $= 10$, dieselbe Differenz findet sich bei einer grösseren Anzahl Kalium- und Natriumsalze wieder beim Vergleich der Molecularvolumina der festen Verbindungen.

Wie für den gelösten Zustand allgemein, so ist für den festen Zustand in einer Anzahl von Fällen die Differenz $\text{Ag} - \text{Na} = 0$, ebenso $\text{Pb} - \text{Ca} - \text{Sr}$; $\text{Mg} - \text{Zn}$; $\text{Mo} - \text{W}$; desgleichen $\text{NO}_3 - \text{Cl}$ und $\text{J} - \text{Br} = 10$; $\text{Br} - \text{Cl} = 7.5$ u. s. w.

Dass sich für den festen Zustand nur Regelmässigkeiten ergaben, kann nicht verwandern.

Es kommen hier störende Einflüsse in Betracht:

Die Fehlerhaftigkeit der specifischen Gewichtsbestimmungen; der Umstand, dass ein Stoff verschiedene specifische Gewichte haben kann, die Aggregation der Moleküle zu grösseren Complexen, die Veränderung

des specifischen Gewichtes durch das Krystallwasser, und vielleicht auch die nicht richtig gewählten Vergleichstemperaturen. Bei Berücksichtigung dieser Momente folgt aber, dass die Differenzen der molecularen Lösungsvolumina in der That als die Differenzen der wahren Molecularvolumina anzusehen sind, und dass alle für das moleculare und atomare Lösungsvolumen abgeleiteten Gesetzmässigkeiten auch für das Molecularvolumen und Atomvolumen gültig sind.

Dass die Werthe des molecularen Lösungsvolumens als solche nicht gleich sind den Werthen des Molecularvolumens des gelösten Stoffes, folgt aus dem Umstande, dass viele dieser Werthe verschwindend klein, und sogar häufig, zum mindesten bei bestimmten Temperaturen oder in bestimmten Lösungsmitteln, negativ sind. Meine frühere Annahme, diese Negativität der Werthe auf Hydratbildungen zurückzuführen, habe ich auf Grund des rein additiven Verhaltens des molecularen Lösungsvolumens verwerfen müssen, und so bleibt nichts übrig, als in all diesen Fällen eine Contraction des Gesamtwassers anzunehmen. Dass gewisse Ionen eine solche Contraction bewirken, andere nicht, ist von vornherein unwahrscheinlich, und so neige ich zu der Annahme, dass in allen Fällen eine Wasseranziehung seitens der gelösten Ionen stattfindet, umso mehr, als auch für das Gesamtgebiet der organischen Stoffe eine gleiche Annahme erforderlich scheint.

Da nun in vielen Fällen, besonders beim Vergleich verwandter Stoffe, die Differenzen von molecularem Lösungsvolumen und Molecularvolumen einander gleich sind, so ergibt sich der Satz: Verwandte Ionen üben, gleichgültig mit welchem anderen Ion dieselben in der Lösung enthalten sind, eine gleiche Anziehung auf das Lösungsmittel aus.

Dieser Satz, welcher in Anbetracht der oben erwähnten störenden Einflüsse bei Bestimmung des Molecularvolumens vermuthlich noch zu verallgemeinern und auf alle Ionen und nicht ionisirten Moleküle auszudehnen sein dürfte, scheint mir für die Theorie des osmotischen Drucks und der elektrolytischen Dissociation von nicht geringer Bedeutung zu sein; ich gedenke, in einer besonderen Abhandlung in kürzester Zeit hierauf zurückzukommen.

Ein Elementaratom kann verschiedene Räume einnehmen.

Ich nenne diese Eigenschaft den Polysterismus der Elemente.

Ein Raumwechsel tritt ein bei den meisten Reductions- und Oxydationsprocessen; bei den Abscheidungen und dem Lösen vieler Metalle, bei Neutralisationsvorgängen, sowie stets dann, wenn Verbindungen aus sich elektrochemisch nahestehenden Elementen übergehen in Verbindungen aus Elementen, welche in der Spannungsreihe entfernte Plätze einnehmen.

Der Polysterismus ist daher zunächst von Bedeutung für verschiedene Gebiete der chemischen Energetik, insbesondere für die Thermochemie und Elektrochemie.

Der Polysterismus bringt uns ferner einen Schritt weiter in der Theorie der Valenz. Der Valenzwechsel eines Elementaratoms ist meist verbunden mit einer Aenderung des Atomvolumens. Diese Zustandsänderung des Atoms bietet die Möglichkeit, die Inconstanz der Werthigkeit zu verstehen.

Zuweilen macht sich auch der Polysterismus geltend, ohne dass eine Aenderung der Valenz damit verbunden ist. Der Farbenwechsel der Chromsalze dürfte hierauf zurückzuführen sein; auch bin ich geneigt, die Farbenercheinungen bei den Cobaltsalzen und beim Kupferchlorid in gleicher Weise zu deuten.

Wie weit der Polysterismus sonst bei der Entscheidung von Isomeriefragen von Bedeutung ist, müssen weitere Untersuchungen ergeben. Insbesondere ist die Frage aufzuwerfen, ob der Kohlenstoff polyster ist.

In nächster Beziehung stehen die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten für Molecular- und Atomvolumen zum Isomorphismus der Verbindungen. Molecularvolumen und Isomorphismus stehen in noch innigerem Zusammenhang als man bisher annahm. Die kleinen Aenderungen des Molecularvolumens gehen in den meisten Fällen parallel mit den Aenderungen der Gestalt. Die natürlichen Familien der Elemente, welche sich auf Grund der Beziehungen der Molecularvolumina ergeben, fallen meist zusammen mit den Familien, welche auf Grund der Krystallformen aufgestellt wurden. Vergl. das Capitel über den Isomorphismus von Arzruni in Landolt's Neuauflage von Graham-Otto's Lehrbuch.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, dass die hier aufgefundenen Gesetzmässigkeiten insofern Beachtung verdienen, als sie in vielen Fällen specifische Gewichtsberechnungen ermöglichen, zum Theil mit einer solchen Genauigkeit, dass die Berechnung der Beobachtung vorzuziehen ist. Auch für die Controlle der bisher veröffentlichten specifischen Gewichte von Lösungen sind dieselben von Werth. Ebenso geben die molecularen Lösungsvolumina häufig Auskunft über verschiedene Lösungserscheinungen, wie Zersetzungen, Doppelsalzbildungen u. s. w.

Ich gedenke, demnächst die molecularen Lösungsvolumina der organischen Stoffe zu bestimmen, und kann bereits bemerken, dass auch hier die von Kopp u. a. für die homogenen Stoffe aufgefundenen Regelmässigkeiten sich weit gesetzmässiger gestalten bei Untersuchung der verdünnten Lösungen. Aehnliches ist sicherlich auch für die Brechungsindices zu erwarten.

Berlin. Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

581. J. Traube: Die Grundlagen eines neuen Systems der Elemente.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Eigenschaften der Elemente sind periodische Functionen des Atomgewichts.

Dieser Satz steht an der Spitze desjenigen Systems der Elemente, welches in den letzten Decennien die allgemeinste Anerkennung gefunden hat.

Dessenungeachtet sind aber auch gewisse Mängel des Systems von keiner Seite verkannt worden, und alle Versuche, diese Mängel zu verdecken, haben zu neuen Mängeln geführt.

In verschiedenen Fällen hat ein Element nicht denjenigen Platz im System inne, der ihm auf Grund seiner verwandtschaftlichen Beziehungen zukommt.

In vielen Fällen ist ein Element mehreren Elementen aus verschiedenen Gruppen ähnlich; im System kann demselben aber nur ein bestimmter Platz angewiesen werden.

Endlich spricht die doch immerhin sehr wahrscheinliche Hypothese von der Einheit der Materie ¹⁾ sehr dagegen, dass für die Eigenschaften der Elemente nur das Atomgewicht maassgebend sein soll.

Es scheint dem System demnach ein zu einseitiges Princip zu Grunde zu liegen.

Eine ebenso fundamentale Constante, wie die Masse des Atoms, ist der Raum, welchen das Atom einnimmt.

Für die Atomvolumina ergeben sich aber, wie die vorhergehende Abhandlung zeigt, mindestens ebenso einfache Beziehungen, wie für die Atomgewichte.

Ich halte den Versuch für gerechtfertigt, den Satz: »Die Eigenschaften der Elemente sind in erster Linie Functionen von Atomgewicht und Atomvolumen« an die Spitze eines neuen Elementensystems zu stellen.

Wir würden zu der Eintheilung in eine Reihe natürlicher Familien zurückgehen.

Da ein Element, je nach seiner Werthigkeit, in der betreffenden Verbindungsklasse seinen Platz in verschiedenen Familien erhält, so empfiehlt sich vielleicht die kurze Bezeichnung mono, di, tri, tetra als Vorsilbe zum Ausdruck der Valenz; z. B. mono-Kupfer, *m*-Cu, di-Quecksilber *d*-Hg etc.

¹⁾ Die in der vorhergehenden Abhandlung besprochenen einfachen Beziehungen der Atomvolumina bilden einen neuen Beweis für die Blutsverwandtschaft der Elemente.

Die erste natürliche Familie würde die folgenden Elemente einschliessen: H; Li, Na; *m*-Cu, Ag, *m*-Au, *m*-Hg.

Einfache Atomgewichtsbeziehungen bestehen hier kaum, das verknüpfende Band ist die Gleichheit des Atomvolumens sämtlicher Elemente.

Eine Abzweigung dieser Familie umschliesst das Ammonium und die Elemente Na — K — Rb — Cs.

Die Atomgewichtsbeziehungen sind bekannt; die Atomvolumina der 4 Elemente unterscheiden sich um ca. 10 Einheiten, das Volumen des Ammoniaks ist gleich dem Atomvolumen des Rubidiums. Das *m*-Thallium steht einstweilen in der Nähe des Kaliums.

Weitere natürliche Familien sind in der Reihe der Metalle, Pb; Ca, Sr; Ba und Mg, Zn; Cd.

Blei, Calcium und Strontium, ebenso Magnesium und Zink haben gleiches oder annähernd gleiches Atomvolumen, ebenso die Elemente Baryum und Cadmium, dagegen wurden für Ca, Sr—Ba, sowie Mg, Zn — Cd vorläufig nur einfache Beziehungen der Atomgewichte festgestellt. *di*-Eisen hat gleiches Atomvolumen mit *di*-Mangan, *di*-Kupfer anscheinend mit *di*-Nickel; eine genauere Classification ist hier, wie bei anderen 2- und 3-werthigen Metallen noch nicht möglich.

Die 2 Gruppen von je 3 Platinelementen werden anscheinend durch die Gleichheit der Atomvolumina mit einander zusammengeschlossen; wenigstens kann dies für die Elemente Pt, und Pd wie wohl auch Jr als erwiesen gelten. Molybdän und Wolfram haben gleiches Atomvolumen.

In der Reihe der Metalloide fanden wir für F — Cl; O — S; N — P gleiche Atomgewichts- und gleiche Atomvolumendifferenz.

Die Elemente *m*-Cl — *m*-Br — *m*-J, S — Se — Te, P — As — Sb Si — Ti — Zr bilden in Bezug auf das Volumen arithmetische Reihen mit anscheinend gleichen oder nicht sehr verschiedenen Differenzen.

Chlor ist mit Brom in den Chloraten und Bromaten, mit Mangan in den Perchloraten und Permanganaten, Stickstoff mit Vanadin, Kohlenstoff mit Silicium durch Gleichheit des Volumens in entsprechenden Verbindungen verknüpft.

Diese Andeutungen mögen genügen. Es handelt sich hier zunächst nur um ein dürftiges Skelett dieses neuen Systems. Weitere zahlreiche Untersuchungen sind erforderlich, insbesondere wären auch die atomaren Lösungsvolumina der Elemente als solche, durch Untersuchung von Legierungen u. s. w. in den Kreis der Betrachtung zu ziehen.

Aber schon jetzt erkennt man, wie mir scheint, gewisse Vortheile der neuen Eintheilung.

Die Unebenheiten des periodischen Systems werden beseitigt.

Selbst da, wo bei nahe verwandten Elementen keine einfachen Atomgewichtsbeziehungen auftreten, wird das Band hergestellt durch die einfachen Beziehungen der Atomvolumina.

Die Möglichkeit der Raumänderung seitens der Atome, »der Polysterismus«, steht im innigsten causalen Zusammenhange mit der Thatsache, dass ein Atom seine Eigenschaften, in erster Linie seine Valenz ändern kann, und demzufolge seinen Platz in verschiedenen Familien erhalten muss. Das *m*-Kupfer gehört zum Silber, das *di*-Kupfer zum Zink und zum Nickel.

Es scheint mir, bei voller Anerkennung dessen, was das periodische System geleistet hat, dass das hier vorgeschlagene Princip für die endgültige Festlegung der Eigenschaften der Elemente immerhin einen Schritt vorwärts bedeutet.

Berlin. Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

582. Georg Staats: Ueber neue Fundstätten isolirter Gypskrystalle.

(Eingegangen am 22. November.)

Bei dem zum Zwecke des Bahnbaues vollzogenen Durchstich eines Berges, wenige Kilometer von dem bei Cronc a. d. Brahe befindlichen Braunkohlenwerke, der Moltke-Grube, wurde ein von klaren Gypskrystallen durchsetzter Lehm bei anstehenden Braunkohlen gefunden. Da in der Provinz Posen nur in Inowrazlaw krystallisirter Gyps gefunden wird und zwar, wie mir das Königl. Salinenamt mittheilte, nur in Klüften, so dürfte das Vorkommen hiesiger isolirter Krystalle zur Charakteristik der geologischen Bildung des Calciumsulfats von Interesse sein.

Obgleich die hier anstehende Kreide und Braunkohle, vermöge des in letzterer zu Eisensulfat umgewandelten Schwefelkieses, die Bildung des Gypses bedingt haben mag, so ist es doch auffallend, dass sich in den Braunkohlen der Moltke-Grube nur wenig Schwefelkies findet, während zahlreiche Knollen von Eisenoxyd in dem erwähnten Lehm vorkommen.

Auch wurde Eisenoxyd an den Zwillingskrystallen anhaftend gefunden.

Der Lehm, in welchem viele Hunderte von Krystallen eingebettet waren, enthielt nach einer von mir mit Hrn. Apotheker Paul Kobes ausgeführten Analyse: Kalk, Magnesia, Thonerde und Eisen.

Die von mir ausgeführten Bestimmungen des specifischen Gewichtes an wasserhellen Krystallen ergaben die Werthe 2.418 und 2.352, wodurch die vorzügliche Reinheit der Krystalle charakterisirt ist.

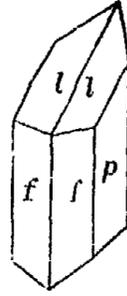
Der Cubikcentimeter der Krystallfläche löste bei 8tägigem Exponiren in destillirtem Wasser:

Versuch I: 0,0064 g. Versuch II: 0,0068 g.

Bei den zum Theil mehr als fingerlangen Krystallen sowie auch bei den kleinsten herrschte die monokline Säule *f* vor mit dem Klinodoma *l* und dem Klinopinakoïd *p*.

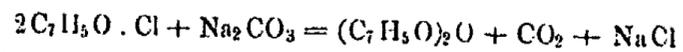
Die Schwalbenschwanzkrystalle des Montmartre, bei welchen die Zwillinge nach dem Orthopinakoïd verwachsen sind, traten in wenigen Exemplaren auf, häufig dagegen Kreuzzwillinge, wobei der Winkel der Durchwachsungen nicht constant war. Auf der Pinakoïdfläche fanden sich häufig in schöner Ausbildung die Newton'schen Farbeeringe; auch zeigten einige Krystalle, wie dies schon des Oefteren früher beobachtet wurde, jene den Gypskrystallen eigenthümlichen Krümmungen der Oberfläche.

Crone a. d. Brahe, im November 1894.

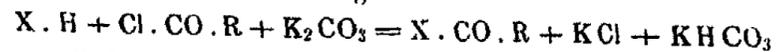


583. L. Claisen: Bemerkung zu einer Mittheilung von A. Deninger: »Ueber Darstellung von Benzoësäureanhydrid.« [Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.] (Eingegangen am 22. November.)

Im letzten Heft des Journals für praktische Chemie (Bd. 50, S. 479) theilt A. Deninger mit, dass Benzoësäureanhydrid sich leicht aus Benzoylchlorid und trockener Soda (unter Zufügung eines Tropfens Pyridin) erhalten lasse:



Hierzu möchte ich bemerken, dass ich öfters in den letzten Jahren und meist mit gutem Erfolge trockene Alkalicarbonate (Pottasche und calcinirte Soda) als salzsäureentziehende Mittel in solchen Fällen habe anwenden lassen, wo es sich um die Acylirung von Alkoholen, Phenolen oder Aminen handelte. Als Verdünnungsmittel wurde gewöhnlich Aether genommen und die Menge des Alkalicarbonats so bemessen, dass nach der Gleichung



saures Alkalicarbonat entstand. Einigen Notizen, welche ich nur zur Zeit über den Gegenstand gemacht habe, entnehme ich die folgenden Beispiele:

Anilin und Benzoylchlorid. 18 g Anilin wurden in dem zehnfachen Gewicht trockenen Aethers gelöst und mit 42 g Kaliumcarbonat (sehr fein gepulvert) auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt unter allmählichem Zutropfenlassen von 28 g Benzoylchlorid.

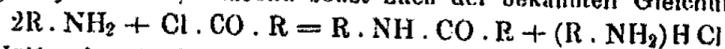
Nach mehrstündigem Erwärmen wurde der Aether abdestillirt, Wasser zum Rückstand gefügt und die ungelöst bleibende krystallinische Substanz abgesaugt. Sie schmolz wie Benzanilid bei 163° und ihre Menge betrug 24 g.

Anilin und Chlorkohlensäureäther. Die Umsetzung von 18 g Anilin mit 22 g Chlorkohlensäureäther, unter denselben Bedingungen vorgenommen wie bei dem vorigen Versuch, ergab 25 g Phenylcarbaminsäureäther vom Schmp. 52°.

Phenol und Benzoylchlorid. Angewandt 19 g Phenol in benzolischer Lösung, 42 g Kaliumcarbonat und 28 g Benzoylchlorid. Erhalten 31 g Phenylbenzoat vom Sdp. 307—310°.

Phenol und Chlorkohlensäureäther. Angewandt 19 g Phenol in 100 g Aether, 42 g Kaliumcarbonat und 22 g Chlorkohlensäureäther. Erhalten 24 g Phenylkohlensäureäthyläther vom Sdp. 222—230°.

Die erwähnten Fälle sind solche, wo auch ohne das Alkalicarbonat eine wenigstens theilweise Umsetzung des Acylchlorids mit dem anderen Körper (Phenol, Alkohol oder Amin) würde stattgefunden haben. Durch das Carbonat, indem es die austretende Salzsäure bindet, wird also die Umsetzung nur erleichtert bezw. vervollständigt. Hinsichtlich der Amine liegt ein Vortheil darin, dass deren Gesamtmenge acylirt wird, während sonst nach der bekannten Gleichung



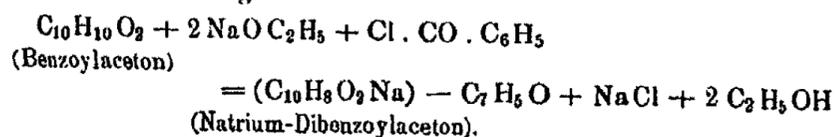
die Hälfte des Amins als salzsaures Salz der Reaction sich entzieht. Gegenüber dem Schotten-Baumann'schen Verfahren, welches auch wie das obige die totale Umwandlung des Amins ermöglicht, kann ein Vorzug darin erblickt werden, dass das unbequeme und zeitraubende Durchschütteln wegfällt.

Von grösserem Interesse als die angeführten Thatsachen dürften wohl die folgenden Beobachtungen sein, mit deren Weiterverfolgung ich augenblicklich beschäftigt bin. In Verbindungen, welche die Gruppierung $.CO.CH_2.CO.$ enthalten (Malonsäureäther, 1,3-Ketonsäureäther, 1,3-Diketone u. s. w.) kann ebenfalls mittels des angegebenen Carbonatverfahrens der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Acylreste ersetzt werden. So erhält man aus Acetessigäther und Benzoylchlorid sehr leicht den C-monobenzoylirten Acetessigäther, aus Dibenzoylmethan mono- und dibenzoylirtes Dibenzoylmethan, aus Benzoylacetone mono- und dibenzoylirtes Benzoylacetone¹⁾.

¹⁾ Das dibenzoylirte Benzoylacetone ist, entgegen meinen früheren Angaben (Ann. d. Chem. 277, 197) nicht ölig, sondern ein krystallinischer Körper vom Schmp. 87—88°. — An Nef darf ich bei dieser Gelegenheit wohl die Bitte richten, dass das weitere Studium der acylirten Diketone mir überlassen bleibe. Aus der oben erwähnten Abhandlung, welche gleichzeitig mit der seinigen erschien, wird er ersuchen haben, dass ich mit diesem Gegen-

Selbst die Alkylierung der 1.3-Diketone ist nach dieser Methode leicht zu bewirken; so hat Hr. Fette aus Acetylaceton und Benzoylaceton durch Erwärmen von deren ätherischer oder alkoholischer Lösung mit Methyljodid (1 Mol.) und Alkalicarbonat reichlich die Monomethyl-derivate erhalten¹⁾. Für die Alkylierung des Acetessigäthers bietet das Verfahren keine Vortheile, da man unter Druck auf 100° erhitzen muss und auch dann die Ausbeute erheblich hinter derjenigen, wie man sie bei dem Conrad-Limpach'schen Verfahren erzielt, zurückbleibt.

Vor einiger Zeit hat v. Pechmann²⁾ in einer interessanten Arbeit gezeigt, dass man C-acylierte 1.3-Ketonsäureäther auch nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren erhalten kann, indem man beispielsweise Acetessigäther mit wässriger Natronlauge und Benzoylchlorid so lange durchschüttelt, bis der Geruch nach dem letzteren verschwunden ist. Die Schattenseite der sonst vorzüglichen und eine gute Ausbeute liefernden Methode ist, namentlich wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, das unbequeme und ermüdende Durchschütteln, das sich aber umgehen lässt, wenn man statt der wässrigen Alkalilauge alkoholisches Natriumäthylat anwendet und zwar 2 Mol. desselben auf 1 Mol. Benzoylchlorid und 1 Mol. der zu benzoylirenden Verbindung. In dieser Weise habe ich z. B. Benzoylaceton benzoyliren lassen³⁾ und aus 16 g desselben 18 g Dibenzoylaceton erhalten, während Benzoyl-äther sonderbarer Weise nur in minimaler Menge gebildet wird. Die Umsetzung verläuft fast ausschliesslich im Sinne der Gleichung:



Augenblicklich lasse ich die Einwirkung von Acylchloriden bei Anwesenheit trockener Alkalicarbonate auf Aldehyde und die einfacheren Ketone (Aceton und Acetophenon) studiren und werde über die erlangten Resultate später berichten.

stande, welchen ich, wenn auch mit Unterbrechungen, seit 6 Jahren bearbeite, noch andauernd beschäftigt bin und daher wohl einiges Recht auf seine ungestörte weitere Untersuchung habe.

¹⁾ Das bisher gebräuchliche Verfahren zur Darstellung von Alkylderivaten der 1.3-Diketone war insofern sehr unbequem, als man die trockenen Natriumsalze mit Alkyljodiden auf 140—170° erhitzen musste. Die Kaliumsalze setzen sich viel leichter um, daher man im obigen Falle besser Kalium- als Natriumcarbonat anwendet.

²⁾ Diese Berichte 25, 410 und 1045.

³⁾ Die betreffenden Versuche wurden von Herrn Falk ausgeführt und sollen später ausführlicher mitgeteilt werden.

584. W. F. Proost: Die Spaltung der Dihydro-*o*-phtalsäuren.
(Eingegangen am 22. November.)

In seiner Inaugural-Dissertation: »Ueber die Reductionsproducte der Phtalsäure« (München 1888)¹⁾ veröffentlicht Astié u. a. eine zweckmässige Darstellungsmethode für eine der theoretisch möglichen Dihydro-*o*-phtalsäuren. Da in derartigen Derivaten, wenigstens in einigen Fällen, eine Spaltbarkeit in entgegengesetzt-active zu erwarten ist, habe ich in dieser Richtung einen Beitrag zur Constitutionsbeurtheilung zu liefern gesucht. Thatsächlich ist es mir nun neuerdings gelungen, die betreffende Säure in eine rechts- und eine linksdrehende Modification zu spalten.

Die Säure wurde genau nach Vorschrift dargestellt, zeigte den auch von Astié angegebenen Schmelzpunkt 215° und bei der Sättigung entsprachen 0.088 g 5.3 ccm 0.202 norm. Baryt, während sich 5.2 ccm berechnet.

Darauf wurde das saure Strychninsalz in wässriger Lösung dargestellt und fractionirt krystallisirt; die erste Krystallisation zeigte bei der Analyse 5.56 pCt. Stickstoff, während die Formel $C_8H_6(COOH)_2$, $C_{21}H_{22}N_2O_2$ 5.57 pCt. verlangt. Auch der Titer entsprach dieser Zusammensetzung, indem 0.1014 g sich durch 2 ccm 0.202 norm. Baryt neutralisiren liess, während sich (wo Strychnin sich bei dieser Titration nach Erfahrung nicht betheiligt) 1.98 ccm berechnen lässt.

Zur Beurtheilung etwaiger Drehung wurde die als Strychninsalz ausgeschiedene Säure durch Zufügung der berechneten Natronmenge in das Natriumsalz übergeführt. Die allerdings verdünnte Lösung, da nur ungefähr $1\frac{1}{3}$ g des Strychninsalzes zu Gebote stand und das Polarisationsrohr einen Inhalt von 20 ccm hatte, zeigte eine entschiedene Rechtsdrehung von 1° 45'. Die Mutterlauge, woraus sich das saure Strychninsalz abgeschieden hatte, wurde mit Natron bis zur alkalischen Reaction behandelt, das Strychnin durch Filtration entfernt, bis auf 20 ccm eingengt und so eine Linksdrehung von 1° 30' erzielt.

Universitäts-Laboratorium Amsterdam.

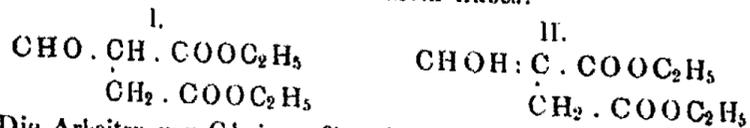
¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 188.

585. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Formylbernsteinsäureester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingeg. am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Anknüpfend an meine Synthesen von » β -Aldehydsäureestern«¹⁾ hat Hr. K. Hainlein vor einiger Zeit den Formylbernsteinsäureester dargestellt. Die Natriumverbindung desselben entsteht, wenn man ein Gemenge von Bernsteinsäureester und Ameisensäureester in den entsprechenden Mengenverhältnissen auf trockenes, in absolutem Aether suspendirtes Natriumäthylat einwirken lässt. Der Ester wird daraus durch Zersetzen mit Säuren gewonnen und ist am besten durch seine bei 134–136° schmelzende, aus Alkohol krystallisirende Kupferverbindung $(C_9H_{13}O_5)_2Ca$ charakterisirt.

Nach den Erfahrungen über die Condensation von Säureestern kann die Synthese nur in der Weise vor sich gehen, dass der Ameisensäureester in eine CH_2 -Gruppe des Bernsteinsäureesters eingreift²⁾, und der Formylbernsteinsäureester kann demnach nur eine der beiden folgenden tautomeren Formeln haben:



Die Arbeiten von Claisen³⁾ und v. Pechmann⁴⁾ über Formylketone und Formylester haben gezeigt, dass das Verhalten derartiger Körper in sehr vielen Fällen besser zur Oxymethylenformel (II) stimmt. Sonach würde der Formylbernsteinsäureester die Formel II besitzen und als Oxymethylenbernsteinsäureester oder Oxymethylenbernsteinsäureester zu bezeichnen sein⁵⁾. Wenn trotzdem der im Titel gewählte Name beibehalten wird, so geschieht dies deshalb, weil er den Vorzug hat, die trotz mancher Unterschiede doch bestehende Analogie mit den β -Ketonsäureestern erkennen zu lassen.

Eine weitere Wahl aber, als zwischen den beiden angeführten tautomeren Formeln, hat man nicht. Ich möchte dies schon vor dem Abschluss der Hainlein'schen Arbeit deshalb hervorheben,

¹⁾ Diese Berichte 20, 2930.

²⁾ An dem Beispiel Oxalester und Isobuttersäureester habe ich dargethan, dass die CH -Gruppe nicht mit Säureestern reagirt (Ann. d. Chem. 246, 339) und Claisen hat bei Ketonen analoge Erfahrungen gemacht (diese Berichte 22, 533). Diese Thatsache findet in der Claisen'schen Theorie der Acetessigesterbildung ihre Erklärung.

³⁾ Ann. d. Chem. 281, 306. ⁴⁾ Diese Berichte 25, 1043.

⁵⁾ Vermuthlich werden beide Arten von Molekülen vorkommen, die sich nur wegen des leichten Uebergangs der einen in die andere Form nicht trennen lassen.

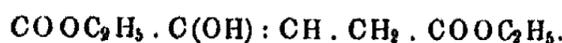
weil der Formylbernsteinsäureester in der chemischen Literatur bereits Erwähnung findet und zwar mit falscher Formel.

✂ Vor einiger Zeit haben Anderlini und Bovisi¹⁾ eine Mittheilung über die Condensation von Ameisensäureester und Bernsteinsäureester erscheinen lassen, wonach sie genau in derselben Weise gearbeitet haben, wie ich es bei der Synthese von Aldehyd- und Keton säureestern des Oeftern beschrieben habe.

Infolge eines mir nicht erklärlichen Irrthums ertheilen sie aber, dem (auch von ihnen so benannten) Formylbernsteinsäureester die Formel:



oder die mit dieser tautomere:



Diese Formel ist unrichtig. Die Reaction müsste in ganz abnormer, jeder Analogie entbehrender Weise verlaufen, wenn ein solcher Ester entstehen sollte. Allein schon die Eisenchloridreaction und die Existenz einer Natriumverbindung, Thatsachen, welche Anderlini und Bovisi selbst beobachtet haben, und die oben erwähnte Kupferverbindung sprechen mit Beweiskraft gegen ihre Formel. In der Originalabhandlung in den Berichten der Lincei-Akademie, die ich erst vor Kurzem durchsehen konnte²⁾, wird überdies kein einziger Grund für die doch befremdende Annahme angeführt, sodass man wohl auch an einen Schreib- oder Druckfehler glauben könnte.

Ebenso unrichtig, wie die Formel ist der dieselbe wiedergebende Name »Succinyloameisensäureester« oder »Ketoglutar säureester«, der sich zwar nicht bei Anderlini und Bovisi, wohl aber mit der falschen Formel in Referaten und Citaten über ihre Arbeit findet³⁾ und sich bereits in Lehrbüchern einzubürgern beginnt.

Was den wirklichen α -Ketoglutar säureester anbetrifft, so ist derselbe ebensowenig wie die Ketoglutar säure bekannt. Dagegen scheint das Oxim des letzteren aus der Furazanpropionsäure bereits dargestellt zu sein⁴⁾. Ein Versuch, den ich gemeinschaftlich mit Hrn. M. Nassauer angestellt habe, die α -Ketoglutar säure auf dem naheliegenden Wege der Ketonspaltung des Oxalbernsteinsäureesters zu erhalten, ist erfolglos geblieben. Diese sonst so allgemeine

¹⁾ Atti d. R. Acc. dei Lincei. Rendent. 1892, II. Sem. 253.

²⁾ Die Mittheilung in der Gazzetta chimica konnte ich nicht erhalten.

³⁾ So werden insbesondere die Formeln in einer Arbeit R. von Rothenburg's, der Hydrazinhydrat auf den Ester hat einwirken lassen, einer entsprechenden Correctur bedürfen (*diese Berichte* 26, 2061). Dagegen hat Stobbe bereits einige Zweifel an der Richtigkeit der Anderlini-Bovisi'schen Formel geäußert. (Habilitationsschrift, Leipzig 1894, S. 14).

⁴⁾ Wolff, Ann. d. Chem. 260, 112.

Reaction der β -Ketonsäureester versagt in diesem Falle merkwürdiger Weise vollständig.

Die nähere Beschreibung der Hainlein'schen Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, soll einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben. Es sei nur noch erwähnt, dass der Formylbernsteinsäureester sich zu dem in reinem Zustande vordem noch nicht dargestellten Itamalsäureester (Sdp. 110° bei 15 mm) reduciren lässt und dass er durch Alkalien die Säurespaltung erleidet, indem er in Alkohol, Ameisensäure und Bernsteinsäure zerfällt. Dieselben Producte entstehen auch in reichlicher Menge beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, doch bildet sich hierbei noch ein eigenthümlicher öliger Körper, der möglicher Weise einer der Ketonspaltung analogen Reaction seine Entstehung verdankt. Die Phenylhydrazinderivate sind ölig und konnten bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden.

In interessanten Beziehungen scheint der Formylbernsteinsäureester zur Akonsäure zu stehen. Dieser Säure ertheilen Fittig und Beer ¹⁾ (unter Vorbehalt wegen der Indifferenz der Säure gegen Brom) eine der beiden Formeln:



nachdem sie die ältere Annahme von Meilly ²⁾ für unwahrscheinlich erklärt haben. Ist Formel I richtig, so ist der Formylbernsteinsäureester der Aethylester, die Akonsäure das Lacton einer und derselben Säure, der Oxyitaconsäure oder Formylbernsteinsäure. Für diese Annahme lassen sich bereits jetzt entscheidende Gründe anführen. Meilly hat a. a. O. nachgewiesen, dass die Akonsäure durch kochendes Barytwasser in Ameisensäure und Bernsteinsäure zerlegt wird — dies ist doch offenbar die Säurespaltung der Formylbersteinsäure, und durch Formel I aufs Beste erklärt. Auch Kohlensäure spaltet die Akonsäure ab, was wieder unwillkürlich an die »Ketonspaltung«, wenn man hier so sagen darf, erinnert. Auch ist die Indifferenz gegen Brom nicht so befremdend, wenn man Formel I bevorzugt.

Ob es gelingen wird, Akonsäure in den Formylbernsteinsäureester überzuführen oder umgekehrt den Ester zu Akonsäure zu verseifen, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Die Versuche sind begonnen worden, indess tritt der vollständigen Veresterung der Akonsäure ihre Lactonnatur, der Verseifung des Formylbernsteinsäureesters seine

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 97. ²⁾ Ann. d. Chem. 171, 159.

grosse Neigung zur Säurespaltung hindernd in den Weg. Doch hat die Behandlung der Akonsäure mit alkoholischer Salzsäure bereits eine kleine Menge eines öligen Esters geliefert, der durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt wird.

586. Emil Fischer: Synthesen in der Zuckergruppe II.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. November.)

Der Vortrag ¹⁾, in welchem ich vor 4 Jahren meine Versuche über Zucker zusammengefasst habe, schloss mit dem Hinweis auf die nächsten Aufgaben der Forschung in diesem Gebiete. Als solche erschienen mir der Ausbau der Gruppe im Sinne der stereochemischen Theorie und die Synthese der complicirteren Kohlehydrate. Was die letztere betrifft, so sind die Resultate bis jetzt recht dürftig geblieben, denn sie beschränken sich auf die Entdeckung der Isomaltose ²⁾ der Glucosidosäuren und der Alkoholglucoside ³⁾.

Im Gegensatze dazu können die zur Lösung des ersten Problems unternommenen Studien im Wesentlichen als abgeschlossen bezeichnet werden. Durch dieselben ist die Zahl der Aldohexosen seitdem von 5 auf 11 gestiegen und in dem gleichen Verhältniss hat die Vermehrung der übrigen Zucker sowie der zugehörigen Säuren und Alkohole stattgefunden.

Da das jetzt vorliegende thatsächliche Material eine weitgehende Prüfung der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms gestattet und ihre Nützlichkeit für die Systematik scharf erkennen lässt, da ferner die neuen Erfahrungen für die Beleuchtung einiger physiologischen Vorgänge dienen können, so scheint es mir wieder an der Zeit, eine Zusammenstellung der Resultate zu geben, welche sich zwar in der Form von der ersten unterscheiden, aber denselben Zweck erfüllen soll. Mancher könnte geneigt sein, diese Mühe für überflüssig zu halten, da noch kürzlich das Lehrbuch von V. Meyer und Jacobson eine solche Uebersicht in vortrefflicher Form und Vollständigkeit gebracht hat, da eine zweite, ebenfalls recht brauchbare Behandlung desselben Themas von Hrn. L. Simon im *Moniteur scientifique* erschienen und da endlich die theoretische Verwerthung der Resultate in verschiedene Lehrbücher der Stereochemie übergegangen ist. Wenn ich trotzdem glaube, mich auch an der compilatorischen Arbeit betheiligen zu sollen, so geschieht es in der

¹⁾ Diese Berichte 23, 2114.

²⁾ *ibid.* 23, 3687.

³⁾ *ibid.* 26, 2400 und 27, 2478.

Hoffnung, dem Gegenstand noch einige neue Seiten abzugewinnen, und in der Absicht, die zahlreichen Lücken der Untersuchung rücksichtslos aufzudecken, um zugleich die Mittel für ihre Ausfüllung anzugeben.

Im Nachfolgenden sind alle von mir und meinen Schülern seit dem Januar 1891 angestellten Untersuchungen über die Monosaccharide mit dem Hinweis auf die specielle Abhandlung besprochen. Dagegen habe ich von fremden Arbeiten nur die mir wichtig erscheinenden angeführt.

Experimentelle Methoden.

Zucker. Zu den älteren Fundamentalsynthesen der Zuckergruppe, welche die Glycerose und die Bereitung der beiden Acrosen aus Acroleinbromid, Glycerose und Formaldehyd umfassen, ist die Entdeckung und Polymerisation des Glycolaldehyds¹⁾ getreten, welcher nach der heutigen Auffassung als das einfachste Glied der Familie anzusehen ist. Er entsteht aus dem Bromaldehyd durch Barytwasser und wird ähnlich der Glycerose durch verdünntes Alkali nach der Gleichung: $2 C_2H_4O_2 = C_4H_8O_4$ in Tetrose verwandelt.

Für die künstliche Bereitung der Zucker dienen ferner die Oxydation der mehrwerthigen Alkohole und die Reduction der einbasischen Säuren. Die erste Methode, durch welche die *d*-Mannose entdeckt wurde und die Glycerose noch jetzt dargestellt werden muss, hat den Nachtheil, dass gleichzeitig Aldose und Ketose entstehen und dass beide in der Regel recht schwer von den übrigen Reactionsproducten zu trennen sind. In Folge dessen habe ich mich meistens darauf beschränkt, aus ihnen die unlöslichen Phenylsazone darzustellen. Das gilt auch für die neuen Anwendungen der Methode, welche den Sorbit²⁾, Adonit³⁾ und Xylit⁴⁾ betreffen.

Als Oxydationsmittel hat sich Brom und Natriumcarbonat am besten bewährt, wenn es gleichgültig ist, ob Aldose oder Ketose resultirt. Handelt es sich aber um die Gewinnung der ersteren, so ist Salpetersäure vorzuziehen. Leider entstehen bei ihrer Anwendung stickstoffhaltige Producte, welche die Isolirung des Zuckers und selbst die Darstellung des Osazons sehr erschweren können.

In einem besonderen Falle wurde die Oxydation des Dulcits mit gutem Erfolge durch Salzsäure und Bleisuperoxyd bewerkstelligt⁵⁾.

Ueber die Reduction der einbasischen Säuren, welche unstreitig das brauchbarste Verfahren zur Darstellung neuer Zucker ist, habe ich wenig Neues zu sagen. Dieselben kommen als Lactone, deren Isoli-

¹⁾ Diese Berichte 25, 2549. ²⁾ Diese Berichte 23, 3686.

³⁾ Diese Berichte 26, 637 und 27, 2491.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 2486. ⁵⁾ Diese Berichte 27, 1528.

rung nicht nöthig ist, zur Verwendung und die günstigsten Bedingungen der Reduction, welche auch noch in der aromatischen Reihe zum Ziele führt ¹⁾, sind wiederholt genau beschrieben worden ²⁾. Die Ausbeute an Zucker schwankt zwischen 20—50 pCt. der Theorie und wird um so grösser, je beständiger das Lacton ist. Neben dem Zucker entsteht immer durch zu weitgehende Wirkung des Natriumamalgams eine kleine Menge des mehrwerthigen Alkohols, dessen Abtrennung oft recht mühsam ist.

Der grössere Theil des Lactons aber verwandelt sich in das Natronsalz der Säure und wird dadurch der Wirkung des Amalgams entzogen. Die Rückgewinnung des Lactons ³⁾ ist verhältnissmässig einfach und jedenfalls rathsam, wenn es sich um werthvolle Präparate und grössere Mengen handelt.

Die Spaltung inactiver Zucker ist bisher nur durch Bierhefe bewerkstelligt worden. Dieses Verfahren, welches zuerst die *l*-Fructose lieferte und später bei der *i*-Mannose oder *i*-Glucose dasselbe Resultat gab, hat sich auch bei der *i*-Galactose ⁴⁾ bewährt und hier ebenfalls die noch unbekanntete *l*-Verbindung gegeben.

Für die Isolirung und Unterscheidung der Zucker haben die Hydrazone und Osazone wieder treffliche Dienste geleistet.

Für ihre polarimetrische Untersuchung, welche zur Unterscheidung der optischen Isomeren nöthig ist, benutze ich jetzt statt des üblichen Natriumlichtes, welches durch die gefärbte Lösung zu stark abgeschwächt wird, mit grossem Vortheil das Gasglühlicht ⁵⁾.

Dem Phenylhydrazin ist in einigen Fällen das Parabromphenylhydrazin als Reagens vorzuziehen ⁶⁾.

Ein neues, aber noch wenig benutztes Mittel für die Charakterisirung der Aldosen bieten die in Wasser schwer löslichen und meist gut krystallisirenden Mercaptale, welche beim Schütteln der stark salzsäuren Lösung mit Mercaptanen entstehen und von welchen das Glucoseäthylmercaptal die Formel $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ hat ⁷⁾.

Einbasische Säuren. Da die meisten künstlichen Zucker, wie zuvor erwähnt, durch Reduction von Lactonen gewonnen wurden, so fällt der Ausbau der Gruppe im Wesentlichen mit der Synthese der Säuren zusammen. Am fruchtbarsten ist hier die von Kiliani zuerst angewandte und später von mir erweiterte Methode, Anlagerung von Cyanwasserstoff an die bekannten Zucker, gewesen. Sie liefert in den meisten Fällen die beiden theoretisch möglichen stereoisomeren Säuren, aber keineswegs in gleicher Menge. Bei der Mannoheptonsäure

¹⁾ Diese Berichte 25, 2555.

²⁾ Vergl. *ibid* 23, 373.

³⁾ *Ann. d. Chem.* 270, 73.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 1259.

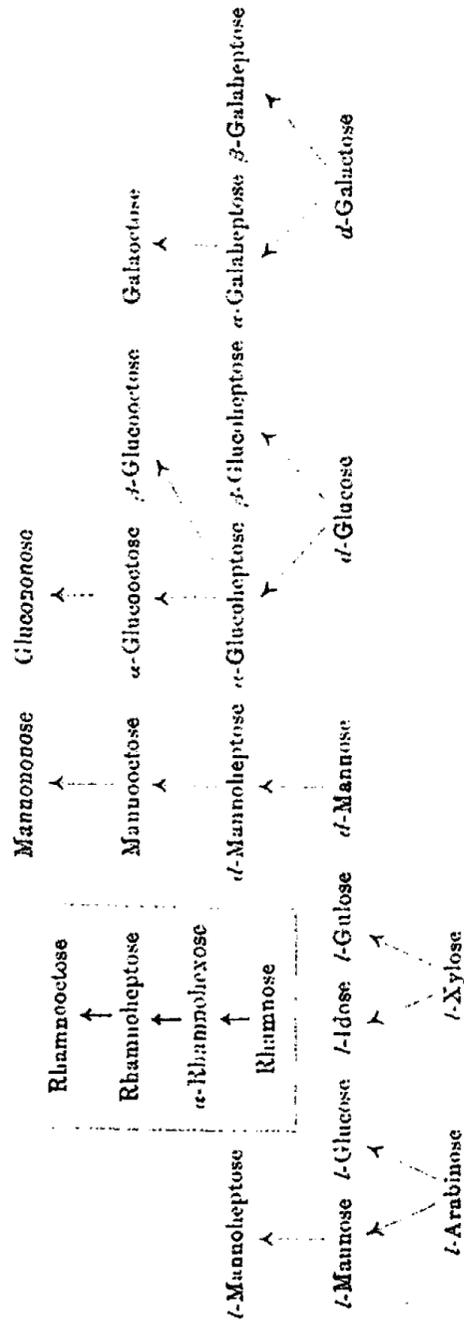
⁵⁾ Diese Berichte 27, 2488.

⁶⁾ Diese Berichte 24, 4221.

⁷⁾ Diese Berichte 27, 673.

konnte sogar die zweite Form trotz eifrigen Suchens überhaupt nicht gefunden werden.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Synthesen, welche mit dieser Reaction bei den Aldosen ausgeführt wurden, wobei an Stelle der Säuren gleich die für den weiteren Aufbau dienenden Zucker gesetzt sind.



Von den 3 bekannten Ketosen ist bisher nur die *d*-Fructose mit der Blausäure combinirt worden, aber der Aufbau ist nicht über die Fructose hinausgeführt worden.

Durch die Vereinigung der Cyanhydrinreaction mit der Reduction der Lactone wird es voraussichtlich möglich sein, alle Glieder der Zuckergruppe zu gewinnen, sobald es gelungen ist, die beiden optisch activen Formen des Glycerinaldehyds aufzufinden und in grösserer Menge zu bereiten.

Vorläufig benutze ich diese ideale Synthese beim elementaren Unterricht, um in möglichster Annäherung an die Thatsachen die von der Theorie vorausgesagten stereoisomeren Zucker abzuleiten.

Bei der praktischen Ausführung der Cyanhydrinreaction sind in jedem einzelnen Falle die günstigsten Bedingungen durch besondere Proben ermittelt worden. So wurde die Concentration der Zuckerlösung von 20—50 pCt., die Temperatur von 0—25° und die Dauer der Einwirkung von 1—14 Tage variirt; nur die Menge der Blausäure (etwas mehr als die berechnete Menge) blieb annähernd constant. In der Regel ist es vortheilhaft, von Anfang an eine kleine Menge Ammoniak zuzufügen, welches nach einer Beobachtung von Kiliani den Process sehr beschleunigt.

Die zweite ältere Methode, neue einbasische Säuren der Zuckergruppe zu bereiten, beruht auf der geometrischen Umlagerung, welche die bekannten Verbindungen beim Erhitzen mit organischen Basen erfahren. An Stelle des zuerst gebrauchten Chinolins ist später das Pyridin getreten¹⁾. Die Operation wird dann am besten in wässriger Lösung und in verschlossenem Gefäss ausgeführt, um die erforderliche Temperatur 130—150° zu erreichen.

Nach allen bisher vorliegenden Beobachtungen beschränkt sich die Umlagerung auf das asymmetrische Kohlenstoffatom, welches mit dem Carboxyl verbunden ist und in Folge dessen unterscheidet sich die neue Säure von der angewandten nur durch die räumliche Anordnung an dem in der nachstehenden Formel mit * bezeichneten Kohlenstoff.



Die Reaction ist, wie es scheint, immer umkehrbar und liefert deshalb ein Gemisch der beiden Stereoisomeren, deren Menge übrigens recht ungleich sein kann.

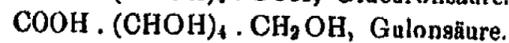
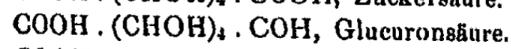
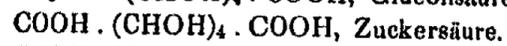
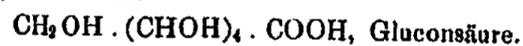
In der folgenden Zusammenstellung, welche alle Anwendungen des Verfahrens umfasst, hat der doppelte Pfeil die Bedeutung, dass die Umlagerung in beiden Richtungen durch getrennte Versuche festgestellt wurde. In den übrigen Fällen ist höchst wahrscheinlich die Umkehrung ebenfalls möglich, aber noch nicht bewiesen.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2137 und 3622.

$C_5H_{10}O_6$	<i>l</i> -Arabonsäure	<--->	<i>l</i> -Ribonsäure
$C_6H_{12}O_7$	<i>d</i> - und <i>l</i> -Gluconsäure	<--->	<i>d</i> - und <i>l</i> -Mannonsäure
	<i>l</i> -Gulonsäure	<--->	<i>l</i> -Idonsäure
	<i>d</i> -Galactonsäure	<--->	<i>d</i> -Talonsäure
$C_7H_{14}O_8$	α -Glucoheptonsäure	<---	β -Glucoheptonsäure
	α -Galaheptonsäure	<---	β -Galaheptonsäure
$C_8H_{16}O_9$	α -Glucooctonsäure	>---	β -Glucooctonsäure
$C_7H_{14}O_7$	α -Rhamnohexonsäure	<--->	β -Rhamnohexonsäure.

Leider sind bei allen diesen Operationen erhebliche Verluste an Material unvermeidlich, da bei der hohen Temperatur ein Theil der Säuren durch secundäre Prozesse zerstört wird. Dabin gehört die Bildung von complicirten braunen Producten, deren Entfernung zuweilen recht lästig ist, und die Verwaudlung in Furfuranderivate. Letztere wurde speciell bei der Arabonsäure und Galactonsäure beobachtet, welche dabei in Brenzschleimsäure ¹⁾ beziehungsweise Oxy-methylbrenzschleimsäure ²⁾ übergehen.

Ein drittes, im Princip ganz neues Verfahren ist die Gewinnung einbasischer Säuren aus den Dicarbonsäuren. Deren Lactone werden ebenfalls von Natriumamalgam energisch angegriffen, wobei zuerst eine Aldehydo- und dann die einbasische Säure entsteht. So liefert die Zuckersäure nach einander Glucuron- und Gulonsäure ³⁾. Letztere kann also auf diesem Wege auch aus der isomeren Gluconsäure resp. dem Traubenzucker bereitet werden; zum besseren Verständniss der Uebergänge stelle ich die Producte mit den Formeln, welche räumlich aufzufassen sind, zusammen.



Auf dieselbe Art wurde aus der Schleimsäure die inactive racemische Galactonsäure gewonnen ⁴⁾.

Die Reaction kann natürlich auch zu derselben einbasischen Säure zurückführen, von welcher man ausgegangen ist. Das muss sogar der Fall sein, wenn das Molekül geometrisch ganz gleich construirt ist, wie bei der Mannozuckersäure, deren Reduction in der That die bekannte Mannonsäure gegeben hat ⁵⁾.

Auf die erwähnten drei Fälle ist das Verfahren wegen der lästigen Darstellung der übrigen zweibasischen Säuren bisher beschränkt worden. Mir scheint aber, dass dasselbe zum weiteren Ausbau der Zuckergruppe noch recht gut verwerthet werden kann. Voraussetzung für seine Anwendung ist nur die Fähigkeit der Dicarbonsäure,

¹⁾ Diese Berichte 24, 4216. ²⁾ ibid. 27, 1526. ³⁾ ibid. 24, 521.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 1247. ⁵⁾ ibid. 24, 1845.

ein Lacton zu bilden; ob einfaches oder doppeltes Lacton, ist gleichgültig, da die Bedingungen so gewählt werden können, dass nur eine Lactongruppe verändert wird, wie gerade das Beispiel der Mannozuckersäure beweist.

Die Spaltung racemischer Säuren durch Strychnin, welche zuerst von mir bei der *i*-Mannonsäure¹⁾ beobachtet und seitdem auch in anderen Gruppen z. B. von Liebermann²⁾ oder Erlenmeyer³⁾ beim Zimmtsäuredibromid und von Purdie und Walker⁴⁾ bei der Milchsäure benutzt wurde, hat sich auch bei der *i*-Galactonsäure⁵⁾ bewährt. Die Base hat den Vorzug, dass ihre Salze mit den Oxy Säuren meist in Alkohol recht schwer löslich sind und verhältnissmässig leicht krystallisiren.

Für die Isolirung und Scheidung der einbasischen Säuren dienen wie früher Lactone, Phenylhydrazide und Salze. Von letzteren ist besonders die Brucinverbindung zu erwähnen, welche noch in verzweifelten Fällen zum Ziele führte⁶⁾. Manchmal leisten auch die unlöslichen basischen Bleisalze für die erste Reinigung gute Dienste. Für ihre Bereitung benutze ich an Stelle des gewöhnlichen basischen Bleiacetats, welches manche Säuren gar nicht ausfällt, das viel wirksamere, reine zweifach basische Salz.

Die Phenylhydrazide, welche beim Erwärmen der Säure mit freiem oder essigsaurem Phenylhydrazin auf 100° stets entstehen, haben sich wieder in vielen Fällen als Isolierungsmittel bewährt; nur ist zu beachten, dass manche von ihnen (z. B. bei Ribon-, Xylon-, Talon-, Gulon-, Idon- und β -Glucosepton-, β -Galacthepton-, β -Rhamnohepton-säure) in Wasser leicht löslich sind.

Zweibasische Säuren. Für die Gewinnung neuer Verbindungen ist die bekannte Oxydation der Monocarbonsäure oder des Zuckers durch verdünnte Salpetersäure am häufigsten angewandt worden. Eine Erweiterung hat die Methode durch die Beobachtung erhalten, dass auch die methylieren Zucker bei dieser Behandlung unter Abspaltung des Methyls in Dicarbonsäuren übergehen. So liefert die Rhamnose, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{COH}$, ähnlich den einfachen Pentosen Trioxyglutarsäure⁷⁾, $\text{COOH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{COOH}$, und aus der Rhamnohexonsäure entsteht auf die gleiche Art Schleimsäure⁸⁾. In beschränktem Maasse wurde auch die Umlagerung durch Pyridin bei 140° auf die Dicarbonsäuren übertragen⁹⁾. Die Reaction, welche

¹⁾ Diese Berichte 23, 379.

²⁾ Diese Berichte 26, 245.

³⁾ Ann. d. Chem. 271, 160.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 1892, 754.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 1256.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 270, 84; ferner diese Berichte 27, 388.

⁷⁾ Will und Peters, diese Berichte 22, 1697.

⁸⁾ E. Fischer und Morrell, ibid. 27, 387.

⁹⁾ Diese Berichte 24, 2136.

insbesondere zur Auffindung der Alloschleimsäure geführt hat, ist hier ebenfalls umkehrbar.

Die Isolirung der zweibasischen Säuren wird sehr erleichtert durch die geringe Löslichkeit der Salze, von welchen die Calcium- und Bleiverbindung am meisten benutzt wurden. Letztere wird aus der Lösung der Säure schon durch neutrales Bleiacetat niedergeschlagen. Zur völligen Fällung ist aber längeres Erwärmen nöthig, um die so leicht entstehende Lactonsäure zu zerstören. Weniger charakteristisch als bei den Monocarbonsäuren sind hier die Phenylhydrazide, welche unter denselben Bedingungen entstehen und selbst von heissem Wasser nur wenig gelöst werden.

Alkohole. Ihre Bereitung aus den Zuckern hat eine erhebliche Verbesserung durch die veränderte Anwendung des Natriumamalgams erfahren. Zunächst beschleunigt man die Wirkung desselben durch andauerndes Schütteln, ferner wird die Reduction grösstentheils in kalter, stets schwach schwefelsauer gehaltener Lösung und erst zum Schluss in schwach alkalischer Flüssigkeit bei Zimmertemperatur ausgeführt. Dadurch gelingt es, Nebenreactionen, wie z. B. die früher für normal gehaltene Bildung von Mannit aus Traubenzucker, zu vermeiden¹⁾.

Während die Aldosen unter solchen Bedingungen nur einen Alkohol geben, können bei den Ketosen, wo durch die Anlagerung des Wasserstoffes der Kohlenstoff der Ketongruppe asymmetrisch wird, zwei isomere Formen entstehen. So liefert die Fructose ein Gemisch von Mannit und Sorbit²⁾; umgekehrt wird sie aus beiden Alkoholen durch Oxydation zurückgebildet. Durch diese einfache Reaction können also nicht allein die beiden Alkohole, sondern auch die drei wichtigsten Hexosen, Traubenzucker, Mannose und Fruchtzucker wechselseitig in einander verwandelt werden.

Die Uebertragung des Verfahrens auf den Dulcit hat zur Auffindung eines neuen Hexits, des *i*-Talits geführt³⁾; leider ist seine Anwendung auf die Säuren bisher an experimentellen Schwierigkeiten gescheitert.

Die Abscheidung und Reinigung der Alkohole durch Krystallisation ist häufig recht schwer und zuweilen sogar unmöglich. Als ein grosser Fortschritt in der Behandlung derselben gilt deshalb die von Meunier aufgefundene Methode, sie durch Behandlung mit Bittermandelöl und starken Säuren in schwer lösliche Benzalverbindungen zu verwandeln und aus diesen durch Kochen mit verdünnten Säuren zu regeneriren. Nachdem der Entdecker die Nützlichkeit des Verfahrens beim Mannit und Sorbit gezeigt, habe ich dasselbe zur Isolirung von Xylit, Adonit, *d*-Talit und *i*-Talit verworther.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2133 und 27, 1527.

²⁾ Diese Berichte 23, 3684.

³⁾ *ibid.* 27, 1528.

Die Bildung solcher Benzalverbindungen erfolgt unter richtig gewählten Bedingungen bei allen mehrwerthigen Alkoholen; aber ihre Zusammensetzung und ihre physikalischen Eigenschaften sind so verschieden, dass sie auch zur Unterscheidung und Trennung von isomeren Alkoholen wohl benutzt werden können¹⁾.

Augenblicklicher Zustand der Zuckergruppe.

Um die neuen Erwerbungen im Rahmen des Ganzen darzustellen, sind in der folgenden Tafel II, welche alle zur Zeit bekannten Monosaccharide sammt den zugehörigen Säuren und Alkoholen enthält, die seit dem Januar 1891 aufgefundenen Verbindungen durch *) markirt. Die Eintheilung und Bezeichnung der Gruppen sowie der einzelnen Substanzen ist die von mir vorgeschlagene und seitdem ziemlich allgemein angenommene.

(Siehe Tafel II auf Seite 3198.)

Im Einzelnen ist dazu Folgendes zu bemerken:

Biosen. Der Glycolaldehyd, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{COH}$, dessen Existenz auf Grund unrichtiger Beobachtungen schon früher behauptet worden war, wurde aus dem Bromacetaldehyd durch kaltes Barytwasser gewonnen²⁾. Er besitzt alle chemischen Eigenschaften, welche man von dem einfachsten Zucker erwarten muss; insbesondere wird er auch

durch Phenylhydrazin in das Glyoxalosazon, $\begin{matrix} \text{CH} : \text{N}_2 \text{H C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} : \text{N}_2 \text{H C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ verwandelt.

Leider ist die Herstellung eines reinen Präparates an seiner Unbeständigkeit und an der schwierigen Beschaffenheit des Bromaldehyds gescheitert.

Beachtenswerth scheint mir der Unterschied in der Bildung des Glycol- und des Glycerinaldehyds. Während der zweite wohl aus dem Glycerin, aber nicht aus dem Acroleinbromid, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COH}$, entsteht, lässt sich der erste wohl aus der entsprechenden Bromverbindung, aber nicht durch Oxydation des Glycols gewinnen.

Das Verhalten des Glycolaldehyds gegen Hefe konnte leider nicht geprüft werden, da die ihm beigemengten Bromverbindungen für das Ferment giftig sind. Vermuthlich wird er aber nicht gähren.

Triosen. Ueber die Glycerose liegen keine neuen Angaben vor. Nur glaube ich darauf hinweisen zu müssen, dass namentlich in französischen Zeitschriften noch immer Hr. Grimaux als Entdecker derselben genannt wird, obschon ich gezeigt habe, dass dieselbe viel früher von van Deen beobachtet und auch als gährfähig bezeichnet wurde³⁾. Die übrigen Daten ihrer Naturgeschichte sind

¹⁾ Diese Berichte 27, 1530. Hier ist auch die ganze Literatur zusammengestellt.

²⁾ Diese Berichte 25, 2549.

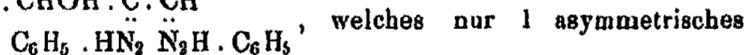
³⁾ Diese Berichte 23, 2124.

Tafel II.

	Aldosen	Einbasische Säuren	Zweibasische Säuren	Mehrwertige Alkohole	
Biose	*Glycolaldehyd	Glycolsäure	Oxalsäure	Glycol	
Triose	Glycerose (Gemisch von Aldose und Ketose)	* <i>l-l</i> -Glycerinsäure	Tartronsäure	Glycerin	
Tetrose	Erythrose	Erythrit-säure	4 Weinsäuren	2 Erythrite	
Pentosen	* <i>d-l-l</i> - <i>l</i> -Arabinose	<i>l</i> -Arabon-säure	*Xylo-Trioxylglutarsäure *Ribon- } inactiv	<i>l</i> -Arabit *Xylit (inactiv) *Adonit (inactiv)	
	Xylose	Xylonsäure			
Methylpentosen	* <i>l</i> -Ribose	* <i>l</i> -Ribonsäure		Rhamnit	
	Rhamnose *Chinovose *Fucose	Rhamnonsäure			
Hexosen	Mannit- gruppe	<i>d-l-l</i> -Glucosäure	} <i>d-l-l-l</i> -Zuckersäure	<i>d-l</i> - <i>l</i> -Sorbit	
		* <i>d-l-l</i> - <i>l</i> -Glucose			* <i>d-l-l</i> - <i>l</i> -Mannonsäure
	<i>l-l-l</i> -Mannose	* <i>d-l-l</i> - <i>l</i> -Idonsäure			Dulcit (inactiv) * <i>d-l-l</i> -Talit
	* <i>d-l-l</i> - <i>l</i> -Idose	<i>l-l-l-l</i> -Galactonsäure			
Dulcit- gruppe	<i>l-l-l-l</i> -Galactose	* <i>d-l</i> -Talonsäure	*Alloschleimsäure		
	* <i>l</i> -Talose				
Methylhexosen	<i>α</i> -Rhamnohexose	<i>α</i> -Rhamnohexonsäure * <i>β</i> -Rhamnohexon-säure		<i>α</i> -Rhamnobexit	
Heptosen	} <i>d-l-l-l-l</i> -Mannoheptose	<i>d-l-l-l-l</i> -Mannoheptonsäure	} * <i>d</i> -Manno-Heptanpentoldisäure (inactiv)	<i>d-l-l-l-l</i> -Mannoheptit (Persäit) <i>α</i> -Glucoheptit (inactiv)	
		<i>α</i> -Glucoheptose			<i>α</i> -Glucoheptonsäure
	* <i>β</i> -Glucoheptose	* <i>β</i> -Gluco-			» » »
	<i>α</i> -Galactheptose	<i>α</i> -Gala-			
* <i>β</i> -Galactheptose	* <i>β</i> -Gala-				

aber von Tafel und mir gesammelt worden. Wie wünschenswerth es wäre, den Glycerinaldehyd, welcher nur einen kleinen Theil der Glycerose bildet, isoliren und für die Cyanhydrinreaction verwenden zu können, wurde schon früher betont. Durch partielle Vergärung mit Hefe würde dann auch sicher die Gewinnung einer optisch activen Form gelingen.

Tetrosen. Die schon beschriebene Erythrose, welche durch Oxydation des Erythrits entsteht, ist zweifellos ebenfalls ein Gemisch von Aldose und Ketose. Ihre Trennung habe ich wiederholt vergeblich versucht und da auch die Rückverwandlung des Phenylerythrosazons in den Zucker bisher nicht gelang, so besteht hier eine grosse Lücke, welche durch die neue aufgefundenene Synthese aus Glycolaldehyd noch keineswegs ausgefüllt ist. Denn die künstliche Tetrose¹⁾, welche wahrscheinlich nach Art des Aldols entsteht und somit die Structur $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COH}$ hätte, ist ebenfalls bisher nur in Form des Osazons isolirt worden. Dass letzteres identisch mit Erythrosazon sein würde, war aus folgenden Gründen voraus zu sehen. Der Unterschied von Aldose und Ketose verschwindet beim Uebergang in Osazon; ferner existirt das Molekül



welches nur 1 asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, auch nur in einer inactiven (racemischen) Form. Dass dieselbe sowohl aus der Synthese wie aus dem inactiven Erythrit hervorgeht, steht aber mit allen bisherigen Erfahrungen im Einklang.

Für die Bereitung der reinen Tetrosen sind also die bisher benutzten Methoden unzureichend. Wenn es Hr. Wohl nicht gelingt, auf dem von ihm schon angedeuteten Wege, durch Abbau der Pentoan²⁾, das Ziel zu erreichen, so könnte man die Reduction der Erythritsäure oder noch besser ihre beiden optisch activen Componenten versuchen. Leider ist aber auch die Säure schon recht schwer zugänglich und der Erfolg der ganzen Arbeit würde deshalb zunächst eine bessere Darstellungsweise derselben erfordern.

Die vorhergehenden Erläuterungen zeigen deutlich, wie dürftig gerade die Kenntniss der einfachen Zucker geblieben ist. Zu meiner Entschuldigung mag der Umstand dienen, dass sie besonders schwierig zu behandeln sind, wie die langwierigen Versuche mit der Glycerose gezeigt haben.

Ungleich bessere Eigenschaften besitzen die entsprechenden Säuren und Alkohole, welche grösstentheils lange bekannt sind, aber der Vollständigkeit halber mit in die Tabelle aufgenommen wurden. Neu

¹⁾ Diese Berichte 25, 2553.

²⁾ Diese Berichte 26, 743.

ist hier die von Percy Frankland und W. Frew¹⁾ durch Pilzgärung aus der inactiven Form gewonnene, optisch active Glycerinsäure und ferner die Synthese des Erythrits. Diese wurde von Griner²⁾ auf elegante Weise mit Hilfe der beiden Bromide des Butandiens verwirklicht und hat nicht allein den gewöhnlichen Erythrit, sondern auch die zweite theoretisch mögliche inactive Form, den racemischen Tetric, geliefert.

Pentosen. Ihre Zahl hat sich verdoppelt. Zur natürlichen Arabinose, welche trotz der Rechtsdrehung wegen der Beziehungen zur *l*-Glucose als *l*-Verbindung bezeichnet wird, ist das optische Isomere getreten, welches Wohl durch seine eigenartige Abbau-methode aus dem Traubenzucker erhalten hat³⁾. Die entsprechenden Säuren und der Alkohol fehlen noch, werden sich aber zweifellos leicht aus dem Zucker gewinnen lassen.

Die Xylose hat inzwischen den Xylit⁴⁾ und die Xylo-Trioxylglutarsäure⁵⁾ geliefert. Beide sind zum Unterschied von den Derivaten der Arabinose optisch inactiv, eine Beobachtung, welche zu weitgehenden stereochemischen Schlüssen geführt hat.

Die *l*-Ribonsäure⁶⁾ ist durch Umlagerung der *l*-Arabonsäure gewonnen. Sie hat bei der Oxydation die ebenfalls inactive Ribotrioxylglutarsäure⁶⁾ und bei der Reduction erst *l*-Ribose⁶⁾, dann Adonit⁷⁾ geliefert. Letzterer war zuvor von E. Merck in Adonis vernalis gefunden worden.

Von den Zuckern ist die Arabinose am leichtesten zu erkennen, da sie mit *p*-Bromphenylhydrazin ein charakteristisches und schwer lösliches Hydrazon bildet⁸⁾. Für Arabonsäure ist das Phenylhydrazid⁹⁾ und für Xylonsäure¹⁰⁾ die Verbindung des Cadmiumsalzes mit Cadmiumbromid charakteristisch. Das Xylosazon¹¹⁾ zeichnet sich durch sein starkes Drehungsvermögen aus und unterscheidet sich in auffallender Weise von seiner neuerdings dargestellten inactiven racemischen Form¹²⁾.

Xylit und Adonit bilden schwer lösliche Benzalverbindungen und können dadurch leicht vom Arabit getrennt werden¹³⁾. Für

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1891, 81. ²⁾ Compt. rend. 116, 723; 117, 553.

³⁾ Diese Berichte 26, 739.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 538 und 27, 2487.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 1842. Die Säure ist hier zum ersten Mal wegen ihrer Abstammung von der Xylose als Xylo-Trioxylglutarsäure von den Isomeren unterschieden.

⁶⁾ Diese Berichte 24, 4216.

⁷⁾ Diese Berichte 26, 633.

⁸⁾ Diese Berichte 24, 4221 und 27, 2490.

⁹⁾ Diese Berichte 23, 2627.

¹⁰⁾ Bertrand, Bull. soc. chim. [3], 5, 554.

¹¹⁾ Diese Berichte 23, 385.

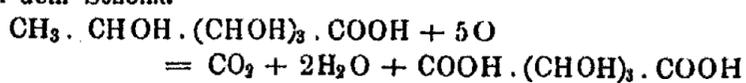
¹²⁾ Diese Berichte 27, 2486.

¹³⁾ Vergl. diese Berichte 27, 1531.

Ribose und Ribonsäure fehlen aber leicht ausführbare Erkennungsmethoden, wenn man nicht die Verwandlung in den schönen Adonit dahin rechnen will.

Den noch fehlenden optischen Antipoden der *l*-Ribose wird man zweifellos durch Vermittlung und Umlagerung der Säuren aus der *d*-Arabinose erhalten. Fast ebenso sicher ist, dass aus der Xylose auf demselben Wege eine neue Pentose gewonnen werden kann, welche zu keiner der bekannten im optischen Gegensatze steht.

Methylpentosen. Neben der älteren Rhamnose sind hier als neu angeführt die Chinovose und Fucose. Erstere entsteht aus ihrer Aethylverbindung¹⁾, dem sogen. Chinovit, durch Kochen mit verdünnten Säuren und letztere wurde von Günther und Tollens²⁾ aus Seetang dargestellt. Dass alle drei Zucker die gleiche Structur besitzen, beweist ihre Verwandlung in dasselbe β -Methylfurfurol, welche zuerst bei der Rhamnose von Maquenne beobachtet wurde³⁾. Von der Verwandlung der Rhamnose in Trioxyglutarsäure, welche nach dem Schema



erfolgt, wird später noch ausführlich die Rede sein.

Hexosen. Trotz der vermehrten Zahl ist die alte Eintheilung in Mannit- und Dulcitgruppe beibehalten. Neu sind hier zunächst die beiden Gulosen und Gulonsäuren. Die *l*-Verbindungen wurden aus Xylose durch die Cyanhydrinreaction⁴⁾ und die optischen Antipoden aus der *d*-Zuckersäure beziehungsweise Glucuronsäure durch Reduction⁵⁾ gewonnen. Während man auf diesem Wege vom Traubenzucker leicht zur Gulose gelangt, ist die Umkehrung des Vorgangs bisher nicht gelungen; zwar werden beide Gulosen resp. Gulonsäuren durch Salpetersäure ziemlich glatt in die isomeren Zuckersäuren verwandelt, aber der Uebergang von hier zum Traubenzucker bleibt noch aufzufinden. Bei der Gelegenheit sei bemerkt, dass durch die Ueberführung von Glucose und Gulose in dieselbe Zuckersäure eine wichtige Schlussfolgerung der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms zum ersten Mal bestätigt wurde⁶⁾.

Ferner sind die Lactone der beiden Gulonsäuren dadurch ausgezeichnet, dass sie aus wässriger Lösung getrennt krystallisiren, mithin keine racemische Verbindung bilden⁷⁾.

Der *l*-Sorbit ist bisher nur durch Reduction der *l*-Gulose dargestellt worden⁸⁾. Zweifellos wird man denselben auch aus der

¹⁾ E. Fischer und C. Liebermann, diese Berichte 26, 2415.

²⁾ Ann. d. Chem. 271, 86. ³⁾ Compt. rend. 109, 603.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 528.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 521 u. Thierfelder, Ztschr. f. physiol. Chem. 15, 71.

⁶⁾ Diese Berichte 24, 537.

⁷⁾ Diese Berichte 25, 1025.

⁸⁾ Diese Berichte 24, 2144.

l-Glucose erhalten, da bekanntlich der natürliche Sorbit, welcher hier als *d*-Verbindung aufzuführen ist, durch Reduction des Traubenzuckers entsteht.

Idose und die zugehörigen Säuren sind die zuletzt aufgefundenen Glieder der Gruppe ¹⁾. Ihr Name (von idem abgeleitet) soll an den gleichartigen geometrischen Bau des Moleküls erinnern. Die *l*-Idonsäure entsteht neben der *l*-Gulonsäure aus Xylose und beide lassen sich dementsprechend durch Erhitzen mit Pyridin in einander überführen. Auf die gleiche Art wurde die *d*-Idonsäure aus *d*-Gulonsäure dargestellt. Die beiden Idozuckersäuren nehmen die Stelle im System ein, welche ich früher glaubte der Isozuckersäure zuschreiben zu müssen. Diese ist aber inzwischen aus der Gruppe ausgeschieden, nachdem Tiemann ²⁾ gezeigt hat, dass sie nicht mit der Zuckersäure isomer ist, sondern 1 Mol. Wasser weniger enthält.

Die optischen Isomeren der natürlichen *d*-Galactose und der entsprechenden Säure wurden aus der Schleimsäure dargestellt, deren Reduction zunächst die racemischen Verbindungen liefert. Für die Spaltung der *i*-Galactonsäure diente das Strychninsalz und aus der *i*-Galactose wurde der linksdrehende Zucker durch partielle Vergärung mit Bierhefe gewonnen. Die optische Activität aller dieser Substanzen verschwindet, wenn die symmetrische Structur des Moleküls wieder hergestellt wird, denn sie geben dieselbe inactive Schleimsäure und denselben Dulcitol ³⁾. Von der *d*-Galactonsäure führt die Umlagerung mit Pyridin zur *d*-Talonsäure und von hier der bekannte Weg zur *d*-Talose beziehungsweise *d*-Taloschleimsäure ⁴⁾.

Um die entsprechenden *l*-Verbindungen zu bereiten, bedarf es nur einer ausreichenden Menge der ziemlich schwer zugänglichen *l*-Galactonsäure.

Inzwischen ist die *l*-Taloschleimsäure schon auf ganz anderem Wege durch Oxydation der β -Rhamnohexonsäure gefunden worden ⁵⁾. Dasselbe gilt von dem *i*-Talitol, welcher durch successive Oxydation und Reduction des Dulcitol entsteht ⁶⁾.

Als letzte zweibasische Säure ist die Alloschleimsäure angeführt, welche durch Umlagerung der Schleimsäure gewonnen wurde ⁷⁾. Die Reduction ihres Lactons wird voraussichtlich eine neue einbasische Säure, ferner einen Zucker und Alkohol liefern und wenn die Alloschleimsäure wirklich, wie ich später noch als wahrscheinlich erläu-

¹⁾ Diese Verbindungen werde ich in nächster Zeit gemeinschaftlich mit Hrn. Fay beschreiben.

²⁾ Diese Berichte 27, 118.

³⁾ Diese Berichte 25, 1247.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 3622.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 391.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 1528.

⁷⁾ Diese Berichte 24, 2137.

tern werde, ein inactives System ist, so müssen alle diese Producte racemisch sein und durch Spaltung verdoppelt werden können.

Jedenfalls ist diese Reaction und ferner die Behandlung der Ribose mit Blausäure meiner Ansicht nach für den weiteren Ausbau der Dulcitgruppe zunächst in Aussicht zu nehmen; ich habe mich bisher nur durch die schwierige Beschaffung der Ausgangsmaterialien und durch die vergebliche Hoffnung, einen bequemeren Weg zu finden, davon abhalten lassen.

Durch totale Synthese erreichbar sind alle Verbindungen der Mannitgruppe mit Ausnahme der *l*-Gulose, *l*-Idose, der entsprechenden einbasischen Säuren und des *l*-Sorbitis.

Um diese Lücke auszufüllen, genügt es aber, die *l*-Zuckersäure auf die bekannte Weise zu *l*-Gulonsäure zu reduciren.

Ungleich schwieriger ist dasselbe Problem in der Dulcitgruppe, welche bisher von der Synthese überhaupt noch nicht berührt wurde.

Da alle Versuche, von der Mannitgruppe direct dorthin zu gelangen, misslungen sind, scheint der Umweg über die Pentosen unvermeidlich zu sein. Durch die Abbaumethode von Wohl würde man von der *l*-Glucose zur *l*-Arabinose resp. *l*-Ribose gelangen. Letztere muss dann nach den späteren Betrachtungen über ihre Configuration bei der Umlagerung von Blausäure eine Verbindung der Dulcitreihe liefern. Sobald das aber gelungen ist, hat man auch die Synthese aller übrigen erreicht; denn sie sind sämmtlich durch die Schleimsäure mit einander verknüpft¹⁾.

Die grosse Zahl der Hexosen und ihrer Derivate erschwert namentlich ihre Erkennung. Da dieselbe aber bei experimentellen Studien von grösster Wichtigkeit ist, so will ich meine Erfahrungen darüber ausführlich wiedergeben.

Für die Unterscheidung der Zucker kommen, wenn man von der Isolirung der reinen Verbindungen absieht, namentlich drei Proben in Betracht, die Gährfähigkeit, das Verhalten gegen Phenylhydrazin und die Verwandlung in die zweibasische Säure.

Gährfähig sind *d*-Glucose, *d*-Mannose und *d*-Galactose und noch nicht geprüft ist die Idose.

Als Phenylhydrazon sehr leicht nachweisbar ist bekanntlich die Mannose, etwas schwerer die Galactose²⁾. Die Osazonprobe wird man zur vorläufigen Orientirung wohl immer ausführen. Aber sie liefert dasselbe Product bei Glucose und Mannose, bei Gulose und Idose, bei Galactose und Talose.

Glucosazon und Galactosazon, welche bei geringer Uebung trotz der Differenz im Schmelzpunkt und der Löslichkeit verwechselt

¹⁾ Diese Berichte 25, 1248.

²⁾ Vgl. Löslichkeit Ann. d. Chem. 272, 173.

werden können, lassen sich sicher durch den Polarisationsapparat unterscheiden, da nur das erste eine wahrnehmbare Drehung zeigt. Gulosazon ist von den beiden vorhergehenden durch die grosse Löslichkeit in Alkohol und den niedrigen Schmelzpunkt scharf unterschieden ¹⁾.

Die Verwandlung in die zweibasische Säure ist für den Nachweis der Glucose, Gulose und namentlich der Galactose zu empfehlen, da die Zuckersäure und noch mehr die Schleimsäure leicht zu erkennen sind.

Von den einbasischen Säuren liefern Glucon-, Mannon- und Galactonsäure schwer lösliche Phenylhydrazide. Charakteristisch ist ferner für die erste das Calciumsalz, für die zweite das Lacton und für die dritte das Cadmiumsalz. Für die Trennung der Glucon- und Mannonsäure kann man endlich das Brucinsalz benutzen ²⁾.

Gulon-, Idon- und Talonsäure bilden mit Ausnahme des basischen Bleisalzes keine in Wasser schwer lösliche Verbindung. Die erste ist am besten in Form des prächtig krystallisirenden Lactons zu erkennen. Talonsäure kann indirect durch Verwandlung in Galactonsäure ³⁾ oder in Talit ⁴⁾ nachgewiesen werden. Für Idonsäure giebt es bis jetzt keine gute Erkennungsmethode.

Dasselbe gilt für Idozuckersäure und Taloschleimsäure, welche zwar leicht als Blei- oder Kalksalz abgeschieden werden können, deren endgültiger Nachweis aber recht schwierig ist. Bei der zweiten ist als indirecte Probe die Verwandlung in Schleimsäure anwendbar.

Der Nachweis von Zucker- und Schleimsäure ist bekannt. Mannozuckersäure erkennt man durch die schönen Eigenschaften des Lactons und das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung. Alloschleimsäure muss isolirt und durch den Schmelzpunkt, die optische Inactivität u. s. w. identificirt werden.

Die Hexite werden mit Ausnahme des Dulcits aus stark salzsaurer Lösung durch Bittermandelöl als Benzalverbindungen gefällt und die Isolirung des Dulcits wird durch seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser sehr erleichtert. Der endgültige Nachweis des Sorbits ist wegen des geringen Krystallisationsvermögens lästig; zur vorläufigen Orientirung wird man deshalb neben der Benzalprobe noch die Verwandlung in Glucosazon benutzen ⁵⁾. Für *d*-Talit, welcher gar nicht und für *i*-Talit, welcher sehr schwer krystallisirt, sind glücklicherweise die Benzalverbindungen recht charakteristisch; sie können nur mit den Derivaten des Mannits verwechselt werden, von dessen Abwesenheit man sich also bei der Probe zu überzeugen hat ⁶⁾.

¹⁾ Diese Berichte 24, 533.

²⁾ Diese Berichte 24, 3625.

³⁾ Diese Berichte 23, 3686.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 801.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1527.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 1527.

Die Unterscheidung der Spiegelbildformen wird durch das geringe Drehungsvermögen der freien Hexite erschwert. Man kann sich hier durch Zusatz von Borax helfen oder auch mit Brom und Soda oxydiren und die Lösung des Zuckers (meist stark drehende Ketose) optisch prüfen.

Methylhexosen. Neu ist hier nur die β -Rhamnohexonsäure²⁾, welche aus der α -Verbindung durch Umlagerung mit Pyridin dargestellt wurde. Aehnlich der Rhamnose werden beide Säuren durch Oxydation unter Abspaltung des Methyls in Schleimsäure beziehungsweise *l*-Taloschleimsäure verwandelt. Dieser Uebergang wurde zu wichtigen stereochemischen Schlüssen benutzt¹⁾.

Heptosen, Octosen, Nonosen. Ueber die zahlreichen Verbindungen dieser Gruppen, welche alle nach demselben Schema aufgebaut wurden, ist im Einzelnen wenig zu sagen. Das einzige optische Paar darunter sind die beiden Mannoheptosen³⁾. Die α -Glucoheptose ist von allen am leichtesten zugänglich, besitzt sehr schöne Eigenschaften und wurde deshalb am genauesten untersucht³⁾. Die Mannononose ist durch die Gährfähigkeit ausgezeichnet, welche der stereoisomeren Glucononose⁴⁾ trotz der Abstammung vom Traubenzucker fehlt.

Einige der kohlenstoffreicheren Zucker, wie Glucooctose, Glucononose, Mannoheptose, α -Galaheptose, Mannooctose, Mannononose bilden schwer lösliche Phenylhydrazone und können dadurch leicht isolirt werden⁵⁾.

Die einbasischen Säuren unterscheiden sich nur durch die Leichtigkeit der Lactonbildung und durch die äusseren Eigenschaften ihrer Derivate. Die als α - und β -Verbindung bezeichneten Isomeren haben an dem mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoff eine entgegengesetzte räumliche Anordnung.

Unter den 5-Heptanpentoldisäuren ist α -Glucoverbindung optisch inactiv, was aus stereochemischen Gründen Beachtung verdient⁶⁾.

Aromatische Reihe. In die Tabelle ist allein die Phenyltetrose aufgenommen; denn ich habe geglaubt, streng an der Definition der Zucker als Aldehyd- und Ketonalkohole festhalten zu müssen. Dann sind aber Verbindungen wie Inosit, Quercit, Chinit, welche früher und auch noch in neuerer Zeit öfters als Zucker bezeichnet wurden, welche aber in Wirklichkeit mit den wahren Zuckern kaum

¹⁾ Diese Berichte 27, 382.

²⁾ Diese Berichte 23, 2228 und Ann. d. Chem. 272, 186.

³⁾ Ann. d. Chem. 270, 64. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 270, 105.

⁵⁾ Die Galaheptosen, Galactose und die entsprechenden Säuren sind bisher nur in den Inauguraldissertationen von C. Behringer und V. Hähnisch beschrieben. Eine ausführliche Mittheilung darüber wird bald erscheinen.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 270, 91.

mehr Aehnlichkeit haben als die mehrwerthigen Phenole, unzweifelhaft ausgeschlossen.

Für die Gewinnung der Phenyltetrose¹⁾ diene als Ausgangsmaterial das Zimmtaldehydcyanhydrin. Sein Bromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHO \cdot CN$ verwandelt sich beim Kochen mit Salzsäure in das Lacton $C_6H_5 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CHO \cdot COO$ und dieses liefert

mit Barytwasser erhitzt die Phenyl-Tetronsäure $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CHO \cdot CHO \cdot COOH$. Ihr Lacton lässt sich dann in bekannter Weise zum Zucker reduciren, welcher zum Unterschied von den aliphatischen Verwandten in Aether löslich ist. Alle diese Producte sind, wie nicht anders zu erwarten war, optisch inactiv und ihre Spaltung in die Componenten bleibt noch auszuführen.

Ketosen. Als wichtigste neue Thatsache ist hier die Verknüpfung der Sorbose²⁾ und der *d*-Fructose³⁾ mit dem *d*-Sorbit zu erwähnen. Im Uebrigen sind diese Verbindungen, deren Zahl sich seit 4 Jahren nicht vermehrt hat, so stiefmütterlich behandelt worden, dass für die Sorbose nicht einmal die Structur sicher festgestellt ist.

Dasselbe gilt in noch höherem Maasse von der Formose und β -Acrose, welche beide nur als Osazone bekannt sind.

Während die erste überhaupt nicht mehr Gegenstand des Versuchs war, wurde die Kenntniss der zweiten nur nach der negativen Seite gefördert durch den Nachweis, dass ihr Osazon nicht, wie man nach der Aehnlichkeit vermuthen konnte, die racemische Form des Galosazons⁴⁾ ist.

Die Zahl der Aldehydsäuren, welche den Schluss der Tafel bilden, ist ebenfalls recht klein. Vornan steht die physiologisch so interessante Glucuronsäure. Sie wurde synthetisch durch Reduction der Zuckersäure⁵⁾ dargestellt, nachdem zuvor Thierfelder⁶⁾ ihre Verwandlung in letztere gezeigt hatte. Bei weiterer Reduction geht sie nach Thierfelder in *d*-Gulonsäure über. Eine andere Aldehydsäure wurde bei der Reduction der Schleimsäure beobachtet, aber nicht isolirt⁷⁾.

Solche Producte können natürlich auch bei der Oxydation der einbasischen Säuren entstehen. So gewann Kiliani aus der Galahexonsäure⁸⁾ die sogenannte Aldehydgalaconsäure. Ob die von Boutroux aus der Gluconsäure durch Bacteriengährung gewonnene Oxygluconsäure⁹⁾ auch hierher gehört, bleibt zweifelhaft, so lange sie nicht in zweibasische Säure verwandelt ist.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2555.

²⁾ Vincent u. Delachanal, Compt. rend. 111, 51.

³⁾ Diese Berichte 23, 3684. ⁴⁾ Diese Berichte 25, 1031.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 522.

⁶⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 401.

⁷⁾ Diese Berichte 25, 1250. ⁸⁾ Diese Berichte 22, 1335.

⁹⁾ Compt. rend. 102, 924 u. 104, 369.

Stereochemie der Zuckergruppe.

Das vorliegende thatsächliche Material ist trotz der erwähnten oder aus der Tafel unmittelbar ersichtlichen Lücken in stereochemischer Hinsicht vollständiger, als in irgend einer anderen Gruppe und scheint deshalb auch am meisten geeignet, die Schlussfolgerungen der Speculation mit der Wirklichkeit zu vergleichen. Da keine einzige Beobachtung mit der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs in Widerspruch steht, so kann ich mich damit begnügen, die Resultate zusammenzustellen, welche als Bestätigung derselben gelten dürfen.

1. Die Zahl der vorausgesehenen Isomeren beträgt bei n asymmetrischen Kohlenstoffatomen und bei asymmetrischer Structur bekanntlich 2^n . Das macht für die Aldopentosen 8 Formen. Dargestellt sind davon 4 und diese Zahl erhöht sich auf 6, wenn man zur Xylose und Ribose die optischen Antipoden, deren Existenz zweifellos ist, zufügt. Von den 16 theoretisch möglichen Aldohexosen sind 11 bekannt, worunter sich 5 optische Paare befinden, und wie die noch fehlenden Isomeren voraussichtlich gewonnen werden können, ist früher erörtert.

2. Die Anzahl der Formen verringert sich aber, wenn die Structur des Moleküls symmetrisch wird, wie es hier bei den Dicarbonsäuren und Alkoholen der Fall ist. Sie beträgt dann nach van't Hoff für eine gerade Anzahl von asymmetrischen Kohlenstoffatomen

$$2^{\frac{n}{2}-1}(2^{\frac{n}{2}} + 1)$$

und für den Fall, dass n ungerade ist, wie ich gezeigt habe¹⁾ $2^{\frac{n-1}{2}}$. Die Rechnung giebt also 4 Trioxyglutarsäuren oder Pentite, von welchen 2 inactiv sein und die beiden andern ein optisches Paar bilden müssen. Bekannt sind 3 Formen und die noch fehlenden Spiegelbilder der *l*-Trioxyglutarsäure oder des *l*-Arabits werden unzweifelhaft durch Oxydation resp. Reduction der *d*-Arabinose entstehen.

Bei den Zuckersäuren sind sogar alle 10 nach der Rechnung möglichen Isomere dargestellt und darunter befinden sich, der Theorie entsprechend, 4 optische Paare und 2 inactive Substanzen. Das einzige, was hier noch fehlt, ist der sichere Beweis, dass die Alloschleimsäure ebenso wie die Schleimsäure ihre Activität der intramolecularen Compensation verdankt.

Dass auch bei einer noch grösseren Anzahl von asymmetrischen Kohlenstoffatomen inactive Systeme existiren, wie die Theorie es verlangt, beweist das Beispiel der α -Glucoheptanpentoldisäure und des α -Glucoheptits.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1839 und Ann. d. Chem. 270, 67.

3. Da den 16 Aldohexosen nur 10 Dicarbonsäuren entsprechen, so müssen, wie van't Hoff zuerst entwickelt hat, 6 der letzteren aus je 2 verschiedenen Zuckern entstehen. Thatsächlich beobachtet sind 3 derartige Fälle, die Bildung der beiden Zuckersäuren aus je einer Glucose und einer Gulose¹⁾, ferner die Entstehung der Schleimsäure aus den beiden optisch isomeren Galactosen²⁾. Dasselbe gilt für die beiden Alkohole, Sorbit und Dulcit.

4. Durch die eben erwähnte Verknüpfung der Schleimsäure mit den beiden Galactosen hat auch die von der Theorie gegebene Erklärung des inactiven, nicht spaltbaren Typus die erste experimentelle Bestätigung erfahren.

Als einziger Repräsentant dieser Systeme galt bis dahin die inactive Weinsäure, von welcher man aber nur wusste, dass sie nicht wie die Traubensäure gespalten werden kann. Wenn die Inactivität solcher Substanzen wirklich durch die entgegengesetzte optische Wirkung zweier gleichen Molekülhälften bedingt ist, so muss der Typus verschwinden, wenn die Symmetrie der Structur aufgehoben wird und das neue Product muss, wenn die asymmetrischen Kohlenstoffatome unverändert blieben, zwar optisch inactiv, aber spaltbar sein. Dass diese Consequenz der Theorie zutreffend ist, zeigte die Reduction der Schleimsäure; denn sie gab die racemische Form der Galactonsäure, welche leicht in die activen Componenten gespalten werden konnte³⁾. Die Umkehrung dieses Processes ist die oben erwähnte Ueberführung der beiden activen Galactosen oder Galactonsäuren in die eine Schleimsäure.

Auf dieselbe Art erklärt sich die Verwandlung des inactiven Adonits in das racemische Arabinosazon⁴⁾, des Xylits in *i*-Xylosazon⁵⁾ und des Erythrits in *i*-Tetrosazon⁶⁾.

5. Entsteht durch Synthese oder sonstige Veränderung des Moleküls ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom, so lässt die Theorie wieder die Bildung von zwei Isomeren voraussehen. Das hat sich bestätigt erstens bei der Reduction der Fructose⁷⁾, wo gleichzeitig Mannit und Sorbit entstehen, und zweitens bei der Cyanhydrinreaction, welche in 5 Fällen⁸⁾ die beiden Isomeren lieferte, deren Verschiedenheit erwiesenermaassen sich auf das neu entstandene asymmetrische Kohlenstoffatom beschränkt.

Die nähere Untersuchung dieses Vorgangs hat beiläufig zu einer erweiterten Anschauung über den Verlauf der Synthese bei asymmetrischen Systemen geführt⁹⁾.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2621; 24, 534 und 527.

²⁾ Diese Berichte 25, 1260.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 637; 27, 2491.

⁶⁾ Diese Berichte 25, 2554.

⁸⁾ Vergl. S. 3193.

³⁾ Diese Berichte 25, 1247.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 2486.

⁷⁾ Diese Berichte 23, 3684.

⁹⁾ Ann. d. Chem. 270, 68.

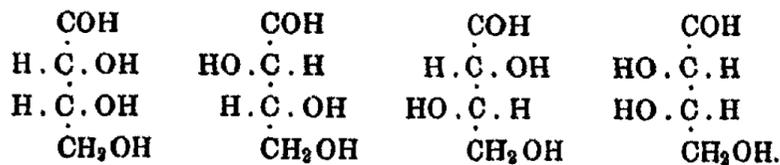
seine Asymmetrie einbüsst, so müssen je 2 Aldosen dasselbe Osazon geben. Thatsächlich festgestellt ist diese Identität der Phenyllosazone in 7 Fällen, bei Arabinose und Ribose¹⁾, Glucose und Mannose²⁾, Gulose und Idose³⁾, Galactose und Talose⁴⁾, α - und β -Glucoseptose⁵⁾, α - und β -Galactoseptose⁶⁾, α - und β -Rhamnohexose⁶⁾.

Configuration der Zucker.

Ermuthigt durch die treffliche Uebereinstimmung der Theorie mit der fortschreitenden Beobachtung, welche mich im Laufe der Arbeit nicht selten überraschte, konnte ich schon vor 3 Jahren den Versuch unternehmen, die Configuration der einzelnen Zucker abzuleiten und dadurch eine rationelle Systematik der Gruppe zu schaffen⁷⁾. Da ich dabei an die allgemeinen Entwicklungen von van't Hoff anknüpfen musste, so habe ich zunächst auch die von ihm gewählten Zeichen + und - zur Unterscheidung der Formen benutzt. Später zeigte sich aber, dass diese Zeichen in der ursprünglichen Anwendung zweideutig werden, sobald die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome wechselt, wie es beim Auf- und Abbau der Zucker der Fall ist. Ich bin deshalb zum Gebrauch des Modells zurückgekehrt und habe für die schriftliche Darstellung Projectionen desselben vorgeschlagen, welche als eine einfache Modification der Structurformeln erscheinen⁸⁾. Um dieselben zu erhalten, lege man das für solche Zwecke besonders empfehlenswerthe Friedländer'sche Gummimodell derart auf die Ebene des Papiers, dass alle Kohlenstoffatome in einer geraden Linie sich befinden und dass die in Betracht kommenden Gruppen sämmtlich über der Ebene des Papiers stehen. Durch Projection erhält man dann für die erste Aldose, welche optische Isomeren bilden kann, den Glycerinaldehyd, folgende beiden Formen:



Lässt man daraus, wie es sich namentlich für den Unterricht empfiehlt, durch die Cyanhydrinreaction die 4 Tetrosen entstehen, so resultiren die Formeln:



¹⁾ Diese Berichte 24, 4221.

⁷⁾ Diese Berichte 22, 374.

²⁾ Die betreffenden Versuche werden demnächst beschrieben.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 3625.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 270, 88.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 391.

⁷⁾ Diese Berichte 24, 1836

⁸⁾ Diese Berichte 24, 2683.

Tafel III.
 Pentosen, Pentonsäuren, Pentite und Trioxylglutarsäuren.

1	2	3	4	5	6	7	8
COH HO--H HO--H HO--H CH ₂ OH L-Ribose L-Ribonsäure	COH H--OH H--OH H--OH CH ₂ OH B	COH H--OH HO--H H--OH CH ₂ OH L-Xylose L-Xylo- säure	COH HO--H H--OH HO--H CH ₂ OH	COH H--OH HO--H HO--H CH ₂ OH L-Arabinose L-Arabo- säure	COH H--OH H--OH HO--H CH ₂ OH d-Arabinose	COH HO--H H--OH H--OH CH ₂ OH d-Arabinose	COH HO--H HO--H H--OH CH ₂ OH
9	10	11	12				
COOH H--OH H--OH H--OH COOH Ribo-Tri- oxyglutar- säure Adonit (inaktiv)	COOH H--OH HO--H H--OH COOH Xylo-Tri- oxyglutar- säure Xylit (inaktiv)	COOH H--OH HO--H HO--H COOH L-Trioxyl- glutarsäure L-Arabit	COOH HO--H H--OH H--OH COOH				

Hexosen, Hexonsäuren, Hexite und Zuckersäuren.
a. Mannitgruppe.

13	14	15	16	17	18	19	20
$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{l-Mannose} \\ \\ \text{l-Mannonsäure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{d-Mannose} \\ \\ \text{d-Mannonsäure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{l-Idose} \\ \\ \text{l-Idonsäure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{d-Idose} \\ \\ \text{d-Idonsäure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{l-Glucose} \\ \\ \text{l-Glucosensäure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{l-Glucose} \\ \\ \text{l-Gulonsäure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{d-Glucose} \\ \\ \text{d-Gulonsäure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{d-Glucose} \\ \\ \text{d-Gulonsäure} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{l-Manno-} \\ \text{zuckersäure} \\ \\ \text{l-Mannit} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{d-Manno-} \\ \text{zuckersäure} \\ \\ \text{d-Mannit} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{l-Idozucker-} \\ \text{säure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{d-Idozucker-} \\ \text{säure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{l-Zuckersäure} \\ \\ \text{l-Sorbit} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{l-Zuckersäure} \\ \\ \text{l-Sorbit} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{d-Zuckersäure} \\ \\ \text{d-Sorbit} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{d-Zuckersäure} \\ \\ \text{d-Sorbit} \end{array}$

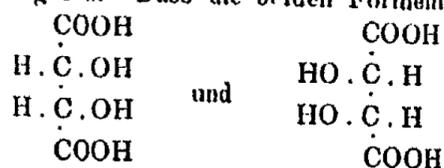
b. Dulcigruppe.

27	28	29	30	31	32	33	34
$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{l-Galactose} \\ \text{l-Galacton-} \\ \text{säure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{d-Galactose} \\ \text{d-Galacton-} \\ \text{säure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{d-Talose} \\ \text{d-Talon-} \\ \text{säure} \end{array}$
35	36	37	38				
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{COOH} \\ \text{Schleim-} \\ \text{säure} \\ \text{Dulcit} \\ \text{(inaktiv)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{COOH} \\ \text{Alloschleim-} \\ \text{säure?} \\ \text{(inaktiv)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{COOH} \\ \text{l-Talo-} \\ \text{schleim-} \\ \text{säure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{COOH} \\ \text{d-Talo-} \\ \text{schleim-} \\ \text{säure} \\ \text{d-Talit} \end{array}$				

Verschiedene Verbindungen.

39	40	41	42	43	44	45	46
$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{CH}\cdot\text{OH?} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Rhamnose Rhamnonsäure	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{CH}\cdot\text{OH?} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ α-Rhamno- hexose α-Rhamno- hexonsäure	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{CHOH?} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ β-Rhamno- hexose β-Rhamno- hexonsäure	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ α-Gluco- heptose α-Gluco- heptonsäure	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ β-Gluco- heptose β-Gluco- heptonsäure	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ α-Gluco- heptan- pentoldi- säure (inaktiv)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ β-Gluco- heptan- pentoldi- säure	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{COH} \end{array}$ Glucuron- säure
47	48	49					
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\cdot\text{OH} \end{array}$ L-Fructose	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\cdot\text{OH} \end{array}$ α-Fructose	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{NH}_2 \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{HO}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\cdot\text{OH} \end{array}$ Isoglucos- amin					

Die beiden äusseren und die beiden inneren sind Spiegelbilder. Bei der Verwandlung in Weinsäure würden die zwei inneren Systeme Rechts- und Linksweinsäure, die beiden äusseren dagegen die gleiche inactive Weinsäure geben. Dass die beiden Formeln



wirklich identisch sind, erkennt man durch Drehung der Zeichnung in der Ebene des Papiers, welche bei allen diesen Projectionen in beliebiger Weise stattfinden darf. Theilt man die Formel in der Mitte durch einen Horizontalschnitt, so erkennt man ferner ebenso gut wie am Modell, dass die beiden Hälften Spiegelbilder sind, dass mithin das System inactiv sein muss. Diese Formeln haben sich rasch eingebürgert und sind von V. Meyer und P. Jacobson¹⁾ noch dadurch vereinfacht worden, dass die asymmetrischen Kohlenstoffatome nur durch Striche, ähnlich wie in der bekannten Sechseckformel des Benzols, bezeichnet werden. Für den Einzelfall, wo man Structur und Configuration zugleich darzustellen hat, scheint mir die Abkürzung nicht zweckmässig, weil daraus Missverständnisse entstehen können. Handelt es sich aber um die Erläuterung stereochemischer Beziehungen in einer grösseren Gruppe, so fällt jene Möglichkeit fort, und die Raumerparniiss ist dann so gross, dass ich selbst gerne davon Nutzen ziehe. In der Tafel (III) sind solche abgekürzten Formeln für alle diejenigen Verbindungen der Zuckergruppe, deren Configuration ermittelt ist, zusammengestellt. Um die Erläuterung der Betrachtungen, welche dahin geführt haben, zu erleichtern, schien es mir aber nöthig, bei den Pentosen und Hexosen auch die noch unbekanntenen Formen anzuführen. Die Uebersicht umfasst hier also das ganze theoretische System und bietet dadurch den Vortheil, dass die Lücken in dem thatsächlichen Material nochmals scharf hervortreten.

Die Formeln sind fortlaufend nummerirt; von einer besonderen Bezeichnung der Spiegelbilder, welche leicht zu erkennen sind, wie z. B. die Nummern 1 und 2 oder 5 und 7, wurde abgesehen. Für Zucker und einbasische Säure, welche die gleiche Configuration haben, wurde nur die Formel des ersten angeführt, desgleichen für Dicarbonsäure und Alkohol.

Die Beziehungen der zweibasischen Säuren zu den Zuckern geht ohne Weiteres aus der Anordnung hervor. So entsteht No. 9 sowohl aus 1 wie aus 2; dagegen entspricht 21 nur dem Zucker 13.

Die Hexosen sind wieder in Mannit- und Dulcitgruppe abgetheilt; der Unterschied liegt in der Anordnung an den beiden mittleren

¹⁾ Lehrbuch der organischen Chemie, S. 903.

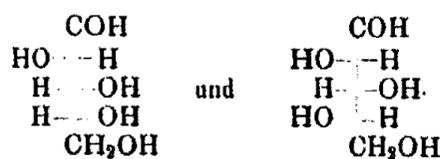
Kohlenstoffatomen, wo die 2 Hydroxyle beim Dulcitol und seinen Derivaten stets auf der gleichen Seite und bei den Gliedern der Mannitgruppe auf entgegengesetzten Seiten stehen. Uebergänge sind hier noch nicht beobachtet, da alle bisher studirten Umlagerungen sich an den äusseren Kohlenstoffatomen vollziehen.

In der Mannitreihe sind alle Formen der Zucker, Säuren und Alkohole mit Ausnahme der beiden Idite bekannt. Hier stehen auch die 4 ganz gleichartig gebauten Dicarbonsäuren 21—24, welche nur einem Zucker entsprechen.

Die letzte Abtheilung 39—49 enthält Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung. In der Formel der Rhamnose (39) und den beiden Rhamnohexonsäuren ist das mit dem Methyl verbundene Carbinol durch ein ? markirt, weil hier die Stellung des Hydroxyls nicht bekannt ist. Aehnliche Partial-Configurationsformeln mit einem oder mehreren Fragezeichen könnte man für die zahlreichen, nicht angeführten Heptosen, Octosen und Nonosen geben.

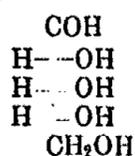
Die Ableitung der Formeln für die Glieder der Pentosen- und der Mannitgruppe, zwischen welchen mehrere Uebergänge bestehen, geschah auf folgende Art. Die Zuckersäure entsteht aus zwei verschiedenen Zuckern, Glucose und Gulose, und gehört mithin zu den Nummern 25, 26, 35, 36, 37, 38. Davon fallen aber 35 und 36 als inactive Systeme fort, und die Nummern 37, 38 können durch die Betrachtung der Mannozuckersäure ausgeschlossen werden. Dieselbe steht zur Zuckersäure im gleichen Verhältniss wie Mannose zur Glucose, und diese beiden Zucker unterscheiden sich, wie aus der Identität der Osazone und aus den Beziehungen zur Fructose oder zur Arabinose zweifellos hervorgeht, nur durch die Anordnung an dem Kohlenstoff, welcher der Aldehydgruppe benachbart ist. Wäre nun Zuckersäure System 37 oder 38, so müsste Mannozuckersäure 35 oder 36 sein. Das ist aber wegen der optischen Activität wieder unmöglich. Somit bleiben für die *d*- und *l*-Zuckersäure nur die Formeln 25 und 26 übrig. Da eine Entscheidung über Rechts und Links bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse nicht getroffen werden kann, da ferner die Formeln selbst es zweifelhaft lassen, ob die Reihenfolge von H und OH am einzelnen Kohlenstoffatom im Sinne des Uhrzeigers oder umgekehrt ist, so habe ich willkürlich für *d*-Zuckersäure die Formel 26 gewählt, weil es zweifellos bequemer ist, nur mit einer Formel zu operiren. Nachdem das geschehen, hört aber jede weitere Willkür auf; vielmehr sind nun die Formeln für alle optisch activen Verbindungen, welche jemals mit der Zuckersäure experimentell verknüpft werden, festgelegt. Der Zuckersäure entsprechen die beiden Aldosen, Glucose und Gulose. Um zu entscheiden, welche von ihnen in der *d*-Reihe die Formel 19 oder 20 hat, ist es nöthig, auf die Pentosen zurückzugehen. Die erste entsteht durch die

Cyanhydrinreaction aus der Arabinose, die zweite aus der Xylose. Dass diese Versuche nur in der *l*-Reihe ausgeführt wurden, ist für die Beweisführung gleichgültig. Nimmt man nun aus den Formeln 19 und 20 das asymmetrische Kohlenstoffatom heraus, welches durch die Anlagerung der Blausäure entsteht, so resultieren die Formen

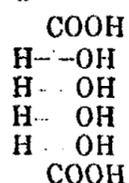


Da nur die zweite eine inactive Dicarbonsäure geben kann, wie es für die Xylose zutrifft, so gehört sie dem optischen Antipoden der natürlichen Xylose und die erste der *d*-Arabinose. Daraus folgt nun für *d*-Glucose die Formel 19, für *d*-Gulose No. 20. Weiter ergeben sich die Formeln der Mannose aus den Beziehungen zur Glucose, der Idose aus dem Verhältniss zur Gulose, der Ribose aus den Beziehungen zur Arabinose und der zweiten inactiven Trioxyglutarsäure.

Bei dem heutigen experimentellen Material lässt sich der Beweis für obige Formeln auch noch auf anderer Grundlage führen. Ausgangspunkt der Betrachtung ist dann die Xylose. Dieselbe liefert einerseits inactive Trioxyglutarsäure und fällt mithin unter die Nummern 1—4; andererseits giebt sie gleichzeitig Gulose und Idose, welche beide activen Dicarbonsäuren entsprechen. Letzteres wäre nicht möglich, wenn die Xylose die Formel



oder deren Spiegelbild hätte, denn dann müsste entweder Zuckersäure oder Idozuckersäure die Configuration



haben und mithin optisch inactiv sein.

Für Xylose bleiben mithin nur die Formeln 3 und 4 und für die Xylo-Trioxylglutarsäure ist No. 10 fixirt. Daraus folgt ohne Weiteres für die ebenfalls inactive Ribo-Trioxylglutarsäure Form 9 und ferner für Ribose 1 oder 2. Endlich ergibt sich für Arabinose aus den Beziehungen zur Ribose Form 5 und 7.

Jetzt sind noch die Formeln der *d*- und *l*-Verbindungen zu bestimmen. Dazu ist wiederum eine willkürliche Wahl erforderlich.

Um in Uebereinstimmung mit dem Vorhergehenden zu bleiben, gebe ich der natürlichen Xylose Formel 3. Um nun für die natürliche *l*-Arabinose zwischen 5 und 7 zu entscheiden, ist es nöthig, sie mit der Xylose zu verknüpfen und das muss wieder durch die Zuckersäure geschehen. Dass beide Pentosen durch die Cyanhydrinreaction und nachfolgende Oxydation in dieselbe *l*-Zuckersäure übergehen, ist nur möglich, wenn *l*-Arabinose die Configuration 5 hat. Sobald aber die Formeln der Xylose, Arabinose und Zuckersäure festgestellt sind, kann alles Uebrige wie oben deducirt werden.

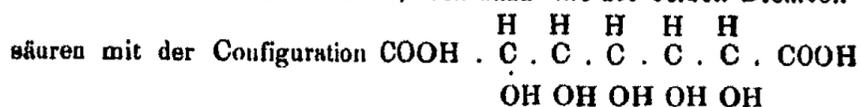
Man sieht, dass beide wesentlich verschiedene Wege zu dem gleichen Resultat führen, wodurch dessen Zuverlässigkeit selbstverständlich erhöht wird. Noch einfacher würde sich die Lösung der Frage gestalten, wenn es gelingt, die Pentosen mit den Weinsäuren zu verknüpfen.

Im Wesentlichen unabhängig von den vorhergehenden Betrachtungen ist die Configurationsbestimmung in der Dulcitgruppe¹⁾. Im Mittelpunkte derselben steht die Schleimsäure, welche mit allen übrigen Gliedern experimentell in Zusammenhang gebracht und ausserdem mit voller Schärfe als inactives System erkannt ist. Für sie bleibt mithin nur die Wahl zwischen den Formeln 35 und 36, welche durch ihre Beziehungen zur Rhamnose entschieden wird. Diese Methylpentose liefert bei energischer Oxydation active Trioxyglutarsäure. Eine ähnliche Verwandlung erfahren ihre beiden Carbonsäuren. Da die α -Rhamnohexonsäure Schleimsäure giebt, so ist für letztere Form 36 ausgeschlossen, denn sie kann nicht mit derjenigen einer activen Trioxyglutarsäure in Einklang gebracht werden. Somit bleibt für Schleimsäure nur 35 und weiterhin für die beiden Galactosen 27 und 28 übrig. Soll nun noch die Form der *d*- und *l*-Verbindung festgestellt werden, so muss man, da Uebergänge zwischen Mannit- und Dulcitgruppe leider noch fehlen, die β -Rhamnohexonsäure zu Hülfe nehmen. Dieselbe giebt bei der Oxydation *l*-Taloschleimsäure. Da letztere zur Schleimsäure im selben geometrischen Verhältniss steht, wie die β -Rhamnohexonsäure zur α -Verbindung, so ergiebt sich der wichtige Schluss, dass bei der Oxydation der Rhamnose und ihrer Carbonsäuren das Methyl abgespalten wird. Nach Erledigung dieser Frage ist es klar, dass die Rhamnose nur dann *l*-Trioxyglutarsäure geben kann, wenn sie die Configuration 39 hat. Daraus ergeben sich weiter die Formeln der Rhamnohexonsäuren, der Taloschleimsäuren, sowie der drei Zucker, welche in der Dulcitgruppe stehen.

Die Ableitung der Schleimsäureformel kann auch noch auf anderem Wege, allerdings wiederum durch Ausschluss der Nummer 36 geschehen. Die aus der Galactose entstehenden α - und β -Galahepton-

¹⁾ Diese Berichte 27, 382.

säuren liefern bei der Oxydation zwei isomere Heptanpentoldisäuren, welche beide optisch activ sind. Das wäre nicht möglich, wenn Galactose Form 29 oder 30 hätte, weil dann eine der beiden Dicarbonsäuren mit der Configuration



inactiv sein müsste.

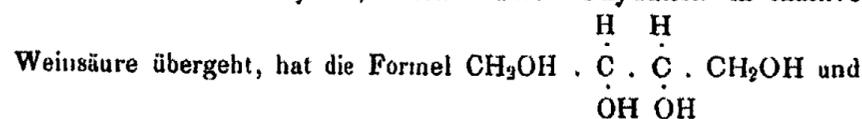
Endlich ist Formel 35 allein geeignet, die Verwandlung der Schleimsäure in Traubensäure einfach zu deuten ¹⁾.

Die Alloschleimsäure ist der Vorsicht halber mit einem Fragezeichen angeführt, weil ihre intramoleculare Inactivität noch nicht mit voller Sicherheit bewiesen wurde.

Die Formeln 42—45, welche den Glucoheptosen und zugehörigen Dicarbonsäuren zugetheilt sind, wurden einerseits aus der Configuration des Traubenzuckers und andererseits aus der Inactivität der α -Glucoheptanpentoldisäure abgeleitet ²⁾. Die Configuration der Glucuronsäure (46) folgt aus der Verwandlung in die Gulonsäure und diejenigen der Fructose oder des Isoglucosamin aus den bekannten Beziehungen zu dem Mannit und der Glucose. Von den natürlichen Zuckern fehlt in der Tabelle nur die Sorbose. Da sie ein Keton des Sorbits ist, aber ein Osazon giebt, welches sowohl vom Glucosazon wie vom Gulosazon verschieden ist, so hat sie vielleicht die Structur $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Dieselbe würde allerdings mit der Verwandlung in Trioxyglutarsäure schwer zu vereinigen sein; aber man darf nicht vergessen, dass die von Kiliani und Scheibler ³⁾ erhaltene Menge der Säure sehr klein war und dass darum diese Reaction keine entscheidende Bedeutung haben kann. Aehnliche Zweifel bestehen über die Structur der Isozuckersäure und Chitonsäure, für welche in dem theoretischen System der Zuckergruppe kein Platz mehr ist und welche auch durch abweichendes chemisches Verhalten ihre Sonderstellung verrathen ⁴⁾.

In der Reihe der Tetrosen, welche in die letzte Tabelle absichtlich nicht aufgenommen wurden, sind stereoisiomere Formen nur bei den Alkoholen und Dicarbonsäuren bekannt.

Der natürliche Erythrit, welcher durch Oxydation in inactive



der zweite von Griner synthetisch gewonnene Tetrin ist wohl die racemische Verbindung der zwei einzigen activen Systeme.

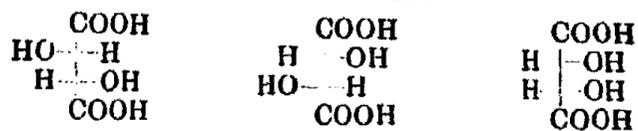
¹⁾ Diese Berichte 27, 394.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 65.

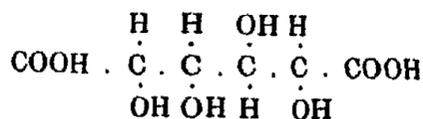
³⁾ Diese Berichte 21, 3278.

⁴⁾ E. Fischer und F. Tiemann 27, 138.

Die Formeln der drei Weinsäuren sind



wovon die letzte der inactiven Verbindung gehört. Aber welche von den beiden anderen repräsentirt die Rechtsweinsäure? Diese Frage wäre früher überflüssig gewesen; sie ist es aber nicht mehr, seit bei den Zuckern bestimmte Formeln für *d*- und *l*-Verbindung gewählt und dadurch auch die vorliegenden Formeln eindeutig geworden sind. Leider ist der einzige bekannte Uebergang von den Zuckern zu den activen Weinsäuren, die Verwandlung der *d*-Zuckersäure in Rechtsweinsäure nicht entscheidend, da das Molekül



je nach der Stelle, an welcher die Sprengung der Kohlenstoffkette erfolgt, alle drei Weinsäuren geben kann¹⁾.

Eindeutig würde aber das Resultat sein, wenn man die Xylose nach dem Verfahren von Wohl abbaut und die dabei entstehende Tetrose in Dicarbonsäure überführt. Das scheint mir vorläufig der aussichtsvollste Weg zu sein, die Configuration der beiden Weinsäuren und aller damit verwandten Substanzen, wie Aepfelsäure, Asparaginsäure u. s. w. festzustellen.

Die gleiche Aufgabe lässt sich natürlich verallgemeinern und schliesslich auf alle aliphatischen Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen übertragen. Der experimentellen Forschung ist damit ein neues weites Feld eröffnet und da die Bearbeitung desselben in letzter Linie immer an die Zucker anknüpfen muss, so wird sie uns neben einem allgemeinen stereochemischen System der Fettgruppe zweifellos auch manche neue Erfahrungen über die Umformungen der Kohlenhydrate verschaffen, welche besonders der Pflanzen- und Thierchemie von Nutzen sein können.

Nomenclatur.

In dem Maasse wie die stereochemische Forschung ihren Kreis erweitert, wird auch das Bedürfniss wachsen, für ihre Resultate einen möglichst kurzen Ausdruck zu haben.

Die Configurationsformeln lassen an Klarheit nichts zu wünschen übrig, aber sie sind nicht registrirbar und ausserdem zu platzraubend. Die Wahl von empirischen Namen hat aber eine natürliche Grenze und schon glaube ich in der Zuckergruppe nothgedrungen das Maass

¹⁾ Diese Berichte 27, 394.

des Erlaubten überschritten zu haben. Wörter wie Idose, Gulose, Talose, Ribose werden vielleicht, wenn die Producte in der Natur gefunden werden oder ein anderes specielles Interesse gewinnen, dauernd in Gebrauch bleiben; aber als blosse Namen von chemischen Individuen haben sie meiner Ansicht nach nur eine ephemere Berechtigung. Das gilt noch mehr von Ausdrücken wie Ribo-Trioxylglutarsäure oder α -Rhamnohexonsäure u. s. w., welche nicht einmal den Vorzug der Kürze besitzen. An ihre Stelle werden voraussichtlich rationelle Namen treten und um ihre Bildung zu ermöglichen schlage ich vor, die Configuration wieder durch die Zeichen + und - anzugeben. Dieselben sollen aber nicht, wie früher bei van't Hoff, den Einfluss des einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffs auf die optischen Eigenschaften des Moleküls, sondern nur die Lage eines Substituenten auf der rechten oder linken Seite der obigen Configurationsformeln ausdrücken. Um Zweideutigkeit zu vermeiden, ist es zuerst nöthig, die Stellung der Formel und die Reihenfolge der asymmetrischen Kohlenstoffe zu vereinbaren. In theilweiser Anlehnung an die Beschlüsse des Genfer Congresses befürworte ich für die Zuckergruppe, wo es sich bisher nur um Verbindungen mit normaler Kohlenstoffkette handelt, folgenden Modus. Die Formel wird stets so betrachtet, dass bei den Zuckern die Aldehyd- resp. Ketongruppe und bei den einbasischen Säuren das Carboxyl oben steht, wie es in der Tabelle III schon geschehen, ferner die Zählung beginnt von oben und das Zeichen + oder - bedeutet die Lage des Hydroxyls.

Je nachdem man dann die von mir vorgeschlagene specielle oder die in Genf beschlossene allgemeine Nomenclatur anwendet, erhält man folgende Namen:

Traubenzucker = Hexose + - + + oder Hexan-
pentolal + - + +
l-Glucose = Hexose - + - - oder Hexanpentolal - + - -
Xylose = Pentose + - + oder Pentantetrolal + - +
Rhamnose = Methylpentose + + - ? oder Hexan-
2, 3, 4, 5-tetrolal + + - ?
d-Gluconsäure = Hexonsäure + - + + oder Hexan-
pentolsäure + - + +

Dass die erwähnten Zucker Aldosen sind, braucht nicht besonders gesagt zu werden, da es von selbst aus der Zahl der sterischen Zeichen folgt; denn + asymmetrische Kohlenstoff sind nur in den Aldohexosen vorhanden.

Anders steht es bei den Ketrosen, wo die Stellung der Keton-
gruppe bezeichnet werden muss, z. B.

d-Fructose = α -Keto-hexose - + + oder Hexanpentol-
2-on - + +

Bei symmetrischer Structur, also in der Zuckergruppe bei den Disäuren und den Alkoholen, giebt es keine bevorzugte Stellung; in Folge dessen erhält man hier unter der Voraussetzung, dass die Zählung immer von Oben nach Unten geht, eine doppelte sterische Bezeichnung, z. B.

d-Zuckersäure = Hexantetroldisäure + - - + + oder - - + -

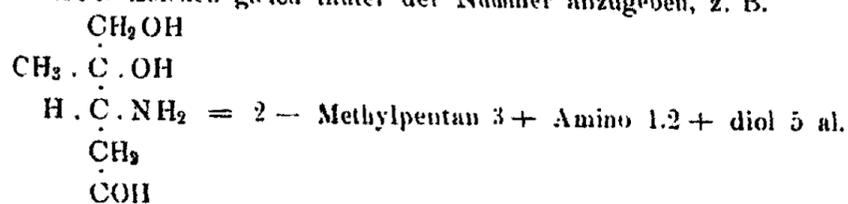
l-Zuckersäure = Hexantetroldisäure - + - - oder + + - +

Inactive Weinsäure = Butandioldisäure + + oder - -

Dulcit = Hexanhexol + - - + oder - - + + -

Selbstverständlich genügt das eine der beiden Zeichen, weil dadurch die Configuration eindeutig angegeben ist.

Dasselbe Princip lässt sich nun auf alle übrigen Verbindungen der Fettreihe (m. m. auch auf cyclische Systeme) mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen anwenden, sobald man sich über die Betrachtung der Configurationsformel geeinigt hat. Meiner Ansicht nach ist es am einfachsten, den Beschlüssen des Genfer Congresses folgend die Formel immer so zu stellen, dass die gewöhnliche Nummerirung der Substituenten oben beginnt, und dann bei complicirten Systemen das sterische Zeichen gleich hinter der Nummer anzugeben, z. B.



Einfluss der Configuration auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Dass der räumliche Bau des Moleküls nicht allein das optische Drehungsvermögen¹⁾ sondern auch die übrigen physikalischen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Schmelzpunkt, Beständigkeit in der Wärme, stark verändern kann, dafür bietet die Zuckergruppe viele Beispiele. Während die Spiegelbildformen, wie man nach früheren Erfahrungen erwarten musste, auch hier sich völlig gleich verhalten, bilden andere Isomere, wie Schleimsäure und Zuckersäure oder Dulcit und Talit, auffallende Gegensätze.

Eine Gesetzmässigkeit lässt sich vorläufig nicht erkennen. Nur soviel ist zu bemerken, dass die optisch inactiven Systeme vielfach geringere Löslichkeit und höheren Schmelzpunkt, als die Isomeren zeigen. Das gilt für Schleimsäure, Alloschleimsäure, Xylo- und Ribotrioxylglutarsäure, α -Glucoseptapentoldisäure, Dulcit und Adonit.

¹⁾ Vergl. van't Hoff. Die Belagerung der Atome im Raume, 2te Auflage. S. 119.

Anders verhalten sich aber wieder Xylit und α -Glucoseptit, sowie bekanntlich die inactive Weinsäure.

Unter der chemischen Eigenschaften, welche durch die Configuration beeinflusst werden, steht in erster Linie die Fähigkeit, racemische Verbindungen zu bilden. Dieselbe gehört allein den Spiegelbildformen, fehlt aber zuweilen auch bei diesen. Eine solche längst bekannte Ausnahme bilden die beiden Natriumammoniumtartrate, bei welchen nach den interessanten Beobachtungen von Wyruboff¹⁾ und van't Hoff und van Deventer²⁾ das racemische System nur oberhalb einer scharf abgegrenzten Temperatur existirt.

Das zweite Beispiel für getrennte Krystallisation der activen Antipoden gab das Asparagin³⁾ und dazu kam dann in der Zuckergruppe das Galonsäurelacton⁴⁾. Letztere Beobachtung hat mich veranlasst, den Unterschied zwischen racemischen Verbindungen und optisch-inactiven mechanischen Gemischen scharf zu betonen und die Frage nach den Kriterien der Racemie aufzuwerfen. Im Gaszustande und in verdünnten Lösungen scheint dieselbe nicht vorzukommen. Wie es bei den Flüssigkeiten damit steht, ist bisher kaum geprüft worden. Vielleicht findet man hier das entscheidende Merkmal in Veränderungen des spec. Gewichts, der Lichtbrechung, der magnetischen Rotation oder in einer eventuellen Wärmeentwicklung, welche beim Vermischen der beiden optischen Antipoden eintritt⁵⁾.

¹⁾ Compt. rend. 102, 627.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 173.

³⁾ Piutti, Compt. rend. 103, 134; Körner und Menozzi, diese Berichte 21, Ref. 87.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 1025. Später hat Purdie (Trans. Chem. Soc. 1893, 1143) noch die getrennte Krystallisation der beiden Zinkammoniumlactate beobachtet.

⁵⁾ Meine frühere Bemerkung (diese Berichte 27, 1525, Anm.), dass das flüssige, inactive Coniin in keiner Weise als racemische Verbindung gekennzeichnet sei, ist vor Kurzem von Hrn. Ladenburg (diese Berichte 27, 3065) bestritten worden. Aus der Beobachtung, dass ein Gemisch von *d*- und *l*-Coniin mit einem Ueberschuss des letzteren durch partielle Fällung mit Kaliumcadmiumjodid in schwächer und stärker drehende Antheile getrennt werden kann, folgert er, dass das inactive Coniin kein blosses Gemisch der beiden activen Formen sein könne und er sieht in der Veränderung des Drehungsvermögens durch solche partielle Fällung sogar eine allgemeine Methode, um Racemie zu erkennen. Aber dieser Schluss ist offenbar unrichtig. Die Wahrnehmung des Hrn. Ladenburg spricht nur für die Racemie des festen Coniincadmiumjodids, aber sie beweist nicht das Geringste für die inactive Base selbst oder deren andere Salze. Mir ist im Gegentheil die Racemie der flüssigen Base sehr unwahrscheinlich, da sie genau dasselbe spezifische Gewicht wie die active *d*-Verbindung hat (Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 81). So lange man also mit dem Worte racemisch nur die wahren

Bei festen Substanzen hat man bekanntlich in der krystallographischen Untersuchung das sicherste Mittel, mit Hilfe der hemisphärischen Flächen die Racemie festzustellen oder auszuschliessen. Aber dieselbe erfordert gut ausgebildete Krystalle und ist deshalb nur in den seltensten Fällen auszuführen. Ich habe darum als weiteres Kriterium den Schmelzpunkt empfohlen. Da einfache Gemische durchgehends niedriger schmelzen, als die reinen Bestandtheile, so ist eine Erhöhung des Schmelzpunktes bei inactiven Substanzen das Zeichen der Racemie. Auf diese Weise sind als wahre racemische Verbindungen folgende Glieder der Zuckergruppe charakterisirt: *i*-Mannonsäurelacton, *i*-Galactonsäurelacton, *i*-Mannit, *i*-Talit, *i*-Mannoheptit, *i*-Mannonsäurephenylhydrazid, ferner die Phenylsazone der *i*-Glucose, *i*-Galactose, *i*-Gulose und *i*-Arabinose.

In einigen Fällen (*i*-Galactonsäurephenylhydrazid, *i*-Gulonsäurephenylhydrazid) wurde dagegen keine Veränderung und in vielen anderen eine Erniedrigung des Schmelzpunktes beobachtet. Das Letztere gilt für *i*-Gulonsäurelacton, *i*-Mannoheptonsäurelacton, *i*-Glucosediäphenylhydrazon, *i*-Mannoheptosephenylhydrazon, *i*-Tribenzalmannit.

Hier bleibt zunächst die Frage, ob Racemie besteht, unentschieden, wenn auch der Verdacht nahe liegt, dass sie fehlt, wie es beim Gulonsäurelacton thatsächlich nachgewiesen ist.

Zuweilen lässt sich die Racemie auch schon durch die chemische Analyse erkennen, denn wenn die inactive Substanz eine andere Zusammensetzung wie die optischen Componenten hat, so ist sie sicher kein blosses Gemisch derselben. Das trifft öfters zu bei Salzen, wo die Menge des Krystallwassers wechselt. Längst bekannt ist der Unterschied zwischen den wein- und traubensauren Salzen. Dasselbe habe ich beobachtet bei dem Kalksalz der *i*-Mannonsäure¹⁾, welches im Gegensatz zu den activen Componenten wasserfrei krystallisirt, ferner bei dem Calcium- und Baryumsalz der *i*-Galactonsäure²⁾.

Auch aus der veränderten Löslichkeit kann man manchmal auf Racemie schliessen. Wenn z. B. das *i*-galactonsaure Calcium 20 Mal soviel heisses Wasser zur Lösung verlangte, als die activen Salze³⁾, so ist damit auch seine racemische Natur bewiesen. Dagegen würde der Schluss unsicher sein, wenn der Unterschied in der Löslichkeit nur klein wäre.

Jedenfalls bleiben trotz der verschiedenen Merkmale eine Reihe von Fällen übrig, wo die Racemie durchaus zweifelhaft ist.

Ich habe mir nun auch die Frage vorgelegt, ob bei Molekülen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen partielle Racemie

Analogen der Traubensäure, aber nicht bloss inactive Gemische von zwei optischen Antipoden bezeichnet, verdient das inactive Coniin meiner Meinung nach nicht als *r*-Verbindung aufgeführt zu werden.

¹⁾ Diese Berichte 23, 377. ²⁾ ibid. 25, 1253. ³⁾ ibid. 25, 1253.

eintreten kann, ob Substanzen wie *d*-Mannonsäure und *d*-Gluconsäure, welche in Bezug auf 1 Atom oder wie *l*-Mannonsäure und *d*-Gluconsäure, welche bei 3 Atomen sich wie Spiegelbilder zu einander verhalten, eine Verbindung bilden können, welche selbstverständlich noch optisch activ sein müsste. Bisher ist mir die Isolirung einer solchen Combination nirgendwo gelungen. Aus einem Gemisch von gleichen Theilen *l*-Mannonsäure und *d*-Gluconsäure, welches zum Syrup verdampft war, schied sich z. B. reines *l*-Mannonsäurelacton ab und aus dem Gemisch der Kalksalze krystallisirte zuerst der *d*-gluconsaure Kalk und später getrennt davon das *l*-mannonsaure Salz.

Obschon negative Resultate nur eine beschränkte Beweiskraft haben, so kann man doch bei den jetzt vorliegenden Beobachtungen sagen, dass gewiss keine grosse Neigung zur Entstehung halbracemischer Verbindungen vorhanden ist.

Ein zweiter chemischer Vorgang, welcher durch die Configuration beeinflusst wird, ist die Lactonbildung. Dieselbe findet allerdings bei allen bis jetzt bekannten Oxy Säuren der Zuckergruppe mit 5 und mehr Kohlenstoff statt und das Gleiche darf man auch noch von den verschiedenen Tetronsäuren nach dem Beispiel der Phenyltetronsäure¹⁾ erwarten. Aber mit der Configuration ändert sich die Leichtigkeit, Schnelligkeit und Vollständigkeit der Reaction, sowie die Beständigkeit des einmal gebildeten Lactons gegen Wasser.

Die Mannonsäure z. B. geht in wässriger Lösung schon bei 0° verhältnissmässig rasch in Lacton über. bei 100° findet das Gleiche ausserordentlich schnell und vollständig statt und dementsprechend ist das Lacton gegen siedendes Wasser unempfindlich. Bei der Gluconsäure findet auch schon in der Kälte Lactonbildung statt, aber sie erfolgt langsam und wird auch bei 100° nicht vollständig. Umgekehrt wird ihr Lacton von Wasser in der Kälte allerdings recht langsam, in der Wärme aber sehr rasch theilweise in Säure zurückverwandelt.

Die meisten übrigen Lactone werden von kaltem Wasser gar nicht und manche derselben, wie Mannon-, Gulon-, Mannohepton-, α -Glucohepton-, α -Glucooctonsäure-Lacton, auch von warmem Wasser nicht verändert. Mangelhaft untersucht sind bis jetzt die Lactone der Xylon-, Idon-, Talon- und Gluconononsäure, welche noch nicht krystallisirt gewonnen wurden.

Grösser sind die Unterschiede bei den zweibasischen Säuren. Von den drei bekannten Pentatrioldisäuren hat bisher nur die Verbindung (+ + +), d. h. die Ribotrioxylglutarsäure ein krystallisirtes Monolacton²⁾ geliefert. Ob die beiden anderen beim Verdampfen der

¹⁾ Diese Berichte 25, 2557.

²⁾ Diese Berichte 24, 4222.

Lösung partiell das Gleiche thun, was ich nach anderen Beobachtungen allerdings für wahrscheinlich halte, bleibt noch zu prüfen.

Die Hexantetroisäuren scheinen mit Ausnahme der Mannozuckersäuren ebenfalls nur Monolactone zu bilden. Davon sind die Derivate der Zucker¹⁾ und Schleimsäure²⁾ isolirt; von letzterem weiss man auch, dass es durch Wasser schon in der Kälte langsam in die Disäure zurückverwandelt wird.

Die Mannozuckersäure verwandelt sich dagegen leicht und völlig in das neutrale Doppellacton. Sie weicht aber auch in anderen Eigenschaften auffallend von den Isomeren ab; denn sie reducirt die Fehling'sche Lösung und färbt sich mit Alkalien gelb. Dieses Verhalten ist schon Kiliiani³⁾, dem Entdecker der *l*-Verbindung, aufgefallen, und ich selbst habe sie deshalb früher für eine eigenartige Aldehyd- oder Ketonsäure gehalten. Da sie aber normale Salze und Phenylhydrazide bildet, da sie ferner durch Wassereziehung in Dehydroschleimsäure⁴⁾ und durch Reduction mit Natriumamalgam wieder in Mannonsäure⁵⁾ verwandelt wird, so habe ich meine Ansicht ändern müssen und halte nun auch Zweifel an der Richtigkeit der von Kiliiani angenommenen Structur für unbegründet.

Die leichte Oxydirbarkeit und die Fähigkeit, ein Doppellacton zu bilden, zwischen denen wohl noch ein näherer Zusammenhang besteht, sind vielmehr als Folge ihrer eigenartigen Configuration zu betrachten.

Von den fünf bekannten Heptanpentoldisäuren ist die Mannoverbindung bezüglich der Lactonbildung nicht geprüft worden; die vier anderen bilden sämtlich Monolactone.

Bei den Alkoholen verändert sich mit der Configuration namentlich die Fähigkeit, Aldehyde in acetalartiger Bindung aufzunehmen⁶⁾. Während Xylit und Adonit mit Bittermandelöl leicht eine Dibenzalverbindung erzeugen, kennt man beim Arabit nur ein Monobenzalderivat. Während Mannit und Talit drei Benzaldehyde aufnehmen, begnügt sich der α -Glucoheptit trotz seiner sieben Hydroxyle wieder mit einem Molekül.

Die hier zusammengestellten Unterschiede sind so gross und zahlreich, dass sie ein neues Bild von dem Wesen der sog. optischen Isomerie geben. Solange man dieselbe nur an den Spiegelbild-Formen studirte, musste man bei der Anschauung stehen bleiben, dass sie auf das chemische Verhalten einer Substanz keinen Einfluss ausübe, denn erst bei Anwendung asymmetrischer Agentien, wie der Enzyme, werden hier Verschiedenheiten wahrnehmbar⁷⁾.

¹⁾ Tollens und Sohst, Ann. d. Chem. 245, 1.

²⁾ Diese Berichte 24, 2141.

³⁾ Diese Berichte 20, 341.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 2140.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 1845.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 1530.

⁷⁾ Diese Berichte 27, 2985.

Aus den vorliegenden Beobachtungen, wie sie in gleicher Ausdehnung bisher in keiner anderen Gruppe angestellt werden konnten, geht nun aber deutlich genug hervor, dass dieselbe Art der Isomerie auch die chemischen Verwandlungen verändert und mindestens ebenso grosse Differenzen bewirkt, als man bei ungesättigten oder cyclischen Stereoisomeren bisher gefunden hat. Ja der Gegensatz zwischen Mannozuckersäure und den übrigen Hexantetroldisäuren geht so weit, dass ich mich lange gesträubt habe, an die Gleichheit ihrer Structur zu glauben.

Bedeutung der stereochemischen Resultate für die Physiologie.

Nachdem die Systematik der Monosaccharide mit der Feststellung der Configurationsformeln im Wesentlichen zum Abschluss gelangt ist, liegt es nahe, die Erfahrungen, welche zu diesem Ziele geführt haben, auch für die Zwecke der biologischen Forschung nutzbar zu machen.

Keine Veränderung der Zucker hat sich so abhängig von der Configuration gezeigt, wie die alkoholische Gärung. Von den 9 geprüften Aldohexosen sind nur drei mit sehr ähnlichem Aufbau, die *d*-Glucose, *d*-Mannose und *d*-Galactose und von den Ketosen nur die mit jenen nahe verwandte *d*-Fructose dazu befähigt. Andererseits ist die Hefe gegen grobe Veränderungen des Zuckermoleküls unempfindlich, vorausgesetzt, dass sie dasselbe glatt in Kohlensäure und Alkohol spalten kann; denn die Glycerose und die Mannonose, welche gerade so wie die Hexosen und im Gegensatze zu den Pentosen, Heptosen, Octosen diese Bedingung erfüllen, sind ebenfalls gärfähig. Wir stehen hier vor der neuen und gewiss überraschenden Thatsache, dass die gewöhnlichste Function eines Lebewesens mehr von der molecularen Geometrie als von der Zusammensetzung des Nährmaterials abhängt. Dieselbe bildet eine wesentliche Erweiterung der älteren Beobachtung von Pasteur, dass Mikroorganismen von 2 Spiegelbildformen nur eine verändern; denn bei den Zuckern handelt es sich nicht mehr allein um den Gegensatz von Rechts und Links, sondern die Gährbarkeit richtet sich nach der gesammten Configuration und ändert sich stufenweise mit derselben, wie am besten der Vergleich von Traubenzucker, Galactose und Talose zeigt. Um das merkwürdige Phänomen zu erklären, haben Thierfelder und ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die bei der Gärung thätigen Agentien der Hefezelle, welche zweifellos wie die meisten complicirten Stoffe des Organismus asymmetrisch sind, nur in diejenigen Zucker eingreifen können, mit welchen sie eine verwandte Configuration haben.¹⁾ Auch diese Hypothese hat einige Aehnlichkeit mit einem Ausspruch

¹⁾ Diese Berichte 27, 2031.

Pasteurs¹⁾, welcher den von Piatti²⁾ beobachteten, verschiedenen Geschmack der beiden optisch isomeren Asparagine mit der Asymmetrie der Nervensubstanz in Zusammenhang bringt.

Aber allen derartigen Betrachtungen war das Zeichen grosser Unsicherheit aufgeprägt, so lange biologische Vorgänge ihre einzige tatsächliche Unterlage bildeten. Glücklicherweise ist es in letzter Zeit gelungen, die gleiche Beobachtung bei den Enzymen zu machen und dadurch die Erscheinung auf das rein chemische Gebiet zu verlegen³⁾.

Durch die Untersuchungen von Pasteur weiss man zwar längst, dass zwei optische Antipoden mit einer dritten asymmetrischen Substanz Verbindungen bilden, welche sich durch Löslichkeit, Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht, Krystallwassergehalt unterscheiden. Aber diese Differenzen sind die gleichen, wie man sie bei wein- und traubensauren Salzen findet und können kaum als chemische im engeren Sinne des Wortes gelten.

Ganz anders liegt die Sache bei der Wirkung der Enzyme und der Gährungsfermente, wo ein tief eingreifender chemischer Process je nach der Configuration des Gährmaterials leicht oder gar nicht stattfindet. Hier übt offenbar der geometrische Bau auf das Spiel der chemischen Affinitäten einen so grossen Einfluss, dass mir der Vergleich der beiden in Wirkung tretenden Moleküle mit Schlüssel und Schloss erlaubt zu sein schien. Will man auch der Thatsache, dass einige Hefen eine grössere Zahl von Hexosen als andere vergären können, gerecht werden, so liesse sich das Bild noch durch die Unterscheidung von Haupt- und Specialschlüssel vervollständigen.

Diese stereochemische Auffassung der Gährung und analoger Stoffwechselprocesse experimentell zu verfolgen, dürfte nicht allzu schwer sein, da Fütterungsversuche mit den isomeren Zuckern bei den verschiedensten Lebewesen ausgeführt werden können. In beschränktem Maasse ist das bereits in den letzten Jahren durch Kütz, Voit und Cremer geschehen, um die Glycogenbildung im Thierleibe zu studiren.

Ihre Beobachtungen haben zu dem bemerkenswerthen Resultate geführt, dass die gäbrfähigen Zucker auch die wahren Glycogenbilder sind. Ferner darf man daraus folgern, dass der Thierkörper im Stande ist, Traubenzucker aus seinen Isomeren Fructose, Mannose und Galactose zu bereiten. Umgekehrt wird die letztere als Bestandtheil des Milchzuckers vom säugenden Thier aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem Traubenzucker der Nahrung erzeugt. Dass solche Verwandlungen durch directe räumliche Umlagerung, welche nach den

¹⁾ Compt. rend. 103, 138.

²⁾ Compt. rend. 103, 134.

³⁾ Diese Berichte 27, 2985.

vorliegenden Beobachtungen hohe Temperatur erfordern, oder durch totalen Zerfall und neuen Aufbau des Moleküls geschehen, halte ich für gleich unwahrscheinlich. Sehr viel einfacher ist die Annahme¹⁾, dass von den 5 Alkoholgruppen des Moleküls eine vorübergehend zur Ketogruppe oxydiert, wobei die Asymmetrie des betreffenden Kohlenstoffs verschwindet, und dann durch Reduction zurückgebildet wird. Als Beispiele führe ich folgende von mir beobachteten Uebergänge an: Traubenzucker-Glucoson-Fruchtzucker, Mannit-Fruchtzucker-Sorbit, Dulcit-Ketose-*i*-Talit.

Auf ähnliche Art, wenn auch mit einer grösseren Zahl von Zwischengliedern, vollzieht sich die Verwandlung des Traubenzuckers in Gulose oder der *d*-Galactose in *l*-Galactose.

Dass man die Configurationsformeln auch noch benutzen kann, um Hypothesen über die Entstehung der Pentosen u. s. w. aus den Hexosen der Assimilation aufzustellen, wie es von de Chalmot²⁾ kürzlich geschah, versteht sich von selbst. Nur darf man nicht vergessen, wie klein und unsicher die thatsächliche Basis ist, auf welcher die Speculation sich dann bewegt.

Ungleich werthvoller erscheint mir die Benutzung der neuen Gesichtspunkte, welche die Stereochemie der Zucker darbietet, für die Betrachtung der Assimilation selbst. Sind die optisch activen Kohlenhydrate, welche sich um den Traubenzucker gruppieren, die einzigen Producte derselben? Als ich diese Frage zum ersten Mal aufwarf, hielt ich es noch für möglich, dass die Pflanze, gerade so wie die chemische Synthese, zunächst inactiven Zucker bereite, und später die *l*-Verbindung für noch unbekannte Zwecke verwende³⁾. Ich habe mich seitdem aber vergebens bemüht, *l*-Glucose oder *l*-Fructose in den Blättern zu finden, und seit den ausgezeichneten quantitativen Untersuchungen von Brown und Morris⁴⁾ über die Bildung von Trauben-, Frucht-, Rohr-, Malzzucker und Stärke in den grünen Pflanzen ist kein Zweifel mehr möglich, dass *d*-Glucose und *d*-Fructose, bezw. ihre Polysaccharide, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch in ganz überwiegender Menge bei der Assimilation entstehen.

Nach dem Vorgange von Pasteur erblickt man darin einen principiellen Unterschied zwischen der natürlichen und der künstlichen Synthese. Da die letztere stets racemische Producte liefert, so sagt man, sie verlaufe symmetrisch. In Wirklichkeit gilt das letztere aber nicht mehr für Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Geschähe der Aufbau der Hexosen aus Formaldehyd oder Glycerose oder Acroleinbromid ganz symmetrisch, so wären die Aussichten für die Bildung der 16 isomeren Aldosen oder 8 Ketosen

¹⁾ Diese Berichte 27, 1525.

²⁾ Diese Berichte 27, 2722.

³⁾ Diese Berichte 23, 2138.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. London 1893, 604.

gleich gross. Es ist mir aber trotz aller Bemühungen nicht gelungen, ausser der α -Acrose noch eine der bekannten Hexosen (selbstverständlich in racemischer Form) zu finden, und die β -Acrose oder Formose kommen auch nicht in Betracht, da sie eine anormale Kohlenstoffkette zu enthalten scheinen. Daraus folgt also, dass einzelne Configurationen bei der Synthese bevorzugt werden und Gleichberechtigung nur noch für die Spiegelbilder besteht. Mit diesem Resultate nicht zufrieden, habe ich dann die gleiche Frage bei der Synthese neuer Zucker durch die Cyanhydrinreaction genauer untersucht und gefunden, dass bei einmal vorhandener Asymmetrie des Moleküls auch der weitere Aufbau im asymmetrischen Sinne erfolgt¹⁾. Denkt man sich nun die Mannononose, welche aus der Mannose durch solche einseitige dreimalige Anlagerung von Blausäure entsteht, so gespalten, dass die ursprüngliche Hexose zurückgebildet wird, so würde das zweite Product mit 3 Kohlenstoff auch ein optisch actives System sein. Das eine active Molekül hätte dann ein zweites geboren. Diese Vorstellung giebt, wie mir scheint, eine einfache Lösung für das Räthsel der natürlichen asymmetrischen Synthese. Die Bildung des Zuckers vollzieht sich, wie die Pflanzenphysiologen annehmen, im Chlorophyllkorn, welches selbst aus lauter optisch activen Stoffen zusammengesetzt ist. Ich denke mir nun, dass der Zuckerbildung die Entstehung einer Verbindung von Kohlensäure oder Formaldehyd mit jenen Substanzen vorausgeht²⁾ und dass dann die Condensation zum Zucker bei der schon vorhandenen Asymmetrie des gesammten Moleküls ebenfalls asymmetrisch verläuft. Der fertige Zucker würde aus dem Gesamtmolekül losgelöst und später von der Pflanze wie bekannt zur Bereitung der übrigen organischen Bestandtheile benutzt. Deren Asymmetrie erklärt sich also ohne weiteres aus der Natur des Baumaterials. Sie liefern selbstverständlich auch den Stoff zu neuen Chlorophyllkörnern, welche wieder activen Zucker bereiten, und auf diese Art pflanzt sich die optische Activität von Molekül zu Molekül fort, wie das Leben von Zelle zu Zelle geht.

Es ist also nicht nöthig, die Bildung der optisch activen Substanzen im Pflanzenleibe auf asymmetrische Kräfte zurückzuführen, welche ausserhalb des Organismus liegen, wie Pasteur vermuthete³⁾. Die Ursache liegt vielmehr in dem chemischen Molekül des Chlorophyllkorns, welches den Zucker bereitet und mit dieser Vorstellung ist der Unterschied zwischen der natürlichen und der künstlichen

¹⁾ Vergl. S. 3202 u. 3210.

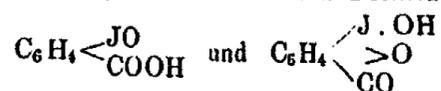
²⁾ S to h m a n n macht aus ganz anderen Gründen eine ähnliche Annahme (Zeitschr. f. Biologie 1894).

³⁾ Vortrag in der Société chim. de Paris. 3. Februar 1860.

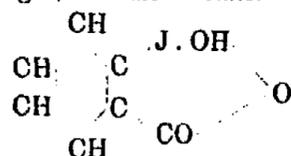
Synthese gänzlich beseitigt¹⁾. Selbstverständlich ist damit aber noch keineswegs die weitere Frage gelöst, warum die Natur nicht auch das chemische Spiegelbild zu der bestehenden Flora und Fauna geschaffen hat, da doch ursprünglich die Bedingungen dafür nach unserem Ermessen gleich gewesen sein mussten.

587. Wilhelm Raum: Ueber eine neue Klasse cyklischer Jodverbindungen der Jodosogruppe aus Jodphenyllessigsäure. (Eingeg. am 10. Novbr.; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

V. Meyer und seine Mitarbeiter haben gezeigt, dass die *o*-Jodbenzoëssäure durch Oxydationsmittel oder auf dem Wege über ihr Jodidchlorid leicht in *o*-Jodosobenzoëssäure übergeführt wird, welche, wie Meyer und Wachter schon bei der Auffindung der Jodosobenzoëssäure hervorhoben, in den tautomeren Formen



erscheint, gemäss der stets hervortretenden Neigung zur Erzeugung eines fünfgliedrigen Ringes, den die Formel:



noch deutlicher erkennen lässt.

Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer das Verhalten der *o*-Jodphenyllessigsäure, $\text{J.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{COOH}$, untersucht, bei welcher möglicher Weise das Entstehen eines Ringes von 6 Gliedern zu erwarten war.

Zum Vergleiche habe ich dann auch die ihr isomere *p*-Säure untersucht.

¹⁾ Dieselben Ideen habe ich in etwas anderer Form bereits in einer gedruckten Rede »Die Chemie der Kohlenhydrate und ihre Bedeutung für die Physiologie gehalten am 2. August 1894 in den militärärztlichen Bildungsanstalten zu Berlin« entwickelt, bevor die oben erwähnte Abhandlung von Stohmann erschienen und die neueste Auflage von van't Hoff's »Lagerung der Atome im Raum« in meine Hände gelangt waren. Letzterer hat ebenfalls (S. 29) ganz kurz darauf hingewiesen, dass im lebenden Organismus, welcher wesentlich aus activem Material besteht, sozusagen asymmetrische Bildungsverhältnisse vorhanden sind. Meine Darlegung unterscheidet sich von seiner rein theoretischen Deduction dadurch, dass ich unmittelbar an die Erfahrung anknüpfe und deshalb zu einer viel bestimmteren Anschauung gelange.

Darstellung der *o*-Jodphenyllessigsäure.

Diese Säure ist von Mabery und Robinson ¹⁾ erhalten worden. Auch ich gewann dieselbe durch Eintröpfeln von Brom in auf 200° erhitztes *o*-Jodtoluol und weitere Verarbeitung des Bromids.

Ich verwandte indessen einen einfacheren Weg der Reinigung als die genannten Autoren. 100 g *o*-Jodtoluol wurden in einem kleinen Kolben, der mit Rückflussrohr und Tropftrichter versehen war, im Oelbade auf 200° erhitzt, worauf man im Verlaufe von ca. 1/2 Std. die erforderliche Menge Brom zutropfen liess. Das Product wurde gewaschen, von freiem Jod befreit und mit Wasserdampf destillirt. Zuerst gieng ein Oel, bald darauf eine Krystallmasse über. Diese wurde in heissem Ligroin gelöst und die Lösung in einer Kältemischung abgekühlt, wobei sich prächtig weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 54° abschieden. Sie sind reines

o-Jodbenzylbromid.

Der Körper greift die Schleimhäute in unerträglicher Weise an. Man muss beim Arbeiten die Hände durch Kautschukhandschuhe schützen, da sonst heftiger Ausschlag eintritt.

Das Jodbenzylbromid wurde nun in das Nitril übergeführt, indem ich es in alkoholischer Lösung mit Cyankalium 4 Std. lang erhitzte. Das Nitril wurde mit rauchender Salzsäure verseift und die erhaltene Säure aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 106–108°.

Analyse: Ber. für C₆H₄J·CH₂·COOH.

Procente: J 48.54.

Gef. » » 48.47.

Mabery und Robinson geben als Schmelzpunkt 95–96° an. — Die zweite Krystallisation der rohen Säure, welche eine mehr gelbliche Farbe zeigte, wies auch einen Schmelzpunkt unter 100° auf.

Ganz reine *o*-Jodphenyllessigsäure, die ich später durch Zersetzen des Jodidchlorids erhielt, zeigt den Schmelzpunkt 110°.

Zur Umwandlung in Jodosäure musste ich mich des Umweges über das Jodidchlorid bedienen, da die directe Oxydation voraussichtlich die Gruppe ·CH₂·COOH in Carboxyl verwandelt haben würde.

Das Chlorid wird leicht durch Einleiten von Chlor in die verdünnte Chloroformlösung der Säure erhalten (3 Theile Säure in 20 g Chloroform). Es bildet gelbe Krystalle, deren Titrirung mit Jodkalium 20.9 und 20.93 pCt. actives Chlor ergab. Berechnet: 21.32 pCt.

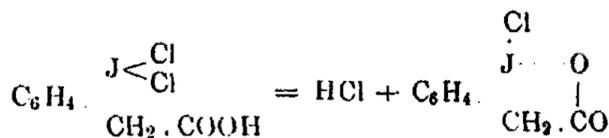
¹⁾ Mabery und Robinson, Americ. Journ. 4, 102; siehe Beilstein, organ. Chemie II, 845.

Das Chlorid verliert schon in Berührung mit kaltem Wasser seine gelbe Farbe. Verreibt man dasselbe innig mit Wasser und lässt einige Zeit stehen, so erhält man ein weisses Pulver, welches durch Auswaschen und Absaugen auf Thon, Trocknen und Ausziehen mit Aether rein erhalten wird. Es schmilzt unter Zersetzung bei 119° und ist gegen Jodkalium stark activ.

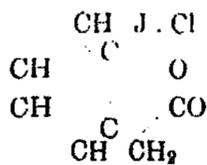
Eine titrimetrische Bestimmung des ausgeschiedenen Jods lieferte 83.94 und 83.5 pCt. Jod.

Diese Jodausscheidung würde einem Gehalt an activem Sauerstoff von 5.29 und 5.26 pCt. entsprechen. Jodosophenyllessigsäure würde jedoch theoretisch 5.76 pCt. activen Sauerstoff enthalten. Für die weiter unten nachgewiesene Formel berechnet sich indessen, in Uebereinstimmung mit den gefundenen Zahlen, der Werth 5.4. — Die Substanz weist einen starken Gehalt an Chlor auf.

Die Halogenbestimmungen nach Carius, sowie Chlorbestimmungen durch 12stündiges Stehenlassen einer Substanzprobe mit chlorfreier schwefliger Säure, Abfiltriren von der rückgebildeten Jodphenyllessigsäure, Kochen des stark verdünnten Filtrates, Ansäuern mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat haben nun ergeben, dass das Jodidchlorid durch Einwirkung von Wasser 1 Mol. Salzsäure abspaltet und dass dabei folgender Körper entsteht:



oder weiter aufgelöst



Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{ClJ}$.

Procente: Cl + J 54.8, Cl 11.97.

Gef. » » 54.95, 55.54, » 11.71, 12.00.

Der neue Körper könnte nach seiner Zusammensetzung auch eine Mischung von Jodidchlorid und Jodphenyllessigsäure sein. Dass dies nicht der Fall ist, beweist indessen sein gesamtes Verhalten. Er ist in Aether unlöslich und wurde zur Reinigung damit völlig ausgewaschen, während die genannten beiden Substanzen in Aether sehr leicht löslich sind. Ausserdem erwies er unter dem Mikroskop die Abwesenheit der prachtvoll krystallisirten *o*-Jodphenyllessigsäure, welche dem rohen, noch nicht mit Aether gewaschenen Körper in kleiner Menge beigemischt ist.

Es hat sich somit ein Chlorid gebildet, welches die Mitte einnimmt zwischen einer *o*-Jodosoverbindung und einem Jodidchlorid. Wie erwartet, enthält dasselbe einen 6gliedrigen Ring. Vertreter dieser neuen Körperklasse sind im hiesigen Laboratorium mehrfach beobachtet worden. Es soll darüber seiner Zeit berichtet werden.

Versuche mit *p*-Jodphenyllessigsäure.

Aus dieser Säure habe ich eine analoge Substanz bisher nicht erhalten.

Wird das Jodidchlorid der Säure mit Wasser gekocht, so erhält man reine *p*-Jodphenyllessigsäure zurück, ebenso wenn man das Jodidchlorid in einem Ueberschuss von Natronlauge löst und dann ansäuert. Beim Verreiben mit kaltem Wasser wird das Chlorid nur äusserst langsam angegriffen. — Ein Analogon des neuen Körpers besteht daher in der *p*-Reihe entweder überhaupt nicht, oder es bildet sich weit weniger leicht, als sein Isomeres. — Die Untersuchung — sowohl in der *para*- wie den isomeren Reihen — wird indessen noch fortgesetzt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

588. Cornelius Radziewanowski: Beiträge zur Kenntniss der Wirkungsweise des Aluminiumchlorids.

[Auszug aus einer, der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegten Arbeit.]

(Eingegangen am 17. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Bei der Synthese mittels Aluminiumchlorids geht immer ein grosser Theil der reagirenden fetten Radicale für die Ausbeute verloren, indem sie sich an den Benzolkern des schon synthetisirten aromatischen Kohlenwasserstoffes anlagern und unerwünschte höhere Homologe bilden. So z. B. erhielt Sempotowski¹⁾ aus 7 Theilen Aethylbromid und 10.5 Theilen Benzol nur 33 pCt. Aethylbenzol, während der Rest der vorhandenen Aethyle, also 67 pCt., verloren ging.

Beim Verfolgen dieser Reaction sah ich ein, dass man zweierlei Maassregeln in Anwendung bringen muss, um diesem Uebelstande abzuhelpen, und zwar: 1. Die Anwendung eines grösseren Ueberschusses des Lösungsmittels, das ist des Benzols; 2. Die Destruction der gebildeten höher siedenden Producte mittels Aluminiumchlorids in Benzollösung. In dieser Absicht nahm ich zur Darstellung von Aethylbenzol: 150 g Aluminiumchlorid, 1 kg Aethylbromid und 2 kg Benzol,

¹⁾ Diese Berichte 22, 2662.

liess die Reaction in der Temperatur von ca. 7° C. und schliesslich noch einige Zeit bei der gewöhnlichen Temperatur verlaufen. Beim Verarbeiten des Reactionproductes erhielt ich 510 g Aethylbenzol, also 52 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die gebildeten höher siedenden Producte, und zwar:

74 g Diäthylbenzole,
51 g Triäthylbenzole
und 10 g über 220° C. siedende Kohlenwasserstoffe

unterwarf ich der Destruction, indem ich dieselben in 500 g Benzol löste und unter Zusatz von 12 g Aluminiumchlorid fünf Stunden lang am Rückflusskühler bis zum Sieden erwärmte.

Beim Verarbeiten des Products erhielt ich:

188 g Aethylbenzol,
10 g Diäthylbenzole,
3 g Triäthylbenzole
und 5 g über 220° C. siedende Kohlenwasserstoffe.

Diese Zahlen beweisen, dass aus der ursprünglichen Quantität der höher siedenden Kohlenwasserstoffe unter diesen Umständen

55 g Diäthylbenzole,
48 g Triäthylbenzole
und 5 g höher siedende Kohlenwasserstoffe

der Destruction unterlagen, dass also der weitaus grössere Theil der Kohlenwasserstoffe mit zwei und mehr Seitenketten, unter Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol, in Aethylbenzol übergeführt worden ist; die Ausbeute ist auf diese Weise auf 71 pCt. gestiegen.

Auch zur Darstellung des Diphenylmethans wurde der Abbau mittels Aluminiumchlorids angewendet, wobei aber die Reaction nicht mehr so günstig verlief, wie beim Aethylbenzol. 200 g Benzylchlorid 1000 g Benzol und 80 g Aluminiumchlorid lieferten 152 g Diphenylmethan, was 56 pCt. theoretischer Ausbeute entspricht. Durch die Destruction höher siedender Kohlenwasserstoffe in Benzollösung erhielt ich noch 19 g Diphenylmethan, also im Ganzen 63 pCt. Ausbeute. Viel günstigere Resultate erhielt ich aber bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Benzol und bei langsamer Einwirkung bei 7° C. Aus 650 g Benzol, 100 g Benzylchlorid und 18 g Aluminiumchlorid habe ich nämlich 100 g Diphenylmethan erhalten, was mit weiteren 11 g, welche mittels Destruction erhalten worden sind, 83 pCt. ausmacht.

Neben Diphenylmethan erhielt ich bei dieser Synthese auch einen festen, oberhalb 300° C. und unterhalb der Siedehitze des Anthracens siedenden Kohlenwasserstoff, dessen Schmelzpunkt um 84° C. lag. Es gelang mir, das Product mittels fractionirter Krystallisation aus Aether.

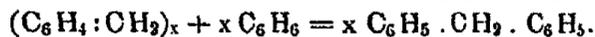
später aus Alkohol in zwei Körper zu zerlegen: der eine, mit dem Schmelzpunkt 86° C., krystallisirte in Blättchen, während der andere in Nadeln krystallisirte und bei 78° C. schmolz. Beide Substanzen wurden als α - und β -Dibenzylbenzole identificirt, welche von Zincke¹⁾ und v. Baeyer²⁾ bereits früher, jedoch auf anderen Wegen erhalten wurden.

Analyse: Berechnet für $C_{20}H_{16}$.

Procente: C 93.02, H 6.97,
Gef. » für α : » 92.13, » 7.24,
» » » β : » 92.62, » 7.28.

Bei der Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe entstehen die entsprechenden Ketone, und bei der Destruction mittels Aluminiumchlorids in Benzollösung wird unter Abspaltung von einer Benzylgruppe Diphenylmethan gebildet³⁾.

Um die Dibenzylbenzole in grösserer Quantität zu erhalten, trachtete ich die Methoden ihrer Darstellung möglichst zu vervollkommen. Wechselnde Mengen von Benzol und Benzylchlorid gaben aber bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid immer nur geringe Ausbeuten, ebenso auch eine Lösung von 2 Mol. Benzylchlorid und 1 Mol. Benzol in Schwefelkohlenstoff. In diesem letzteren Falle entsteht hauptsächlich ein in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher, fester Körper, welchen Perkin und Hodgkinson⁴⁾ bei directer Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzylchlorid erhalten haben. Es ist interessant, dass dieser Körper, mit einem Ueberschuss von Benzol und gleicher Quantität Aluminiumchlorid erhitzt, Diphenylmethan liefert. Friedel und Crafts⁵⁾ schreiben ihm die Formel $(C_7H_8)_x$ zu; und er verhält sich bei dem erwähnten Experimente wirklich so, wie sich Benzylene unter gleichen Umständen verhalten müsste. Die Reaction verläuft nämlich nach dem Schema:



Das Benzylene verhält sich also dabei ganz analog dem Aethylen, welches unter gleichen Umständen Aethylbenzol liefert.

Beim Vervollkommen der Darstellungsmethode von Dibenzylbenzolen gelang es mir schliesslich, 37 pCt. Ausbeute zu bekommen, als ich ein Gemisch von Diphenylmethan und Benzylchlorid der Einwirkung von Aluminiumchlorid aussetzte: ich erhielt nämlich aus 30 g Benzylchlorid, 150 g Diphenylmethan und 7 g Aluminiumchlorid — 23 g Dibenzylbenzole.

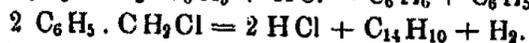
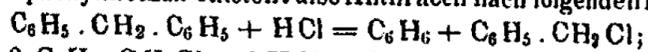
¹⁾ Diese Berichte 6, 119 und 9, 30. ²⁾ Diese Berichte 6, 221.

³⁾ Im weiteren Verlaufe meiner Arbeit hat es sich herausgestellt, dass die α - resp. β -Varietät des Dibenzylbenzols para- resp. ortho-Dibenzylbenzol ist, worüber ich nächstens Näheres berichten werde.

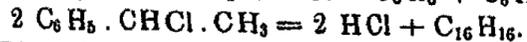
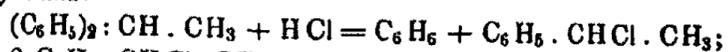
⁴⁾ Diese Berichte 14, 261; s. auch Schramm, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Krakau, 25, 231. ⁵⁾ Bull. soc. chim. 43, 53.

Bemerkenswerth ist ferner die Destruction des Diphenylmethans und des asymm. Diphenyläthans mittels Aluminiumchlorids, ohne Zusatz von Benzol. Im ersten Falle entsteht, beim Erwärmen, das Anthracen, im zweiten Falle das Mesodimethylantracenhydrür. Da das Anthracen sich auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzylchlorid bildet und das Mesodihydrodimethylantracen unter gleichen Umständen aus α -Chloräthylbenzol, was bereits von Schramm¹⁾ nachgewiesen wurde, so muss man schliessen, dass diese Reaction in zwei Phasen zerfällt: es wird nämlich zuerst unter Abspaltung von einer Phenylgruppe das Chlorid des aromatischen Kohlenwasserstoffrestes gebildet, welches sich dann unter Austritt von Chlorwasserstoff zu dem entsprechenden Anthracenkohlenwasserstoffe condensirt.

Aus Diphenylmethan entsteht also Anthracen nach folgenden Formeln:



Analog das Mesodimethylantracenhydrür aus dem asymm. Diphenyläthan:



Diese Thatsachen erklären, warum sich das Anthracen immer als Nebenproduct bei der Darstellung von Diphenylmethan bildet, und warum überhaupt Kohlenwasserstoffe der Anthracenreihe als Nebenproducte bei der Darstellung der meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels Aluminiumchlorids auftreten.

Krakau, II. chemisches Laboratorium der Universität.

589. G. Tassinari: Die Thioderivate des β -Naphtols.

(Eingegangen am 22. November.)

Die Abhandlung von Hrn. Rob. Henriques²⁾ veranlasst mich zu der Bemerkung, dass ich vor zehn Jahren die Einwirkung des S_2Cl_2 und SCl_2 auf das Phenol und seine Homologen studirt habe.

Ich habe alsdann auch das Dioxynaphtylsulfid, Schmp. 214 bis 215°, nach R. Henriques Schmp. 211°, und sein Acetylderivat, Schmp. 200°, nach R. Henriques Schmp. 193°, beschrieben.

Die bezüglichen Abhandlungen finden sich in »Accademia delle Scienze di Bologna« 12. Juni 1884; »Accademia dei Lincei« 20. Juni 1886, 6. März 1887, 15. Juli 1888; »Gazzetta Chimica« 1887, pag. 83, 90; 1889, pag. 349.

¹⁾ Sitzungsber. d. Kais. Akad. in Krakau, math.-naturwiss. Klasse, Bd. 25, 332—333; s. auch diese Berichte 26, 1706. ²⁾ Diese Berichte 27, 2993.

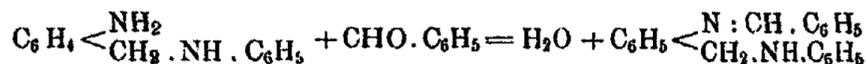
590. Max Busch und Hugo Roegglen: Ueber Benzyl-*o*-amidobenzylanilin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

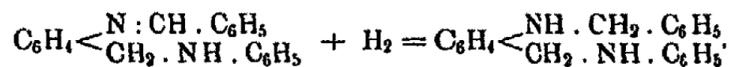
(Eingegangen am 19. November.)

Bisher kennt man nur solche *o*-Amidobenzylamine, in welchen einfache Substitution in der aliphatischen Amidogruppe erfolgt ist, also Verbindungen der Form $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} . NH . R$, welche durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Amine und Reduction der entstandenen Nitroverbindungen ohne Schwierigkeit zu erhalten sind. — Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, symmetrisch disubstituirte *o*-Amidobenzylamine, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NHR_1 \\ \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} . NHR_2$, kennen zu lernen und deren Verhalten — speciell im Vergleich zu den entsprechenden disubstituirten *o*-Diaminen — zu prüfen.

Der nächstliegende Weg, durch Einwirkung von Halogenalkyl auf die genannten Monosubstitutionsproducte eine Alkylierung der aromatischen Amidogruppe zu bewerkstelligen, führte nicht zu dem gewünschten Ziel. Wir wählten als Ausgangsmaterial das verhältnissmässig leicht zugängliche *o*-Amidobenzylanilin. Da diese Base jedoch beim Erhitzen ihrer methylalkoholischen Lösung mit Jodmethyl unverändert blieb, so standen wir von weiteren Versuchen in dieser Richtung ab, um so mehr, als es mittlerweile gelungen war, auf folgendem Wege einen Substituenten in die aromatische Amidogruppe einzuführen. *o*-Amidobenzylanilin vereinigt sich mit 1 Mol. Benzaldehyd unter Austritt von Wasser zu Benzyliden-*o*-amidobenzylanilin:



Bei der Reduction mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung nimmt das entstandene Condensationsproduct 2 Atome Wasserstoff auf und geht in Benzyl-*o*-amidobenzylanilin über:



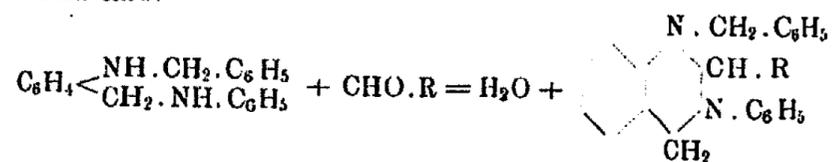
Da dieser Process ziemlich glatt verläuft — man erhält circa 75 pCt. der theoretischen Ausbeute —, so war uns in dem vorliegenden disubstituirten Benzylendiamin ein geeignetes Material für die oben angedeutete Untersuchung an die Hand gegeben.

Das Benzyl-*o*-amidobenzylanilin ist eine schwache, zweisäurige Base, deren Salze in wässriger Lösung dissociiren. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid werden beide Imidwasserstoffe durch die Acetylgruppe ersetzt, es bildet sich das Diacetylbenzyl-*o*-amidobenzylanilin,

während nach Untersuchungen von O. Fischer¹⁾ bei dem symmetrischen disubstituirten *o*-Diamin nur ein Säurerest und zwar unter Ringschliessung eintritt.

Durch salpetrige Säure wird ein Dinitrosamin gebildet, welches bei der Reduction in ein secundäres Hydrazinderivat übergeht, indem eine Nitrosogruppe als Ammoniak abgespalten wird. Auch bei vorsichtig geleiteter Reduction war es nicht möglich, die Ammoniakabspaltung zu verhindern, d. h. zu einer Dihydrasinverbindung zu gelangen.

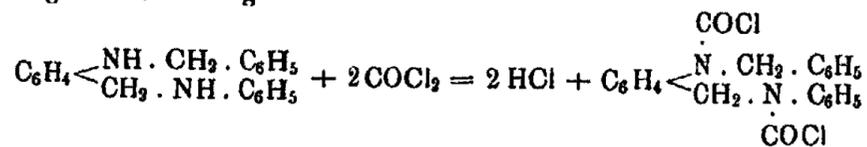
In ähnlicher Weise, wie sich symmetrisch disubstituirte *o*-Diamine mit Aldehyden zu ringförmigen Anhydroverbindungen, disubstituirten Dihydroimidazolen²⁾, vereinigen, condensirt sich das Benzyl-*o*-amidobenzylanilin mit aromatischen Aldehyden zu sechsgliedrigen Ringcomplexen, welche als Derivate des Tetrahydrochinazolins zu betrachten sind:



Ebenso wie bei den Dihydroimidazolen zeigt sich bei diesen Chinazolinderivaten sehr geringe Beständigkeit des Ringes; das Molekül wird durch verdünnte Mineralsäuren — meist bereits bei gewöhnlicher Temperatur — in seine Componenten gespalten. Formaldehyd scheint auf die Diaminbase nicht einzuwirken.

Einen merkwürdigen Unterschied sowohl gegenüber den disubstituirten *o*-Diaminen³⁾ wie den eingangs erwähnten, monosubstituirten *o*-Benzylendiaminen beobachteten wir in dem Verhalten des Benzyl-*o*-amidobenzylanilins gegen Phosgen und Schwefelkohlenstoff.

Bei der Einwirkung von Phosgen resultirte ein zähflüssiges Oel, aus welchem sich geringe Mengen eines krystallisirten Körpers isoliren liessen. Die sehr mangelhafte Ausbeute liess leider eine genauere Untersuchung der neuen Verbindung nicht zu. Dem Ergebniss der Analyse gemäss ist ein Dichlorharstoffderivat entstanden entsprechend folgender Gleichung:

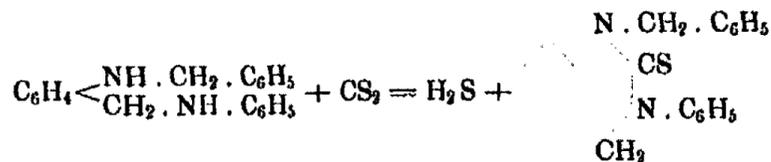


Mit Schwefelkohlenstoff reagirt die fragliche Base nicht, wenigstens gelang es nicht, ein am Stickstoff benzyliertes Phenylthiotetrahydrochinazolin im Sinne folgender Gleichung zu gewinnen:

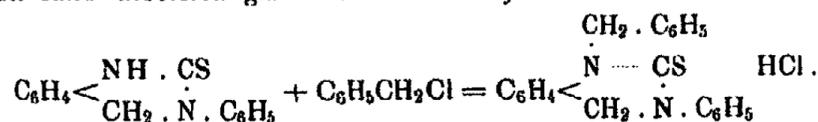
¹⁾ Diese Berichte 26, 188.

²⁾ Diese Berichte 26, 191; 27, 2773.

³⁾ Diese Berichte 27, 2773.

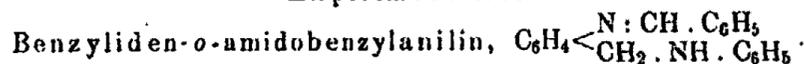


Die Reaction trat auch bei Zuhilfenahme von alkoholischem Kali nicht ein; beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 180° resultirte unter Abspaltung der Benzylgruppe das bekannte Phenylthiotetrahydrochinazolin. Dass das benzylierte Chinazolin existenzfähig, konnte leicht festgestellt werden, indem bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf das Phenylthiotetrahydrochinazolin der Imidwasserstoff glatt durch den Benzylrest ersetzt wird:



Wie das Benzyl-*o*-amidobenzylanilin verhält sich auch das Acetyl-*o*-amidobenzylanilin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$; Schwefelkohlenstoff reagirt weder beim blossen Kochen mit diesem Säurederivat noch bei höherer Temperatur unter Druck. — Der Versuch, eine Condensation der Acetylverbindung mit Aldehyden zu bewirken, blieb ebenfalls ohne Erfolg; in diesem Punkte zeigt sich also ein Unterschied gegenüber dem Verhalten des Benzyl-*o*-amidobenzylanilins.

Experimentelles.



o-Amidobenzylanilin wird mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Benzaldehyd eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das resultirende dickflüssige gelbe Oel in wenig Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Condensationsproduct in derben, spiessigen Krystallen von schwach gelber Farbe aus, die sich mit Ausnahme von Ligroin in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Das mehrmals umkrystallisirte Product schmilzt bei 107—108°. Die Verbindung wird durch verdünnte Schwefelsäure bereits in der Kälte wieder in ihre Componenten gespalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$.

Procente: C 83.91, H 6.30.

Gef. » » 83.57, » 6.54.



Man nimmt die Benzylidenverbindung mit wenig absolutem Alkohol auf und trägt in die Lösung allmählich die doppelte Gewichtsmenge metallisches Natrium in kleinen Stücken ein. Nachdem das ausge-

schiedene Natriumalkoholat durch Zusatz von Wasser zersetzt, bleibt ein gelbes Oel zurück, das in der Kälte bald erstarrt. Das Product erwies sich leicht löslich in Benzol und Aether, etwas weniger in Alkohol und Ligroin. Aus Alkohol gewinnt man den neuen Körper in glänzenden, weissen Blättchen, die zu kugligen Aggregaten vereinigt sind. Schmelzpunkt 88° . — Der Analyse zufolge sind bei der Reduction 2 Atome Wasserstoff in die Benzylidenverbindung eingetreten, das Reductionsproduct ist Benzyl-*o*-amidobenzylanilin.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_2$.

Procente: C 83.33, H 6.94.

Gef. » » 83.19, » 6.96.

Benzyl-*o*-amidobenzylanilindichlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_2(HCl)_2$.

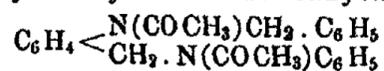
Aus der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung der Base scheidet sich das Chlorhydrat auf vorsichtigen Zusatz von Aether in weissen Nadeln aus; dieselben sind sehr leicht löslich in Alkohol. In neutraler wässriger Lösung dissociirt das Salz; beim Erhitzen färbt es sich gegen 135° röthlich, wird gegen 160° wieder farblos und schmilzt unscharf bei ca. 170° unter Aufschäumen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_2(HCl)_2$.

Procente: Cl 19.66.

Gef. » » 19.60.

Diacetylbenzyl-*o*-amidobenzylanilin,



Uebergiesst man die Benzylverbindung mit Essigsäureanhydrid, so findet sofort Lösung statt, während sich zugleich eine Einwirkung durch starkes Erwärmen zu erkennen giebt; zur Vollendung der Reaction erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und lässt alsdann die Reactionsflüssigkeit behufs Zerstörung des Säureanhydrids mit einer grösseren Menge Wasser aufkochen. Die nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirte Acetylverbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Feine, weisse Nadeln. Schmp. 173° .

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}N_2O_2$.

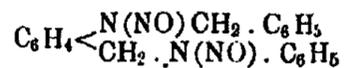
Procente: N 7.53.

Gef. » » 7.64.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzyl-*o*-amidobenzylanilin.

Trägt man in die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung der Base unter Kühlung die äquimoleculare Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung ein, so fällt das Einwirkungsproduct gleich in gelblich weissen, zu Büscheln vereinigten Blättchen aus. Dieselben sind nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein und

schmelzen dann bei 124°. Der Körper wird von Benzol und Toluol leicht aufgenommen, weniger von Alkohol und Eisessig, er ist schwer löslich in Aether und Ligroin. Aus der Analyse geht hervor, dass beide Imidwasserstoffatome des Benzyl-*o*-amidobenzylanilins durch die Nitrosogruppe ersetzt sind, mithin das Dinitrosamin



entstanden ist.

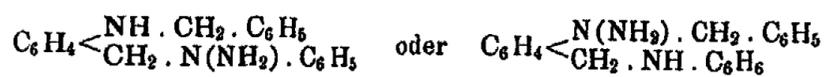
Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: C 69.37, H 5.20, N 16.18.

Gef. » » 69.66, » 5.58, » 16.17.

Reduction des Nitrosamins.

Die Reduction wurde nach dem von E. Fischer¹⁾ bei der Darstellung des Methylphenylhydrazins angewandten Verfahren vorgenommen. 3 Gewichtstheile Nitrosamin wurden in wenig Alkohol gelöst, 15 Th. Eisessig zugefügt und nun diese Lösung in kleinen Portionen zu etwa dem gleichen Volumen Alkohol gegeben, in welchem 24 Th. Zinkstaub suspendirt. Die Temperatur wurde dabei zwischen 8—12° gehalten. Nach Beendigung dieser Operation blieb die Flüssigkeit noch ca. 1/2 Stunde stehen, alsdann wurde der unveränderte Zinkstaub abfiltrirt und das Filtrat mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt; dabei schied sich ein braunes Oel aus, welches mit Aether aufgenommen wurde. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende, halb feste Masse wurde in 90procentigem Alkohol gelöst und krystallisirte aus dieser Lösung in fast farblosen, strahlenförmig vereinigten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 110° gefunden wurde. Das neue Product erwies sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Wie die Analyse zeigte, war unsere Absicht, bei der Reduction ein Dihydrzinderivat zu gewinnen, nicht erreicht, es war vielmehr nur eine Nitrosogruppe zur Amidogruppe reducirt worden, während die andere sich als Ammoniak abgespalten hatte. Der erhaltenen Verbindung muss demnach eine der beiden folgenden Constitutionen zukommen:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3$.

Procente: C 79.21, H 6.93, N 13.86.

Gef. » » 79.04, » 7.18, » 14.15.

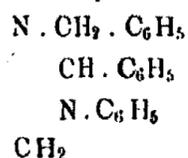
Das vorliegende Hydrzinderivat liefert mit Benzaldehyd ein Hydrazon, das aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 140—142°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von niedrig siedendem Ligroin.

¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 152.

Analyse: Ber. für $(C_{20}H_{19}N).N.N:CH.C_6H_5$.
 Procente: C 82.86, H 6.39.
 Gef. » » 82.85, » 6.54.

Durch salpetrige Säure wird das Hydrazin wieder in das oben genannte Nitrosamin übergeführt.

Benzyl-diphenyl-tetrahydrochinazolin,

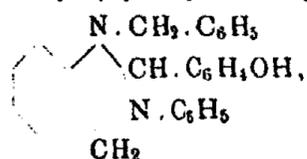


Diese Verbindung entsteht glatt aus Benzyl-*o*-amidobenzylamin beim Erwärmen mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade. Das Condensationsproduct bildet ein dickflüssiges, gelbes Oel, welches sich leicht in warmem Alkohol löst, daraus beim Erkalten in schönen wasserhellen Nadeln abgeschieden wird, deren Schmelzpunkt bei 120° liegt. Das neue Chinazolinderivat löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroin. Schon bei gelindem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es wieder in Base und Aldehyd gespalten.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{24}N_2$.
 Procente: C 86.17, H 6.38, N 7.45.
 Gef. » » 85.89, » 6.40, » 7.58.

Nachdem durch die Analyse festgestellt ist, dass die neue Verbindung durch Vereinigung von äquimolekularen Mengen Benzyl-*o*-amidobenzylamin und Benzaldehyd unter Austritt von Wasser entstanden, ist es nicht wohl anders möglich, als dass die Condensation in der eingangs angedeuteten Weise stattgefunden hat, dass also tatsächlich ein Derivat des Tetrahydrochinazolins vorliegt.

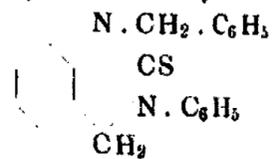
α -Benzyl- β -oxyphenyl- γ -phenyl-tetrahydrochinazolin,



wird in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung durch Erhitzen des Diamins mit Salicylaldehyd gewonnen. Wasserhelle Prismen. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroin. Schmelzpunkt 172°. Das Product wird durch verdünnte Mineralsäuren gleich dem vorigen in seine Componenten zerlegt.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{24}N_2O$.
 Procente: C 82.65, H 6.12.
 Gef. » » 82.61, » 6.52.

Benzylphenylthiotetrahydrochinazolin,



Wie bereits in der Einleitung angegeben wurde, führten die Versuche, die oben genannte Verbindung aus Benzyl-*o*-amidobenzylanilin und Schwefelkohlenstoff darzustellen, zu keinem positiven Resultat; trotzdem wir die beiden Verbindungen unter den verschiedensten Bedingungen auf einander einwirken liessen, war in keinem Falle eine Reaction in dem früher angedeuteten Sinne zu bemerken ¹⁾. Diese Thatsache war so auffallend, dass es uns wünschenswerth erschien, die Darstellung des in Frage stehenden Thiochinazolins direct durch Benzyliren des bekannten Phenylthiotetrahydrochinazolins zu versuchen und damit die Existenzfähigkeit der gesuchten Verbindung festzustellen.

In der That zeigte sich, dass das Phenylthiotetrahydrochinazolin durch etwa einstündiges Erhitzen mit Benzylchlorid in die entsprechende Benzylverbindung übergeführt wird. Aus der Reactionsflüssigkeit fiel eine weisse Krystallmasse aus, die sich als das Chlorhydrat der gesuchten Benzylverbindung erwies. Das Salz konnte aus absolutem Alkohol gut umkrystallisirt werden; es bildet so feine, weisse Nadeln, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Die Substanz erweicht gegen 180°, bräunt sich und ist gegen 240° ganz geschmolzen. Das Salz dissociirt in wässriger Lösung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$.

Procente: HCl 9.96.

Gef. » » 10.44.

Zur Gewinnung der Base wurde das Chlorhydrat mit Alkali übergossen und mit Aether extrahirt; beim Verdunsten des letzteren krystallisirte der neue Körper in farblosen Nadeln aus. Schmp. 93°. Das Product löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform schwer in Ligroin. Die Daten der Analyse stimmen mit den für das gesuchte Benzylphenylthiotetrahydrochinazolin berechneten überein.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$.

Procente: C 76.36, H 5.46.

Gef. » » 76.74, » 5.41.

Von den Salzen krystallisirt besonders schön das

Nitrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HNO}_3$,

prächtige, grosse, wasserhelle Nadeln, die bei 126° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

¹⁾ Bezügl. der experiment. Einzelheiten vergl. H. Röggen, Inaug.-Dissert., Erlangen 1894.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}N_2S \cdot HNO_3$.
 Procente: N 10.69.
 Gef. » » 10.71.

Durch Eintritt der Benzylgruppe an Stelle des Imidwasserstoffs in das Phenylthiotetrahydrochinazolin hat sich der Charakter der Verbindung ganz geändert. Das vorher indifferente Molekül zeigt jetzt basische Eigenschaften, der Schmelzpunkt ist um ca. 150° herabgedrückt. Eine ähnliche Beobachtung wurde übrigens bereits früher von dem Einen von uns ¹⁾ bei der Methylierung des Phenylthiotetrahydrochinazolins gemacht.

Einwirkung von Phosgen auf Benzyl-*o*-amidobenzylanilin.

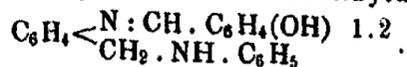
Die Base wurde in reichlichen Mengen Aether gelöst und Phosgen (in 20 procentiger Toluollösung) hinzugefügt, bis ein weiterer Zusatz keinen Niederschlag mehr hervorrief. Nach einiger Zeit wurde das ausgeschiedene salzsaure Benzylamidobenzylanilin abfiltrirt und der Aether abdestillirt. Als Rückstand blieb ein gelbes, zähflüssiges Oel, welches auch in der Kälte nicht fest wurde; aus der Lösung in mässig verdünntem Alkohol krystallisirte jedoch nach längerem Stehen in geringer Menge ein Product in derben, wasserhellen Prismen aus. Nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolz der Körper bei 113° ; er ist leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroin. Die Verbindung ist chlorhaltig, sie erwies sich indifferent gegen Säure wie gegen Alkali.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2(COCl)_2$.
 Procente: N 6.78.
 Gef. » » 6.95.

Nachdem sich aus Vorstehendem also ergeben, dass bei der Einwirkung von Phosgen auf Benzyl-*o*-amidobenzylanilin nicht das erwartete ringförmige Harnstoffderivat, das Benzylphenylketotetrahydrochinazolin gebildet wird, versuchten wir in derselben Weise wie bei der Thioverbindung das letztgenannte Chinazolinderivat durch Erhitzen von Phenylketotetrahydrochinazolin mit Benzylchlorid darzustellen, jedoch mit negativem Erfolg. Eine Benzylirung des fraglichen Ketochinazolins war nicht möglich, dasselbe wurde stets unverändert zurückerhalten.

Im Laufe der Untersuchung wurden noch einige Derivate des Benzyliden-*o*-amidobenzylanilins und zwar aus Salicyl- und *o*-Nitrobenzaldehyd dargestellt, um dieselben durch Reduction in die entsprechenden disubstituirten *o*-Benzylendiamine überzuführen. Wir erhielten jedoch bei der Reduction wenig erquickliche, schmierige Producte, von deren weiterer Verarbeitung wir Abstand nahmen.

¹⁾ Busch, Habilit.-Schrift, Erlangen 1893, S. 88.

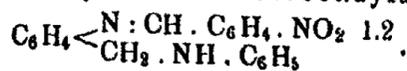
o-Oxybenzyliden-*o*-amidobenzylanilin,

Prächtige, gelbe Nadeln. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 124°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 79.47, H 5.96.

Gef. » » 79.38, » 6.15.

o-Nitrobenzyliden-*o*-amidobenzylanilin,

Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 132—134°. Die Nitroverbindung zeigt dieselbe Löslichkeit wie das Oxyderivat, auch wird sie wie dieses durch verdünnte Mineralsäuren in Base und Aldehyd zerlegt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: N 12.67.

Gef. » » 12.99.

591. Eduard Buchner: Ueber am Kohlenstoff phenylirte Pyrazole.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. November.)

Gemeinschaftlich mit H. Dessauer¹⁾ und M. Fritsch²⁾ habe ich zwei am Kohlenstoff phenylirte Pyrazole, Schmp. 228° und 78° beschrieben. Die Synthese ihrer Dicarbonsäureester aus Diazoessigester und Zimmtester oder α -Bromzimmtester oder Phenylpropiolester giebt keinen Aufschluss über die Stellung der Substituenten, vielmehr konnte später mein Mitarbeiter, Hr. W. Behaghel in München, sogar beobachten, dass mittels Phenylpropiolester beide Isomeren nebeneinander in wechselnden Mengen entstehen³⁾, ohne dass es gelungen wäre,

¹⁾ Diese Berichte 26, 258.

²⁾ Diese Berichte 26, 256.

³⁾ Diese anfangs übersehene Thatsache hat eine unrichtige Schmelzpunktangabe für die Dicarbonsäure veranlasst, welche Phenylpyrazol Schmp. 73° liefert. Sie schmilzt bei 235° unter Zersetzung, wie Knorr und Sjollem, Ann. d. Chem. 279, 253, angeben und wie auch wir anfänglich fanden, (s. M. Fritsch, Dissertation, München 1892, S. 36). Bei späteren Darstellungen stieg der Schmelzpunkt bei öfterem Umkrystallisiren auf 243°; wir hielten diesen für den richtigen, hatten aber offenbar die andere Säure, welche Phenylpyrazol, Schmp. 228°, liefert und die den Zersetzungspunkt 243° besitzt, isolirt.

die Bedingungen dafür zu ermitteln. Die Basen wurden als 5- bzw. 4-Phenylpyrazol bezeichnet; da im Verhalten ihrer Dicarbonsäuren beim Erhitzen mit Resorcin, 20 Minuten auf 150°¹⁾, ein deutlicher Unterschied hervortrat, liess sich in einem Falle benachbarte, im andern getrennte Stellung der beiden Carboxylgruppen vermuthen.

Die gleichen Substanzen sind auf synthetischem Wege mittels Hydrazinhydrat zugänglich. L. Knorr und Sjollema²⁾ haben so die Base vom Schmp. 78° erhalten, welche sie als 3- oder 5-Phenylpyrazol betrachten, auf Grund der Synthese und da die zugehörige Dicarbonsäure deutliche Fluoresceinreaction gab.

Letztere Bemerkung steht nun mit unserem Befund im Widerspruch, der aber leicht zu lösen ist. Knorr hat bei höherer Temperatur gearbeitet, wir bei 150°. Die Phenylpyrazoldicarbonsäure, Schmelzpunkt 235°, giebt in der That mit Resorcin bis zu dessen Siedepunkt (276°) erhitzt, ja schon bei halbstündigem Erhitzen im Oelbad auf 200°, eine Schmelze, die zu stark fluorescirenden ammoniakalischen Lösungen führt, nicht aber bei 150°. Aus guten Gründen wurde die Probe von uns bei niedriger Temperatur angestellt, denn es war damals bereits bekannt, dass bei 250° auch 3.5-Pyrazoldicarbonsäure Fluoresceinreaction liefert³⁾.

Diese Farbstoffbildung kann nur bei Orthodicarbonsäuren erfolgen. Unter dem Einfluss des Resorcins müssen also die Carboxyle, welche an Kohlenstoffstickstoffringe in nicht benachbarter Stellung befestigt und nach alter Erfahrung leicht abzuspalten sind, bei relativ niedriger Temperatur eine Wanderung in die Orthostellung vollziehen. Der Güte der Herren Professoren L. Rügheimer und C. Stöhr verdanke ich die Möglichkeit, diese Vermuthung noch an einigen andern Beispielen prüfen zu können.

In der That liefern Chinolinsäure⁴⁾, α - β - γ -Pyridintricarbonsäure und 1.2.3-Pyrazoltricarbonsäure schon bei 150° stark fluorescirende Schmelzen; Lutidinsäure, Dinicotinsäure, Pyrazin-2.5-dicarbonsäure und 3.5-Pyrazoldicarbonsäure dagegen, eine halbe Stunde auf 150° erhitzt, nicht fluorescirende, bei 250° jedoch ebenfalls äusserst stark fluorescirende Producte.

¹⁾ A. a. O. S. 260 steht irrtümlich infolge eines Schreib- oder Druckfehlers 110°. Seite 261 Zeile 12 von unten lies: 5-Phenylpyrazol statt 3-Phenylpyrazol. ²⁾ loc. cit.

³⁾ Buchner und Papendieck, Ann. d. Chem. 273, 249. Diese Notiz scheint Knorr entgangen zu sein. Bezüglich derselben Säure hat Knorr, loc. cit. S. 218 Anm., übersehen, dass der Widerspruch zwischen Marchetti's und meinen Angaben bereits durch ersteren gelöst war (Diese Berichte 26, R. 603).

⁴⁾ Vgl. Noelting und Collin, diese Berichte 17, 258; Bernthsen und Mettegang, diese Berichte 20, 1208.

Knorr's positives Resultat bei der Resorcinschmelze der Phenylpyrazoldicarbonsäure, Schmp. 235°, ist also ohne Bedeutung für die Stellung der Substituenten. Anders steht es jedoch mit den aus den Synthesen ableitbaren Schlüssen. Aus Hydrazinhydrat und Benzoyl-aceton oder Benzoylacetessigester oder Benzoylbrenztraubensäure oder Benzoylaldehyd ist diese Dicarbonsäure oder das zugehörige Phenylpyrazol, Schmp. 78°, erhalten worden; letzteres kann daher nur 3- oder 5-Phenylpyrazol sein; meine frühere Annahme, der Körper sei 4-Phenylpyrazol, ist als irrig erwiesen.

Wie verhält es sich aber mit dem zweiten Phenylpyrazol, Schmp. 228°, welches ausser durch Diazoessigestersynthese von von Rothenburg auch aus Hydrazinhydrat und Benzoylaldehyd erhalten wurde¹⁾? Knorr möchte die Base als 4-Phenylpyrazol registriert sehen²⁾; dem steht jedoch das positive Ergebniss der Resorcinschmelze bei 150°, angestellt mit der zugehörigen Dicarbonsäure³⁾, und ferner die Synthese mittels Hydrazinhydrat gebieterisch entgegen; auch diese Base kann nur 3- oder 5-Phenylpyrazol sein.

Für beide Isomeren ist also nur die 3- oder die 5-Stellung des Phenylrestes möglich. Die Carboxyle der zugehörigen Dicarbonsäuren werden daher in beiden Fällen benachbart stehen. Der Unterschied im Verhalten beider Säuren gegenüber Resorcin wird vielleicht dadurch zu erklären sein, dass die 5-Phenylpyrazol-3.4-dicarbonsäure zwei freie Carboxyle besitzt, während das eine Carboxyl der 3-Phenylpyrazol-4.5-dicarbonsäure sich mit der benachbarten Imidogruppe in tainartiger Bindung befindet⁴⁾. In der That liefert das neutrale Natronsalz der Säure vom Schmp. 235° schon bei 150° mit Resorcin eine schwach fluorescirende Schmelze.

Eine definitive Entscheidung zwischen 3- und 5-Phenylpyrazol ist vorläufig nicht möglich. Die Ueberführung der Phenylgruppe der Base Schmp. 228° in Carboxyl hat die Pyrazolmonocarbonsäure, Zersetzungspunkt 275°⁵⁾, geliefert; die Base vom Schmp. 78° soll derselben Behandlung unterzogen werden.

¹⁾ Diese Berichte 27, 789. Auf demselben Wege haben, wie oben bemerkt, Knorr und Wenglein auch die Base vom Schmp. 78° erhalten; beide Reihen von Isomeren entstehen also hier ebenso wie mittels Phenylpropionester neben einander. ²⁾ loc. cit. 254.

³⁾ Diese Berichte 26, 260. Knorr hat diese Angabe nicht beachtet.

⁴⁾ Die gleiche Differenz im Verhalten bei der Resorcinschmelze zeigen auch, wie ich in einer demnächst (Ann. d. Chem.) erscheinenden Arbeit nachgewiesen habe, cis-trans-isomere Dicarbonsäuren, z. B. Fumar- und Maleinsäure, trans- und cis-1.2-Trimethyldicarbonsäure. Im vorliegenden Fall ist Stereoisomerie ausgeschlossen.

⁵⁾ Buchner und Fritsch, Ann. d. Chem. 273, 253, haben diese Säure aus der 1.2.3-Tricarbonsäure durch Kohlendioxydabspaltung dargestellt

Knorr hält es für überaus wahrscheinlich, dass keine isomeren 3- und 5-Phenylpyrazole existieren¹⁾. Diese Annahme ist unvereinbar mit den sonstigen theoretischen Anschauungen, da zwischen dem sauren Phenyl und der basischen Imidogruppe Anziehung bestehen muss, und sie steht im Widerspruch zu obigen Ausführungen.

592. Eduard Buchner: Diazoessigester und Pikrinsäure.

[Notiz aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. November.)

Die Identificirung von Diazoverbindungen der Fettreihe hat neuestens infolge der schönen Entdeckung des gasförmigen Diazomethans durch von Pechmann an praktischem Interesse gewonnen. Es sei daher jetzt gestattet, mit ein paar Worten auf eine schon vor längerer Zeit aufgefundene Reaction hinzuweisen, welche wenigstens bei Diazoessigester die Gewinnung eines gut krystallisirenden Derivates in einfachster Weise ermöglicht.

Trägt man Pikrinsäure in Diazoessigäthylester ein, so geht sie unter Stickstoffentwicklung in Lösung. Erst wird mit Wasser gekühlt; nachdem etwa ein halbes Molekül auf ein Molekül Diazoverbindung eingetragen ist, kann das Reactionsproduct am Rückflusskühler erwärmt und gleichzeitig Alkohol zugesetzt werden, da sonst vorzeitiges Auskrystallisiren der neuen Verbindung eintritt. Man setzt nicht ganz ein Molekül Pikrinsäure zu. Das Product erstarrt nach dem Erkalten; die Krystalle, in befriedigender Ausbeute gewonnen, werden abgesaugt und zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt oder aus Alkohol durch Wasser gefällt.

Es resultiren gelbliche Nadelchen, Schmp. 102°, die bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung des Trinitrophenylglycolsäureäthylesters aufweisen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_9$.

Procente: C 38.1, H 2.9, N 13.3

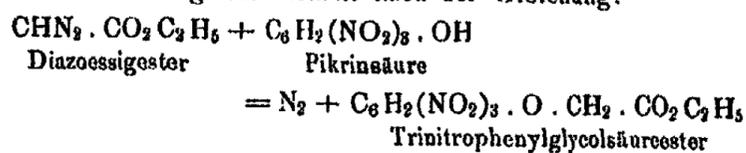
Gef. " " 37.8, " 3.0, " 13.5.

Aus der Verbindung wird durch wässrige Kalilauge bei längerem Stehen schon in der Kälte pikrinsaures Kalium gebildet. Hydrazin-

und vermuthungsweise als 4-Carbonsäure angesprochen, da bei Pyridin- und *n*-Phenylpyrazolcarbonsäuren das vom Stickstoff entfernteste Carboxyl am festesten gebunden ist. Dieser Analogieschluss ist wegen Anwesenheit der Imidogruppe im Pyrazolringe ein unsicherer. Ebensogut lässt sich annehmen, dass das der basischen Imidogruppe benachbarte Carboxyl besonders fest fixirt sei, allenfalls in Folge tañartiger Bindung.

¹⁾ loc. cit. 254.

hydrat liefert unter Wärmeentwicklung blaurothes Trinitrophenylhydrazin,¹⁾ welches bei einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in dunklen Prismen von blauem Metallglanz und dem Zersetzungspunkte 176° erhalten wurde. Die Einwirkung von Pikrinsäure auf Diazoessigester verläuft nach der Gleichung:



d. h. die Pikrinsäure verhält sich gegenüber der Diazoverbindung genau wie die Mineralsäuren²⁾; sie verdrängt aus dem Diazoessigester den Stickstoff, wie sie aus Carbonaten Kohlendioxyd entbindet.

593. F. Röhm ann: Zur Kenntniss der Glucose.

(Eingegangen am 24. November.)

Nach den von M. Bial und mir ausgeführten Versuchen (diese Berichte 25, 3654) besitzt das Serum des Blutes und der Lymphe die Eigenschaft, Stärke und, wie ich hinzufügen will, auch Glycogen in der Weise zu verzuokern, dass beide Kohlenhydrate fast vollkommen in Dextrose übergeführt werden. Diese Wirkung könnte bedingt sein durch die Anwesenheit eines einheitlichen Enzyms, das sich durch die Energie seines Spaltungsvermögens von den bisher genauer bekannten diastatischen Fermenten unterscheidet, oder sie könnte beruhen auf der Anwesenheit zweier Fermente, von denen das eine die Stärke nur bis Dextrin und Maltose bez. Isomaltose spaltet, das andere dagegen Maltose und Dextrin in Traubenzucker umwandelt. Das erstere dieser beiden Fermente entspräche der Diastase, das letztere der bisher nur im Pflanzenreiche nachgewiesenen Glucose.

Für die erste Annahme schien zu sprechen, dass man durch Kochen mit Säuren, also durch eine einfache hydrolytische Spaltung, den Abbau der Stärke und des Glycogens bewirken kann. Es erwies sich aber im Verlauf der weiteren Untersuchung, dass die Anwesenheit zweier Fermente im Blute wahrscheinlicher ist.

M. Bial zeigte bereits (Pflüg. Arch. Bd. 52, 1892, S. 137), dass das Blutserum ähnlich wie die Glucose Dextrin und Maltose in Traubenzucker überführt. Er beobachtete ferner, dass der im Blut durch Alkohol erzeugte Niederschlag bei nachfolgender Extraction

¹⁾ Curtius und Dedichen, Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 271.

²⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 417.

mit Wasser einen Extract liefert, der, wenn der Alkohol längere Zeit über dem Niederschlage gestanden hat, die Stärke nur in Dextrin und Maltose (bez. Isomaltose) verwandelt. Die Glucasewirkung wird also durch Alkohol zerstört, während die Diastase erhalten bleibt.

Wenn man ferner unter denselben Bedingungen die Wirkung des Blutserums mit derjenigen des Speichels, des Pancreas- und Darmsaftes vergleicht, so beobachtet man Unterschiede in der Wirkung, welche ebenfalls auf die Anwesenheit zweier Fermente hinweisen. Nach Versuchen, welche Hr. Karl Hamburger unter meiner Leitung angestellt hat und demnächst ausführlicher veröffentlicht wird, entstehen aus dem Stärkekleister bei der Einwirkung von Speichel neben Isomaltose, Maltose und Dextrin günstigsten Falls nur geringe Mengen von Traubenzucker, unter der Einwirkung von Pancreas- und Darmsaft grössere Mengen von Traubenzucker, aber immer noch bei weitem kleinere als unter der Einwirkung von Blutserum.

Bestimmt man andererseits die Geschwindigkeit, mit welcher die Verflüssigung der Stärke eintritt, und verfolgt man die Geschwindigkeit, mit welcher das Reductionsvermögen zunimmt, so findet man wohl, dass der Pancreassaft auch in dieser Beziehung stärker wirkt als der Speichel, der letztere verflüssigt aber die Stärke viel schneller als das Blutserum. Der Speichel und ähnlich der Pancreassaft bewirken ferner ein schnelles Ansteigen des Reductionsvermögens bis zu einem Maximum, das aber niedriger ist als das vom Blutserum in allerdings erheblich längerer Zeit erreichte.

Die einfachste Erklärung für diese Thatsachen ist die, dass Speichel, Pancreas- und Darmsaft sowie das Blut Diastase und Glucose in absolut und relativ verschiedenen Mengen enthalten; und zwar ist die Menge der Diastase am grössten im Pancreas und am geringsten im Blut; umgekehrt enthält das Blut die grösste Menge von Glucose, der Speichel nur äusserst geringe Mengen, Pancreas- und Darmsaft etwas mehr.

In Folge des Ueberwiegens der Glucose über die Diastase ist es mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, die Zwischenproducte der Saccharification (Isomaltose und Maltose) bei der Einwirkung von Blutserum auf Stärkekleister darzustellen. Auf derselben Ursache beruht es nach meiner Meinung, dass sich in der Leber neben dem Traubenzucker nur sehr geringe Mengen von Isomaltose bez. Maltose nachweisen lassen.

Die Spaltung der Maltose durch die Glucose ist der Spaltung des Rohrzuckers durch das Invertin der Hefe sehr ähnlich; trotzdem sind beide Enzyme nicht identisch.

Das Invertin wirkt nicht auf Maltose ein. In dieser Beziehung kann auch ich die bisherigen Angaben bestätigen. Die von E. Fischer jüngst mitgetheilte Beobachtung, dass Hefeinfuse auch Maltose zer-

legen, beruht darauf, dass dieselben neben dem Invertin noch Glucose enthalten.

Bekanntlich ist das Invertin in den Hefezellen vermuthlich als Zymogen gebunden und befindet sich nicht frei in der die Zellen umgebenden Flüssigkeit. Zu seiner Darstellung müssen die Zellen abgetödtet werden. Bei dem Verfahren von Barth geschieht dies dadurch, dass man die lufttrockene Hefe einige Stunden bei 105—110° erhitzt. Extrahirt man dann mit thymolhaltigem Wasser, so wirkt dieser Extract sowohl auf Rohrzucker wie auf Maltose ein. Wenn man aber weiter, wie dies bei der Darstellung des Invertins geschieht, diesen Extract mit Alkohol füllt, den Niederschlag wieder auflöst, ihn nochmals füllt und ihn wieder löst, so wirkt diese Lösung nur auf Rohrzucker und nicht auf Maltose.

Das Gleiche ist der Fall, wenn man die frischen Hefezellen unter Alkohol stehen lässt und dann mit Wasser extrahirt. Es entspricht diese leichte Zerstörbarkeit der Glucose der Hefe durch Alkohol der oben angeführten Beobachtung M. Bial's über die Zerstörung der Glucosewirkung des Blutes durch Alkohol.

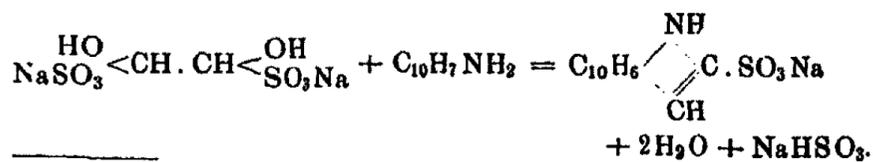
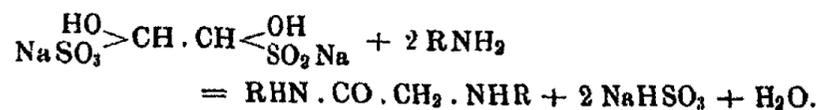
Man kann also Invertin und Diastase frei von Glucose erhalten. Die Darstellung von invertin- und diastasefreier Glucose wird voraussichtlich auch gelingen, wenn man von solchen Hefen ausgeht, welche nur Maltose zu vergähren vermögen.

Physiologisches Institut zu Breslau, 20. November 1894.

594. O. Hinsberg und J. Rosenzweig: Synthese von Indol- und Glycocollderivaten.

(Eingegangen am 21. November.)

In zwei früheren Abhandlungen¹⁾ zeigte der Eine von uns, dass primäre und secundäre Aminbasen beim Erwärmen mit Glyoxal-natriumbisulfit in verdünnt alkoholischer Lösung glatt reagiren. Je nach der angewendeten Aminbase erhält man als Reactionsproduct Derivate des Glycocolls oder Indolsulfosäuren:



¹⁾ Diese Berichte 21, 110; 25, 2545.

Einige weitere Versuche in dieser Richtung sind im Folgenden beschrieben.

o-Toluid der *o*-Toluidoessigsäure.

Die Verbindung bildet sich beim 12stündigen Erwärmen einer verdünnten alkoholischen Lösung von *o*-Toluidin (2 Mol.-Gew.) und Glyoxalnatriumbisulfit (1 Mol.-Gew.) auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; man erhält so weisse glasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 94°. Die Verbindung ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.; mit den Mineralsäuren giebt sie gut krystallisirte Salze.

Analyse: Ber. für $C_7H_7NH.CO.CH_2.NHC_6H_5$
 Procente: C 75.59, H 7.08, N 11.02.
 Gef. » » 75.42, » 7.32, » 11.13.

Dicarbonsäure des Anilids der Anilidoessigsäure.

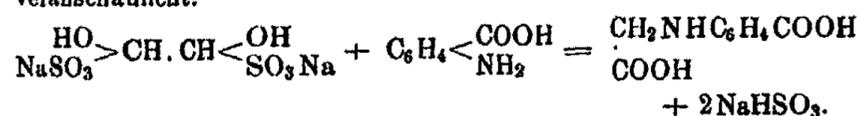
Trägt man Anthranilsäure in eine heisse concentrirte Lösung von Glyoxalnatriumbisulfit ein, so scheidet sich alsbald ein schwerlöslicher flockiger Niederschlag ab, dessen Menge nicht mehr zunimmt, wenn man ca. 1½ Mol.-Gew. der Amidosäure auf 1 Mol.-Gew. Glyoxalbisulfit zur Anwendung gebracht hat. Nach dem Erkalten der Reactionsflüssigkeit wird die meistens etwas gelblich gefärbte Fällung abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgezogen. Hierbei geht ein Theil in Lösung, von welchem weiter unten die Rede sein wird; der unlösliche Antheil besteht aus der Dicarbonsäure des Anilids der Anilidoessigsäure, $HO_2C.C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. Die Verbindung kann aus Alkohol oder Nitrobenzol umkrystallisirt werden; man erhält sie so in farblosen Nadelchen vom Zersetzungspunkt 250°.

Natrium- und Ammoniumsalz der Dicarbonsäure sind leicht löslich in Wasser; mit verdünnten Mineralsäuren tritt keine Salzbildung ein.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_6$.
 Procente: C 61.17, H 4.45, N 8.90.
 Gef. » » 61.03, » 4.62, » 9.04.

o-Carbonsäure der Anilidoessigsäure.

Die Verbindung ist in dem in heissem Wasser löslichen Antheil des Reactionsproductes von Anthranilsäure und Glyoxalnatriumbisulfit enthalten. Krystallisirt aus Wasser in flachen Prismen vom Schmelzpunkt 207°; giebt mit Ammoniak und Silbernitrat ein schwerlösliches Silbersalz. Die Bildung des Körpers wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Ein Körper von der angegebenen Constitution muss auch beim Behandeln von Anthranilsäure mit Monochloressigsäure entstehen; der Versuch — in der üblichen Weise angestellt — hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_4$.

Procente: C 55.38, H 4.60, N 7.17.
Gef. » » 55.30, » 4.82, » 7.08.

Piperid der Piperidoessigsäure.

Die Reaction zwischen Piperidin und Glyoxalnatriumsulfit verläuft am glattesten, wenn man die Base im Ueberschuss (3—4 Mol.-Gew. auf 1 Mol. Glyoxal) mit dem feingepulverten Natriumsalze unter Zusatz von nur wenigen Tropfen Wasser auf 100° erwärmt. Das Reactionsproduct wird zunächst mit Ammoniak übersättigt und dann vom überschüssigen Piperidin durch Destillation im Dampfstrom befreit. Aus dem Rückstand nimmt Aether die Verbindung $C_5H_{10}N.CO.CH_2.NC_5H_{10}$ auf, welche durch Destillation (Siedepunkt ca. 250°) und Krystallisation aus Aether völlig rein erhalten wird. Krystallisiert aus Aether in grossen wasserhellen, abgestumpften Pyramiden vom Schmelzpunkt 51° . Die Krystalle werden beim längeren Liegen an der Luft trübe, vielleicht in Folge von Carbonatbildung. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist gering, diejenige in Alkohol und Aether beträchtlich.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{22}N_2O$.

Procente: C 68.57, H 10.47, Br 13.33.
Gef. » » 68.42, » 10.58, » 13.57.

Analyse des Platindoppelsalzes (Zersetzungspunkt 212°):

Ber. für $C_{24}H_{46}N_4Cl_6Pt$.

Procente: P 23.4.
Gef. » » 23.47.

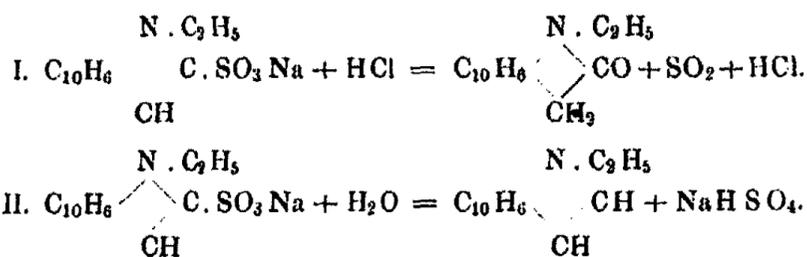
n-Aethyl- β -naphthindolsulfosäure.

Wie schon früher nachgewiesen (diese Berichte 25, 2546), reagiren Aethyl- β -naphthylamin und Glyoxalnatriumsulfit unter Bildung der oben angeführten Verbindung resp. deren Natriumsalz auf einander. Wir haben zur näheren Charakterisirung derselben noch das Silbersalz dargestellt. Dasselbe krystallisiert aus heissem Wasser in braunen Nadelchen, welche sich beim Erwärmen im Schmelzröhrchen bei ca. 120° zersetzen. Der Silbergehalt wurde der Formel $C_{14}H_{12}NSO_3Ag$ entsprechend gefunden.

Analyse: Ber. Procente: A 28.08.
Gef. » » 28.20.

n-Aethyl- β -naphthindol. Beim Kochen einer Lösung von äthylnaphthindolsulfosaurem Natron unter Zusatz von überschüssiger

Salzsäure wird der gesammte Schwefel der Verbindung theilweise als Schwefelsäure, theilweise als Schwefeldioxyd abgeschieden:



Von den nach diesen Gleichungen entstehenden Reactionsproducten wurden Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Aethylnaphtindol sicher nachgewiesen; das Aethylnaphtoxindol entzog sich einer näheren Untersuchung, da es nur als dickes Oel erhalten wurde.

Nach einem ca. viertelstündigen Kochen des *n*-äthylaphtindol-sulfosauren Natriums mit Salzsäure wurde in die Reactionsflüssigkeit so lange Wasserdampf eingeleitet, als noch *n*-Aethyl- β -naphtindol mit den Dämpfen in die Vorlage überging. Im Destillationsrückstand verblieb ein dickflüssiges Oel, welches wahrscheinlich aus Aethylnaphtoxindol bestand, dessen Reinigung uns jedoch, wie eben erwähnt, nicht gelang. Das mit Wasserdampf übertriebene Aethylnaphtindol wird mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 73°; sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; mit concentrirter Schwefelsäure tritt Grünfärbung ein. Die Verbindung färbt einen mit concentrirter Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv violett. Mit Diazobenzolchlorid (in verdünnter alkoholischer Lösung) entsteht ein intensiv rother Farbstoff, wahrscheinlich ein Azokörper.

Analyse: Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$.

Procente: C 86.15, H 6.66, N 7.17.

Gef. » » 86.22, » 6.64, » 7.25.

n-Methylindolsulfosaures Natrium.

Diese Verbindung bildet sich neben dem weiter unten angeführten Methylphenylglycocoll, wenn man äquivalente Mengen von Monomethylanilin und Glyoxalnatriumbisulfid in verdünnter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach vollendeter Reaction, welche ca. 20 Stunden in Anspruch nimmt, scheidet die Reactionsflüssigkeit beim Erkalten den grössten Theil des methylindolsulfosauren Natron in blättrigen Krystallen ab; der Rest wird durch Eindampfen gewonnen; die letzten Mutterlaugen enthalten das leicht lösliche Methylphenylglycin. *n*-Methylindolsulfosaures

N . CH₃

Natron, C₆H₄ . C . SO₂Na, krystallisirt aus Wasser, von welchem
CH

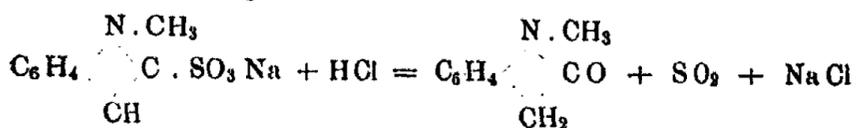
es in der Wärme leicht aufgenommen wird, in weissen Blättchen, welche anscheinend Krystallwasser enthalten. Das Salz ist sehr beständig und lässt sich beispielsweise ohne Zersetzung auf 300° erwärmen, auch von verdünnten Alkalien wird es nicht verändert. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für C₉H₇NSO₂Na.

Procente: C 46.35, H 3.43, N 6.00, S 13.73, Na 9.87.

Gef. » » 46.54, » 3.77, » 5.57, » 13.67, » 9.80.

n-Methyloxindol. Beweisend für die Constitution des Natronsalzes ist seine leichte Ueberführbarkeit in *n*-Methyloxindol, welche nach der Gleichung:



erfolgt. Die Reaction ist nach 10 Minuten langem Kochen einer wässrigen Lösung des methylindolsulfosauren Natrons, zu welcher man überschüssige Salzsäure gefügt hat, bereits vollendet. Das Reactionproduct wird mit Aether ausgeschüttelt und aus Ligroïn oder Wasser umkrystallisirt. Die reine Verbindung krystallisirt aus Ligroïn in Nadeln vom Schmelzpunkt 89°; sie ist mässig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen haben starken Orangengeruch. Bromwasser führt das Oxindol in eine bei ca. 190° schmelzende Verbindung über. Bemerkenswerth ist die Beständigkeit gegen mässig concentrirtes Alkali, welches auch in der Wärme keine oder nur eine sehr geringe Verseifung der Gruppe $\text{N} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{array}$

herbeiführt; es scheint eine allgemeine Regel zu sein, dass am Stickstoff alkylirte Acetanilide weit schwieriger verseifbar sind wie Acetanilid selbst.

Analyse: Ber. für C₉H₈NO.

Procente: C 73.46, H 6.12, N 9.52.

Gef. » » 73.28, » 6.14, » 9.71.

Verhalten des *n*-methylindolsulfosauren Natrons gegen Brom und Alkali. Behandelt man das Natronsalz der Methylindolsulfosäure nach der von E. Fischer angegebenen Methode ¹⁾ zuerst mit einer Auflösung von Brom in Alkalicarbonat, dann mit alkoholischer Natroudlauge, so erhält man ein Gemenge zweier Isatine. Wahrscheinlich liegt das Methylpseudoisatin von E. Fischer und ein

¹⁾ Diese Berichte 17, 564.

Bromsubstitutionsproduct desselben vor; worüber eine nähere Untersuchung noch Aufschluss geben soll.

Methylphenylglycocoll. Wie weiter oben erwähnt, enthalten die Mutterlaugen der von der Reaction zwischen Methylanilin und Glyoxalnatriumbisulfit herkommenden Flüssigkeit obige Verbindung. Dieselbe lässt sich durch Ausäthern der mit Kochsalz übersättigten Flüssigkeit leicht isoliren. Das im ätherischen Auszug enthaltene dickflüssige Oel wird zur Identificirung in das Chlorhydrat verwandelt. Letzteres zeigt alle von Silberstein¹⁾ für das salzsaure Methylphenylglycin angegebenen Eigenschaften. So tritt z. B. beim längeren Kochen mit Salzsäure Zerlegung in Dimethylanilinchlorhydrat und Kohlensäure ein. Der Zersetzungspunkt des salzsauren Methylphenylglycocolls wurde bei ungefähr 196° gefunden.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}NO_2Cl$.

Procente: N 6.96, Cl 17.60.

Gef. » » 6.90, » 16.67.

Zu erwähnen ist noch, dass Monoäthylanilin analog dem Methylhomologen reagirt.

Wir geben zum Schluss eine Zusammenstellung der Reaktionsverhältnisse der bisher untersuchten Basen:

Glycocollderivate	Indolderivate
geben:	geben:
Benzylamin	α -Naphthylamin
Piperidin	β -Naphthylamin
Anilin	Aethylnaphthylamin
<i>o</i> - und <i>p</i> -Toluidin	Methylanilin (z. Theil)
<i>o</i> -Amidobenzoësäure	Aethylanilin
Methylanilin (z. Theil)	

Besonders auffallend ist, wie die kleine Tabelle zeigt, das verschiedene Verhalten von Anilin und von Methylanilin. Erstere Base giebt mit Glyoxalnatriumbisulfit anscheinend unter keinen Umständen ein Indolderivat, während die secundäre Base reichliche Mengen davon entstehen lässt.

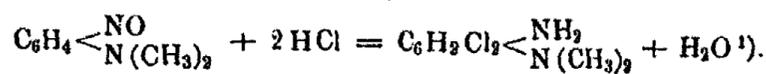
Genf, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2661.

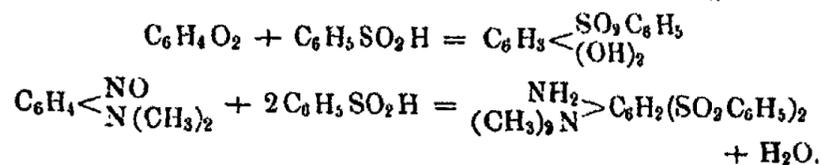
595. O. Hinsberg: Ueber einige Diphenylsulfonderivate.

(Eingegangen am 28. November.)

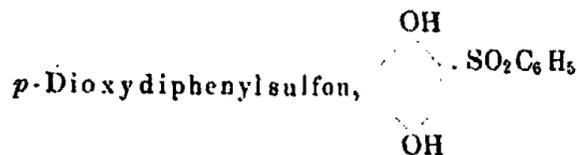
Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, dass Salzsäure auf Chinone, sowie auf Nitrosoderivate der aromatischen Reihe gleichzeitig reducirend und chlorirend einwirkt, z. B.



Ich habe gefunden, dass sich Benzolsulfinsäure gegenüber den eben genannten Verbindungen ganz analog der Salzsäure verhält, d. h. es tritt Reduction der betr. Verbindung ein, während gleichzeitig die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ in den aromatischen Kern eingreift, z. B.



Nach den bisherigen Erfahrungen ist die Reaction eine allgemeine und lässt sich auf alle Benzolchinone, deren Wasserstoff nicht ganz substituirt ist, sowie auf die *p*-Nitrosoderivate der aromatischen Aminbasen anwenden²⁾; auch die Nitrosophenole scheinen analog zu reagiren. Im Folgenden gebe ich zwei Beispiele für die Sulfonbildung mittels Benzolsulfinsäure.



Trägt man fein gepulvertes Chinon (1 Mol.) in eine wässrige Lösung von Benzolsulfinsäure (1 Mol. Gew.) ein, so verwandeln sich die gelben Chinonpartikelchen sofort in weisse Flocken von Dioxydiphenylsulfon. Das Reactionsproduct wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol oder aus Wasser krystallisirt. Die so entstehenden farblosen Prismen sind mässig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether; von conc. Salzsäure werden sie auch bei 140° nicht verändert; Alkalien und Sodalösung nehmen das Oxy-sulfon mit gelber Farbe unter Salzbildung auf.

Als Derivat des Hydrochinons dokumentirt sich die Verbindung durch ihr Vermögen alkalische Silbernitratlösung beim Erwärmen zu reduciren. Oxydirt man in wässriger Lösung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so entsteht ein brauner krystallinischer Nieder-

¹⁾ Möhlau, diese Berichte 19, 2010.

²⁾ Bis jetzt wurden Nitrosodiäthyl- und Nitrosodimethylanilin geprüft.

schlag, welcher wahrscheinlich aus dem Chinon, $C_6H_3O_2 \cdot SO_2C_6H_5$, besteht. Schmp. 196° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}SO_4$.

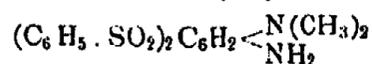
Procente: C 57.6 H 4.0, S 12.8
Gef. » » 56.9, 57.52, » 4.6, 4.12, » 12.89.

Dibenzoylverbindung. Schüttelt man die gelbe alkalische Lösung des Sulfons nach der Methode von Baumann-Schotten mit überschüssigem Benzoylchlorid, so scheidet sich alsbald ein voluminöser Niederschlag ab, während die Flüssigkeit entfärbt wird. Wie die Analyse zeigt, liegt die Dibenzoylverbindung des Dioxydiphenylsulfons vor. Dieselbe lässt sich aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisieren und wird so in farblosen Nadeln vom Schmp. 186° erhalten.

Berechne für $C_6H_5SO_2 \cdot C_6H_5(OCC_6H_5)_2$

Procente: C 68.12, H 3.93.
Gef. » » 68.46, » 4.20.

Dibenzoldisulfon-dimethyl-*p*-Phenylendiamin



Die Reaction zwischen Nitrosodimethylanilin und Benzolsulfinsäure vollzieht sich am glattesten, wenn man beide Verbindungen (2 Mol. Sulfinsäure auf 1 Mol. Nitrosoverbindung) in wässriger Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure zusammenbringt. Die Reaction wird zunächst durch Abkühlen gemässigt, später durch Erwärmen zu Ende geführt. Das durch Alkali in Freiheit gesetzte Reactionsproduct wird mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. So dargestellt bildet es intensiv gelb gefärbte haarförmige Krystalle vom Schmp. 223° (uncorr.). Das Sulfon giebt mit concentrirten Mineralsäuren farblose Salze, welche durch Wasser zerlegt werden; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, mässig löslich in Eisessig. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (am besten unter Zusatz von etwas Chlorzink) entsteht eine Acetylverbindung, deren Schmp. bei ungefähr 252° liegt.

Salpetrige Säure wirkt beim Erwärmen in saurer Lösung unter Gasentwicklung ein. Das Disulfon ist, wie die vorher beschriebene Verbindung beständig gegen heisse Salzsäure bei $130-140^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_2S_2O_4$.

Procente: C 57.69, H 4.81, N 6.73, S 15.38.
Gef. » » 58.02, » 5.3, » 6.9, » 15.20.

Die angeführten Eigenschaften scheinen mir die oben aufgestellte Constitution der Verbindung genügend wahrscheinlich zu machen, zumal da die Analogie mit dem durch Salzsäure aus Nitrosodimethylanilin entstehenden Dichloramidodimethylanilin vorliegt. Da letzteres

nach Möhlau ¹⁾ eine Paradichlorverbindung ist, wird man den Phenylsulfongruppen ebenfalls die Parastellung anzuweisen haben.

Es sei noch hervorgehoben, dass bei der angeführten Reaction wohl zum ersten Male eine directe Sulfonbildung bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet wurde.

Die Sulfongruppe verhält sich bei den soeben beschriebenen Verbindungen wie die Carbonylgruppe in den Oxybenzophenonen, sie bewirkt Farbstoffbildung, sie ist chromophor.

Genf, Universitätslaboratorium.

596. R. Nietzki und Heinrich Bothof: Zur Kenntniss des Thioanilins.

(Eingegangen am 26. November.)

Die Unklarheit, welche bisher über die Constitution des von Merz und Weith entdeckten Thioanilins herrschte, veranlasste uns zu Versuchen, welche die Darstellung der drei isomeren symmetrischen Thioaniline auf synthetischem Wege und einer Constitutionsbestimmung des schon bekannten zum Zweck hatten.

Eine unlängst von K. A. Hofmann ²⁾ erschienene Abhandlung über denselben Gegenstand veranlasst uns zu einer theilweisen Publication unserer Arbeit, umso mehr als die durch Hrn. Hofmann erhaltenen Resultate von den unserigen abweichen.

Hr. Hofmann zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass in dem bei 105° schmelzenden Thioanilin von Merz und Weith Orthostellung zwischen Schwefel und Amidogruppen vorläge. Er stellt ein zweites, bei 85.5° schmelzendes Thioanilin dar, welches er für das Paraderivat hielt.

Wir haben nun durch Erhitzen von Paranitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium ein Dinitrophenylsulfid dargestellt, welches bei der Reduction das Merz und Weith'sche Thioanilin liefert. Dadurch wird die Parastellung dieser Base mit voller Sicherheit bewiesen.

Paradinitrophenylsulfid.

2 Moleküle Paranitrochlorbenzol wurden in Alkohol gelöst und der heissen Lösung allmählich eine concentrirte wässrige Lösung von 1 Molekül reinem Schwefelnatrium zugesetzt.

Nach Vorübergehen der eintretenden Reaction wurde 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2010.

²⁾ Diese Berichte 27, 2807.

Beim Erkalten scheiden sich in Alkohol schwer lösliche Krystalle aus. Durch Abwaschen mit Alkohol und wiederholte Krystallisation aus Eisessig wird der neue Körper rein erhalten. Er bildet gelbe, bei 154° schmelzende Blättchen, welche von concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe gelöst werden.

Die Analyse bestätigte die Annahme, dass hier Dinitrophenylsulfid vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8N_2SO_4$.

Proc.: C 52.17, H 2.90, N 10.14, S 11.59.

Gef. » » 51.71, 51.96, » 3.77, 3.73, » 10.85, » 11.54.

Durch die Bildung wird der Körper als Diparaderivat charakterisirt.

Diamidophenylsulfid.

Die Reduction des Dinitrosulfids bereitet, namentlich wegen seiner Schwerlöslichkeit, einige Schwierigkeiten. Sie gelingt am besten in Eisessiglösung mittels Zinkstaub.

In die warme Eisessiglösung wurde in kleinen Mengen langsam Zinkstaub eingetragen und die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Gegen Ende der Operation fügt man Salzsäure bis zur völligen Lösung des Zinks hinzu, übersättigt mit Alkali unter Vermeidung eines erheblichen Ueberschusses und schüttelt mit Aether aus.

Da sich das so erhaltene rohe Diamidoprodukt schwierig reinigen lässt, wurde es durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zunächst in ein Acetylderivat verwandelt.

Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhielten wir diesen Körper in farblosen seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 211°. Merz und Weith geben für ihr Diacetyl-Thioanilin 214° an. Verseift man das erhaltene Acetylproduct mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine aus Wasser in farblosen seidenglänzenden Nadeln kryallisirende Base, deren Schmelzpunkt wir zu 108° finden, während Merz und Weith für das Thioanilin 105° angeben.

Diese kleinen Schmelzpunktdifferenzen veranlassten uns, eine sorgfältige Vergleichung beider Körper vorzunehmen, welche die völlige Identität beider ergeben hat.

Wurde nach Merz und Weith's Methode dargestelltes Thioanilin durch Verwandeln in das Acetylderivat und Verseifen desselben gereinigt, so zeigte es ebenfalls den Schmp. von 108°, während das Diacetylderivat stets bei 210—211° schmolz.

Ausserdem geben beide Körper mit Naphtol Azofarbstoffe von ganz gleicher Nüance¹⁾.

¹⁾ Zu derartigen vergleichenden Versuchen eignet sich am besten die gegenwärtig in der Praxis übliche Methode zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser. Man imprägnirt einen Kattunstreifen mit einer etwa zwei-

Hr. Hofmann hat übrigens kein einziges einwurfsfreies Argument für die Orthostellung des Thioanilins beigebracht. Die Thatsache, dass er bei Oxydation des von ihm dargestellten isomeren Thioanilins vom Schmp. 85.5° Sulfanilsäure erhielt, würde ebenso gut auf ein unsymmetrisches Orthoparaderivat hindeuten.

Uebrigens würde ein Fall, dass der Schmelzpunkt der Paraverbindung soweit unter dem der Orthoverbindung liegt, eine seltene Ausnahme von allen sonst üblichen Regeln bilden.

Basel, Universitätslaboratorium.

597. R. Nietzki: Ueber die Chlorkalkreaction des Anilins.
(Eingegangen am 26. November.)

Im 14. Heft dieser Berichte theilen die HH. Hantzsch und Freese die überraschende Beobachtung mit, dass Anilin im völlig reinen Zustande die bekannte violette Chlorkalkreaction nicht giebt, und sprechen die Ansicht aus, dass deren Zustandekommen nur durch schwefelhaltige Verunreinigungen des Anilins (Amidothiophen) bedingt wird.

Die letztere Annahme wird in einer späteren Abhandlung¹⁾ zurückgezogen. Nach dieser erhält man auch mit schwefelfreiem Anilin die Chlorkalkreaction, es ist aber aus letzterer Publication keineswegs ersichtlich, ob die genannten HHrn. ihre frühere Angabe mit Bezug auf diese Reaction ganz oder nur in dem einen Punkte zurücknehmen.

Die Frage aber, ob das Anilin für sich die Reaction giebt oder nicht, ist von so allgemeinem Interesse, dass eine möglichst schnelle Beantwortung derselben erwünscht wäre. Anilin, bzw. Benzol, ist wohl zu unzähligen Malen allein durch die Chlorkalkreaction identificirt worden, und da auch ich mich derselben in vielen Fällen bediente, welche eine derartige Verunreinigung völlig ausschlossen, so habe ich gleich nach dem Erscheinen der ersten Abhandlung die Richtigkeit obiger Angabe einer Prüfung unterzogen.

Anilin aus Harnbenzoesäure sowie aus Indigo geben die Chlorkalkreaction, was auch in der letzten Abhandlung von Hantzsch und Freese zugegeben wird.

procentigen alkalischen Lösung von β -Naphtol, lässt ihn an der Luft trocknen und bringt ihn dann in die diazotirte Lösung der betreffenden Base, nachdem die in letzterer enthaltene Mineralsäure durch Natriumacetat abgestumpft wurde.

R. N.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2966.

Ich habe nun Anilin in Diazobenzol verwandelt und dieses mit β -Naphtholdisulfosäure (G-Salz) gekuppelt. Der so gebildete Azofarbstoff wurde als Natronsalz wiederholt umkrystallisirt und dann durch Reduction gespalten. Das so gewonnene Anilin giebt die Chlorkalkreaction in voller Schärfe.

Die Ansicht, dass letztere trotzdem einer Verunreinigung zuzuschreiben ist, wird aber durch die Thatsache hinfällig, dass alle diese Aniline in gleich concentrirten Lösungen die Reaction in ungefähr gleicher Intensität geben wie gewöhnliches Anilin des Handels.

Der Grund, warum die HH. Hantzsch und Freese die Reaction nicht erhielten, ist mir erst später bei nochmaligem Durchlesen der ersten Abhandlung klar geworden. Dort steht auf S. 2533 unten:

»1 bis 2 g dieses Anilins gaben in wässriger Lösung mit einigen Tropfen Chlorkalklösung erst nach längerer Zeit eine schwache Färbung.«

Ich habe bei wörtlicher Befolgung dieser Angabe, selbst mit dem gewöhnlichen Anilin des Handels, keine Violetfärbung erhalten, diese trat aber stets mit grosser Intensität ein, sobald Chlorkalk bis zum Ueberschuss zugesetzt wurde. Es ist überhaupt stets besser, zu viel als zu wenig Chlorkalk anzuwenden, wenn auch ein grosser Ueberschuss des letzteren einen raschen Umschlag der Violetfärbung ins Braune bewirkt.

Hat man Anilinsalze in Lösung, so muss die Säure derselben vorher durch Alkalilauge abgestumpft werden. Ein Ueberschuss der Letzteren wirkt nicht störend, wohl aber scheint Natriumcarbonat die Schärfe der Reaction zu beeinträchtigen.

Basel, Universitätslaboratorium.

598. A. Hantzsch: Ueber die Salze der Stickoxydschwefligen Säure.

(Eingeg. am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim)

Fast gleichzeitig mit der Entwicklung über die Stereochemie der Diazoverbindungen und meiner Ansichten über die Constitution der Diazobenzolsäure habe ich eine erneute Untersuchung der schon von Davy entdeckten, und seitdem von Pelouze und Divers, neuerdings von Raschig bearbeiteten »stickoxydschwefligen Säure« begonnen. Diese rein anorganische Verbindung scheint zu den erst erwähnten Substanzen so wenig in Beziehung zu stehen, dass ich die Gesichtspunkte, welche mich zu dieser Arbeit leiteten, wenigstens vorher kurz andeuten möchte.

Die Frage nach der Constitution der stickoxydschwefligen Säure steht erstens in, allerdings indirectem, Zusammenhang mit meinen Anschauungen über die Natur der Diazobenzolsäure. Beide sind Repräsentanten zweier verwandter Körperklassen, welche von Traube in seiner inzwischen erschienenen interessanten Arbeit¹⁾ als »Nitramine« und »Isonitramine« unterschieden worden sind. Mit Rücksicht auf diese Veröffentlichung beschränke ich mich auch an dieser Stelle auf den Hinweis, dass mich meine Anschauungen über die Natur der von Bamberger für Nitrosamine gehaltenen Isodiazohydrate unwillkürlich und gleichzeitig zu Betrachtungen darüber geführt haben, ob eine ähnliche Parallele, wie zwischen Diazo- und Isodiazokörpern (Körpern von der Formel $R \cdot N_2OH$), auch zwischen Nitraminen und Isonitraminen, bezw. Körpern von der Formel $R \cdot N_2O_2H$ vorhanden sein möchte.

Allein im Vordergrund meines speciellen Interesses für die Salze der stickoxydschwefligen Säure stand eine zweite, genauer definirbare Frage. Unter den Gründen, welche schon an sich gegen die Natur der Isodiazohydrate als Nitrosamine sprechen, habe ich hervorgehoben, dass eine Structurisomerie, wie sie durch die Formeln von Diazo- und Isodiazobenzolkalium (Phenylnitrosaminkalium):



zum Ausdruck gebracht wird, bisher ohne jede Analogie dastehen würde.

Ich habe darauf hingewiesen, dass bisher kein einziger sicherer Beweis für die Existenz solcher »structurisoimerer Salze« erbracht ist, deren Isomerie durch die verschiedene Bindungsweise des ionisirbaren Metalls (wie in obigem Beispiel durch die Bindung von Kalium im ersten Falle an Sauerstoff, im zweiten Falle an Stickstoff) bedingt wäre. Dieser Einwand, welcher nach Bamberger in Folge eines mir unbegreiflichen Missverständnisses »ohne jede Bedeutung« sein soll, scheint mir allerdings die Bedeutung einer der wichtigsten Fragen allgemeiner Art zu besitzen. Es muss mindestens erst festgestellt werden, ob die Structurisomerie, deren Vorhandensein für die Chemie des Kohlenstoffs das wichtigste Characteristicum ist und die grösste Bedeutung besitzt, in gleicher Weise überhaupt bei anderen Elementen vorhanden ist, oder nicht.

Unsere bisherigen Kenntnisse sind keineswegs derartig, dass man diese Frage ohne weiteres bejahen könnte; sie scheinen mir von vornherein sogar eher für das Gegentheil zu sprechen. Wenigstens haben sich die bisher bekannten Isomerien anorganischer Verbindungen oder auch Isomerien solcher organischer Verbindungen, die den anorganischen Theil ihrer Molekel betreffen, bei eingehenderem Studium

¹⁾ Diese Berichte 27, 1509.

entweder als Stereoisomere erwiesen, oder sie haben sich wenigstens nicht durch Structurisomerie befriedigend erklären lassen.

Es finden sich nun in der Literatur Angaben über das Vorhandensein zweier isomerer Kaliumsalze der stickoxydschwefligen Säure $K_2SN_2O_5$; dieselben waren es danach in erster Linie, welche, schon fast gleichzeitig mit der Entdeckung der beiden stereoisomeren Salze der Benzoldiazosulfonsäure, den Anstoss zu dieser Untersuchung gegeben haben.

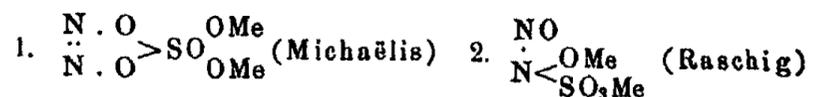
Es handelte sich also um zwei Fragen: erstens um die Constitution der stickoxydschwefligen Säure im Allgemeinen und sodann um die Existenz und die Natur dieser isomeren Salze im speciellen.

1. Constitution der stickoxydschwefligen Säure.

Die Säure ist nach Traube der zuerst bekannt gewordene Vertreter der von ihm »Isonitramine« genannten Körper; ihr Kaliumsalz entsteht durch Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumsulfid bei Anwesenheit überschüssigen Alkalis:

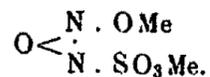


Analog sind ihr die »Dinitroalkylsäuren« Frankland's u. a., vor allem aber die von Traube entdeckten merkwürdigen Producte der Einwirkung von Stickoxyd auf Natracetessigäther u. a. m. Für die Salze der stickoxydschwefligen Säure sind bisher zwei Structurformeln aufgestellt worden:



von welchen die letztere dem Verhalten der Verbindungen allerdings besser entspricht. Indess ist auch die letztere nach meiner Ansicht durch die folgende Formel zu ersetzen, wonach die stickoxydschweflige Säure vielmehr bezeichnet werden sollte als

Stickoxydul-Oxyulfonsäure oder Azoxy-Oxyulfonsäure:



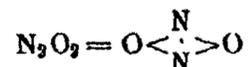
Diese Formel unterscheidet sich übrigens von derjenigen Raschig's nicht so sehr, als von derjenigen von Michaëlis. Nach Raschig und mir ist die Säure eine Sulfonsäure; nach meiner Ansicht besitzt sie ausserdem möglichst symmetrische Structur.

Mit dieser Auffassung dürfte sich zunächst die empirische Bildungsgleichung ihrer Salze am ungezwungendsten interpretiren lassen, wenn man sich über die Reaction des Stickoxyds hier, wie in den analogen Fällen, folgende Vorstellung bildet.

Dasselbe tritt überall, wo es sich in alkalischer Lösung oder auch ohnedem in glatter Weise zu einer Verbindung scheinbar hinzu

addirt, mit zwei Molekülen zu dem Additionsproduct zusammen; man wird also das in freiem Zustande nicht beständige Molekül N_2O_3 doch unter diesen Umständen vorübergehend annehmen dürfen.

Dasselbe würde nun, gemäss dem gleichmässigsten Affinitätsaustausch, der symmetrischsten Structurformel:



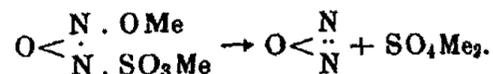
entsprechen; wozu beiläufig bemerkt werde, dass die Nichtexistenz dieses Doppelmoleküls nach meiner Meinung dadurch erklärt werden könnte, dass dieser structurechemisch mögliche bzw. erstrebte Zustand aus stereochemischen Gründen (wohl wegen der eigenthümlichen Configuration des Stickstoffatoms und vielleicht auch des Sauerstoffatoms) nicht dauernd hergestellt werden kann¹⁾.

Die Bildung des stickoxydschwefligsauren Kaliums lässt sich alsdann folgendermaassen sehr einfach structurechemisch veranschaulichen:

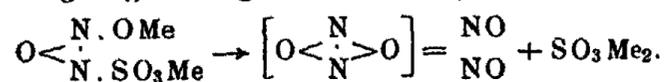


Mit dieser, vorläufig nur structurechemisch betrachteten Formel lassen sich weiterhin auch alle Eigenschaften und Umsetzungen der stickoxydschwefligsauren Salze viel ungezwungener darstellen, als mit irgend einer anderen.

Abgesehen von der Indifferenz gegen Kaliumpermanganat²⁾ gilt dies namentlich für den Zerfall der stickoxydschwefligsauren Salze unter dem Einflusse von Säuren bzw. beim Erhitzen in Stickoxydul und Sulfat:



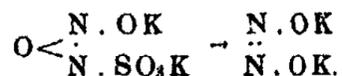
Ebenso gilt dies von einer zweiten, bisweilen untergeordnet, bisweilen vorherrschend verlaufenden Zersetzung dieser Salze, welche ihrer Bildung umgekehrt gleich, zu Stickoxyd und Sulfit führt:



¹⁾ Man vergleiche hiermit den interessanten Nachweis G. Lunge's, dass N_2O_3 nur bei -21° besteht, sich bei höherer Temperatur in NO und NO_2 dissociirt, und in Dampfform völlig gespalten ist, trotzdem aber in Bezug auf eine dritte Substanz wie N_2O_3 reagirt. (Zeitschr. anorgan. Chem. 7, 209).

²⁾ Pelouze, welcher dies zuerst beobachtet hat, schreibt jedenfalls aus Versehen »Sulfate rouge de manganese« (Ann. Chim. Phys. LX, 155); auch in Damers Handbuch der anorgan. Chemie, 77, ist dieser Irrthum als »Mangansulfat« übergegangen.

Endlich wird danach auch die von Divers ausgeführte Reduktion des stickoxydschwefligsauren Kaliums zu Kaliumbyponitrit sehr anschaulich dargestellt:



2. Die Angaben über zwei isomere Kaliumsalze der stickoxydschwefligen Säure sind folgende:

Das von Pelouze analysirte und genau beschriebene Salz soll sich durch verhältnismässig grosse Beständigkeit auszeichnen, z. B. aus heissem Wasser fast unverändert krystallisiren, vor allem aber durch das Verhalten des durch Chlorbaryum ausfallenden unlöslichen Barytsalzes charakterisirt sein.

Raschig schreibt¹⁾ weiterhin über diese Reaction, die Angaben von Pelouze bestätigend: »fügt man alsdann sofort Salzsäure hinzu, so wird dieser Niederschlag gelöst; es entsteht für einige Augenblicke eine vollkommen klare Flüssigkeit, welche ohne Zweifel die freie stickoxydschweflige Säure enthält; aber nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung wieder unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt; es ist alsdann ein Zerfall der Säure in Stickoxydul und Schwefelsäure eingetreten«. Dem ist in einer Anmerkung beigefügt: »Es muss jedoch erwähnt werden, dass einmal ein stickoxydschwefligsaures Kali erhalten wurde, welches genau das entgegengesetzte Verhalten zeigte. Es schied sich schon beim Stehen in der Winterkälte eine krystallinische Masse ab, welche genau die Zusammensetzung des stickoxydschwefligsauren Kalis zeigte, deren wässrige Lösung sich auf Zusatz von Chlorbaryum nur ganz unbedeutend trübte, aber momentan einen dicken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt lieferte, als noch Salzsäure hinzugefügt wurde. Es scheint hier ein Isomeres der oben beschriebenen Substanz vorzuliegen«.

Bei Wiederaufnahme dieser Versuche hat sich nun etwas ganz Eigenthümliches ergeben:

Trotz aller Bemühungen und Abänderungen der Versuchsbedingungen konnten nie die beiden isomeren Salze, sondern immer nur ein einziges erhalten werden. Merkwürdiger Weise war dies ferner nicht das von Pelouze beschriebene Salz, sondern das von Raschig aufgefundene »Isomere«.

Ich würde danach sogar versucht sein, das Salz von Pelouze für ein mit Kaliumsulfid verunreinigtes Raschig'sches Salz zu halten, wenn dem nicht die bestimmten Angaben Raschig's entgegenständen, welcher mir auf briefliche Anfrage hin auch seine nicht veröffentlichten Notizen freundlichst zur Verfügung gestellt hat, und danach an der Verschiedenheit beider Salze nicht zweifelt. Es muss indess wenigstens

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 230.

so viel gesagt werden, dass die Bedingungen, unter denen das Raschig'sche Salz erhalten wird, nach meinen Versuchen genau präcisirt werden können, während dies für das Salz von Pelouze zur Zeit nicht möglich ist, und auch einige Angaben dieses letzteren Forschers mindestens erheblich modificirt werden müssten.

Sollte sich übrigens die Existenz der beiden Formen des stickoxydschwefligsauren Kaliums doch noch bestätigen, so läge es mindestens ebenso nahe, sie als Stereoisomere aufzufassen, als die Annahme ihrer Strukturverschiedenheit.

Gegenwärtig sollen diese Entwicklungen, da sie nur theoretischen Werth hätten, unterbleiben.

Experimenteller Theil.

Die Darstellung des stickoxydschwefligsauren Kaliums — Einwirkung von Stickoxyd auf eine alkalische Lösung von Kaliumsulfid — lässt sich durch einige Verbesserungen der Pelouze'schen Angaben so leiten, dass man das Salz, d. i. das von Raschig einmal erhaltene, dem Pelouze'schen isomere Salz, stets sicher, rasch und in guter Ausbeute erhält: von einer abgewogenen Menge Aetzkali wird ein Viertel in einem geräumigen Rundkolben in wenig Wasser gelöst und durch Uebersättigen mit Schwefeldioxyd in Kaliumbisulfid verwandelt. Alsdann wird die übrige Menge Kali hinzugegeben, mit Wasser eben in Lösung gebracht und alsdann noch etwa das gleiche Volum Wasser zugesetzt. Hierauf verdrängt man die Luft aus dem Kolben durch einen kräftigen Strom des in einem Gasometer angesammelten Stickoxyds, schliesst die Luft durch Aufsetzen eines im Zuleitungsrohr steckenden Gummiprofens ab und presst auf diese Weise das Stickoxyd unter dem Drucke des Gasometers in die durch das Gasometerwasser gekühlte alkalische Sulfidlösung. Auf diese Weise sättigt man nach kurzer Zeit, auch ohne Beaufsichtigung des Vorganges, rascher bei wiederholtem Schütteln, die Flüssigkeit mit Stickoxyd und erhält in derselben direct durch die aussalzende Wirkung des im Ueberschuss angewandten Aetzkalis, schöne, glänzende Krystalle von stickoxydschwefligsaurem Kali, die gross genug sind, um von der Mutterlauge abgegossen und ohne erheblichen Verlust auf der Thonplatte mit Eiswasser zweimal gewaschen werden zu können. Beim Filtriren ist der Verlust grösser. Die wasserhellen Nadeln sind alsdann vollständig rein, und insbesondere frei von jeder Spur von Sulfid oder Sulfat. Sie halten sich, rasch getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt, beliebig lange. In feuchter Atmosphäre wird das Salz dagegen langsam zersetzt und hinterlässt endlich Kaliumsulfat. In reinem Wasser löst es sich leicht und mit völlig neutraler Reaction. Die Lösung zersetzt sich jedoch ziemlich rasch, wenn sie nicht stark gekühlt wird, in Stickoxydul und Sulfat. Ersteres entweicht schon

bei gelindem Erwärmen unter Brausen, ohne dass eine Beimengung von Stickoxyd nachzuweisen wäre. Chlorbaryum erzeugt zuerst keine Fällung, und trübt die Lösung erst allmählich durch abgeschiedenes Baryumsulfat. Augenblicklich fällt jedoch letzteres beim Ansäuern, sogar mit Essigsäure, aus, wobei ebenfalls nur Stickoxydul zu beobachten ist. Nur in alkalischer oder auch ammoniakalischer Lösung ist das Salz beständig; alsdann kann es ohne Zersetzung erwärmt, ja sogar kurze Zeit gekocht werden. Durch alle diese Reactionen ist das Salz als das von Raschig aufgefundene neue Isomere erwiesen,

welchem die Formel $O \begin{matrix} \cdot N \cdot OK \\ \cdot N \cdot SO_3K \end{matrix}$ zuzuertheilen ist. Der Zerfall in

Stickoxydul und Kaliumsulfat, gemäss dieser Formel, erfolgt vollständig quantitativ sowohl beim Erwärmen der wässrigen Lösung als auch des trocknen Salzes bis auf etwa 90° (Gewichtsconstanz).

Analyse: Ber. für $K_2N_2SO_5$.

N_2O als Verlust: Procente 20.18.

Gef. » 20.15 20.20.

Die grosse Zersetzlichkeit dieses stickoxydschwefligsauren Kalis steht in auffallendem Contrast zu der nach Pelouze's Angaben verhältnissmässig grossen Beständigkeit seines Salzes, welches sich nach ihm aus Wasser fast vollkommen unzersetzt umkrystallisiren liess und auch beim Erhitzen bis auf 110° nichts an Gewicht verlor.

Leider ist es nur eben bisher nicht geglückt, dieses Salz zu isoliren, welches durch die Bildung eines in Wasser unlöslichen, aber in Salzsäure löslichen Barytsalzes charakterisirt sein soll. So sehr die Concentration der Kalilauge oder die Einwirkungstemperatur verändert, auch in der Mutterlauge nach dem Pelouze'schen Salze gefahndet wurde, so wurde doch stets nur das Raschig'sche Salz, welches Barytlösung von der üblichen Concentration nicht fällt, erhalten. Die einzige Möglichkeit, dass das Pelouze'sche Salz aus einer stark alkalischen Lösung beim Eindunsten unter 0°, vielleicht durch Umlagerung aus dem primär gebildeten Raschig'schen Salz gebildet werde, konnten wir leider während des Sommers nicht prüfen; diese Versuche sollen bei Winterkälte ausgeführt werden.

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten des Raschig'schen Salzes bei möglichst raschem Erhitzen.

Pelouze führt an, dass sein bis 110° unveränderliches Salz sich bei 135—140° unter Bildung von Stickoxyd zersetze. Auch beim Raschig'schen Salze ist die letztere Zersetzung zu beobachten; jedoch gegenüber der bei niedriger Temperatur glatt verlaufenden und auch bei möglichst raschem Erhitzen nicht zu vermeidenden Stickoxydulspaltung immer untergeordnet.

So betrug der Gewichtsverlust beim raschen Erhitzen 21.71 pCt. und 21.70 pCt. — bei möglichst plötzlichem Erhitzen zum Glühen 22.07 pCt.

Nach der Gleichung $K_2N_2SO_5 = K_2SO_4 + N_2O$ ber. für $N_2O = 20.18$ pCt.
 » » $K_2N_2SO_5 = K_2SO_3 + 2NO$ » » $2NO = 27.52$ »

Danach waren also von der Gesamtmenge der Salze unter Abspaltung von Stickoxyd bei raschem Erhitzen rund 20 pCt. (bei möglichst plötzlichem Erhitzen ca. 26 pCt.), aber der Rest von rund 80 pCt. im Sinne des ursprünglichen Zerfalls unter Abspaltung von Stickoxydul zersetzt worden.

Nach dem Kaliumsalze wurden noch andere Salze der stickoxyd-schwefligen Säure untersucht. Obgleich sich nach Divers¹⁾ Salze der Schwermetalle nicht darstellen lassen, gelingt es doch bei einiger Vorsicht, wenigstens Doppelsalze von der Formel $(N_2O) \left\langle \begin{smallmatrix} OK \\ SO_3Me \end{smallmatrix} \right.$ oder $(N_2O) \left\langle \begin{smallmatrix} OMe \\ SO_3K \end{smallmatrix} \right.$ zu isoliren. Das Verhalten gegen Chlorbaryum genauer festzustellen, bot deshalb ein besonderes Interesse dar, weil nach obigen Citaten das Pelouze'sche Kaliumsalz ein schwer lösliches, aber in Säuren anfangs klar lösliches Barytsalz erzeugt, während Raschig's Salz durch Chlorbaryum nicht gefällt wurde, aber in saurer Lösung momentan Baryumsulfat lieferte.

Die Angaben Raschig's fanden sich auch bei dem vorliegenden Salze in sofern bestätigt, als die verdünnte wässrige Lösung durch Chlorbaryum nicht gefällt und erst allmählich durch Abscheidung von Baryumsulfat getrübt wird. Allein concentrirtere, bei 0° bereitete und zweckmässig, obgleich nicht nothwendig, durch etwas Ammoniak alkalisirte Lösungen erzeugen doch eine Fällung von

Baryum-Kaliumsalz, $KbaSN_2O_5$. Dasselbe fällt anfangs flockig aus, bildet aber nach dem Abfiltriren und Trocknen ein sandiges Pulver. In viel Wasser ist es klar löslich; allmählich scheidet die Lösung Baryumsulfat ab. Beim Erhitzen für sich und mit Wasser verhält es sich wie das Kaliumsalz.

Analyse: Ber. für $KbaSN_2O_5$.

Procente: K 15.75, Ba 27.67, N_2O 17.77.

Gef. » » 15.56, » 27.51, » 17.66.

Auch Zink- und Bleisalze geben bei 0° weisse Fällungen. Dagegen bewirken Mercuronitrat und Kupferacetat, noch heftiger Kupfersulfat schon in der Kälte Zersetzung und Entwicklung von Stickoxydul. Merkwürdiger durch seine relative Beständigkeit und sein abweichendes Verhalten beim Erwärmen ist das

Silber-Kaliumsalz, $KAgSN_2O_5$,

welches durch Zusatz der berechneten (nicht überschüssigen) Menge von Silbernitratlösung zu einer unter 0° abgekühlten Lösung des

¹⁾ Journ. chem. Soc. 47, 364.

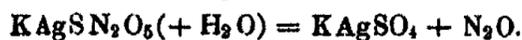
Kaliumsalzes als weisser Niederschlag entsteht, der rasch abzusaugen, mit Eiswasser auszuwaschen und im Exsiccator zu trocknen ist.

Analyse: Ber. für KAgSN_2O_5 .

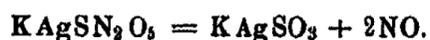
Procente: Ag 37.63, K 13.59.

Gef. » » 37.41, » 13.64.

In viel Wasser ist das Salz löslich, wird aber sehr leicht, und alsdann genau wie das Kaliumsalz, in Sulfat verwandelt. Dem entweichenden Stickoxydul ist, wie besonders geprüft wurde, ebenso wenig Stickoxyd beigemischt, als dass solches, bezw. allfällig gebildete salpetrige Säure, in der Lösung nachzuweisen war:



Die Zersetzung in Stickoxydul und Sulfat erfolgt also vollständig in wässriger Lösung; dagegen lässt sich, was beim Kaliumsalz nur unvollständig gelingt, hier quantitativ durchführen: die Zersetzung in Stickoxyd und Sulfit bei Ausschluss von Wasser, analog der Gleichung:



Das Doppelsalz zeigt eine sehr charakteristische Eigenthümlichkeit: berührt man es an einer Stelle mit einem warmen Glasstabe oder Platinspatel, so zersetzt es sich unter oberflächlicher Bräunung binnen kaum einer Secunde durch die ganze Masse hindurch, indem dicke rothe Dämpfe, von dem entwickelten Stickoxyd herrührend, ausgestossen werden.

Diese Zersetzung erfolgt quantitativ nach der obigen Gleichung.

Verlust: Ber. Procente: 2NO 20.91 (für $\text{N}_2\text{O} = 15.83$).

Gef. » » 20.88.

[Derselbe Zerfall erfolgt auch durch vorsichtiges Erwärmen des trocknen Salzes im Thermostaten bis schliesslich auf 85° , wo wiederum Gewichtsoconstanz eintritt:

Verlust: Ber. Procente: 2NO 20.91.

Gef. » » 21.07, 21.34.

Der hinterbleibende Rückstand ist in beiden Fällen trotz seiner bräunlichen Farbe im Wesentlichen Silberkaliumsulfid, welches nur durch sehr geringe, analytisch nicht zu berücksichtigende Mengen von Silber oberflächlich gefärbt ist. Denn die Masse löst sich erstens nahezu völlig in Salpetersäure; zweitens schmilzt sie bei beginnender Rothgluth — wobei ein geringer Gewichtsverlust von kaum 1 pCt. beobachtet wird — zu einer weissgrauen Masse.

Diese Beständigkeit des Doppelsalzes scheint mit der Zersetzlichkeit des Silbersulfites beim Erhitzen in Widerspruch zu stehen. Allein das sogen. Kaliumsilbersulfid ist eben, wie das sogen. Kaliumquecksilbersulfid, überhaupt kein echtes Doppelsalz; dies zeigt sich auch dadurch, dass sich Silbersulfid in einer Lösung von Kaliumsulfid und überschüssigem Kaliumcarbonat löst und alsdann auch nicht mehr

durch Kali gefällt wird. Diese alkalistabilen Lösungen enthalten also jedenfalls Salze der Silbersulfonsäure, $(\text{Ag} \cdot \text{SO}_3)\text{Me}$, genau wie nach Barth ¹⁾ die sogen. quecksilberschweflige-sauren Salze in Wirklichkeit quecksilbersulfonsaure Salze, $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{Me})_2$, sind. Auf diese sehr wichtige Arbeit werde ich bei Widerlegung der soeben erschienenen Bemerkungen Bamberger's über die isomeren benzoldiazosulfonsauren Salze ²⁾ ausführlich Bezug nehmen.

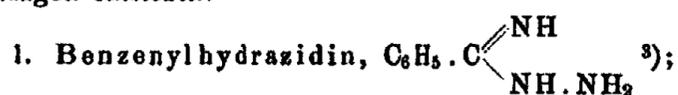
Hrn. Dr. H. Wislicenus, dessen vortrefflicher Mitwirkung ich mich bei den obigen Versuchen erfreuen konnte, statue ich auch hierdurch meinen besten Dank ab; desgleichen Hrn. Dr. C. Philipp für die von ihm ausgeführte Untersuchung des Barytsalzes.

Würzburg, im November 1894.

599. A. Pinner und N. Caro: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.

(III. Mittheilung; vorgetragen von Hrn. A. Pinner.)

In zwei früheren Mittheilungen (diese Berichte 26, 2126; 27, 984) sind die mannigfachen und zum Theil unerwarteten Producte beschrieben worden, welche bei der Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidäther entstehen. Es ist dort gezeigt worden, dass je nach den Mengenverhältnissen und der Dauer der bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Reaction der beiden Stoffe die drei Verbindungen entstehen:



¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 9, 176. ²⁾ Diese Berichte 27, 2930.

³⁾ Ich möchte mir an dieser Stelle die Bemerkung gestatten, dass ich

bereits vor 10 Jahren Glieder der beiden Körperklassen: $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{=NH} \\ \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$
 bzw. $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ und $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ dargestellt und den

Vorschlag gemacht habe, dieselben als Azidine zu bezeichnen (vergl. diese Berichte 17, 183, 2002). Dann habe ich in meiner Monographie über Imidoäther (S. 205) diese Verbindungen als Hydrazidine und die aus den letzteren durch Oxydation sehr leicht entstehenden Ver-

bindungen $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ als Azidine zu bezeichnen vorgeschlagen.

Später haben H. v. Pechmann und E. Bamberger unabhängig von einander auf verschiedenen Wegen eine grosse Anzahl von »Azidinen« bereitet und unter dem Namen »Formazyilverbindungen« beschrieben. Da ich die »Azidine«

2. Dibenzylhydrazidin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \quad HN \diagdown \\ \diagdown NH \quad NH \diagup \end{array} C \cdot C_6H_5$ ¹⁾,
welches in seinen meisten Reactionen in der tautomeren Form
 $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \quad H_2N \diagdown \\ \diagdown N \quad N \diagup \end{array} C \cdot C_6H_5$ als Diamidoverbindung wirkt;

3. Diphenyldihydrotetrazin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH-NH \diagdown \\ \diagdown N-N \diagup \end{array} C \cdot C_6H_5$,
dass aber diese Verbindungen sehr leicht sich weiter umwandeln,
so dass mehrere der aus ihnen in secundärer Reaction sich bildenden
Substanzen mit Leichtigkeit aus dem Rohproduct direct isolirt werden
konnten.

So oxydirt sich das Diphenyldihydrotetrazin schon durch den
Luftsauerstoff zu tiefgefärbtem

4. Diphenyltetrazin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N=N \diagdown \\ \diagdown N-N \diagup \end{array} C \cdot C_6H_5$. Durch
Kochen mit Säuren verwandelt es sich zu

nur beiläufig erwähnt hatte, ausserdem die Bezeichnung »Formazyle« vielleicht
kürzer und bequemer erscheinen mochte, so habe ich auf die Namensänderung
nicht weiter reagirt.

Allein neuerdings hat Hr. Bamberger ausserdem vorgeschlagen (diese
Berichte 26, 2389), die Verbindungen $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown N \cdot NHC_6H_5 \end{array}$ als »Amidrazone«

zu bezeichnen. Ich glaube kaum, dass dieser Name schöner und leichter
zu behalten ist als die dem Wort »Amidin« nachgebildete Bezeichnung
»Hydrazidin« und möchte bitten, den älteren Namen beizubehalten.

¹⁾ Vor Kurzem hat Hr. Th. Curtius im Journ. für prakt. Chem. 50,
255 etc. mehrere Verbindungen beschrieben, welche er und Dedichen durch
Erhitzen von Hydrazinhydrat mit verschiedenen Nitrilen auf 150° erhalten
und als »Hydrazicarbimine« bezeichnet haben. Diesen Verbindungen schreiben

die Darsteller die Zusammensetzung $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \quad NH \diagdown \\ \diagdown NH-NH \diagup \end{array} C \cdot R$ zu. Das be-
schriebene »Phenylhydrazicarbimin« $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \quad HN \diagdown \\ \diagdown NH-NH \diagup \end{array} C \cdot C_6H_5$ müsste

identisch sein mit dem Dibenzylhydrazidin, allein aus der Beschreibung
der Eigenschaften dieser Verbindung ist zu erkennen, dass es Diphenyl-
isodihydrotetrazin ist und 2 H weniger enthält, als die Verfasser ihm
zuschreiben. Thatsächlich haben sie auch weniger Wasserstoff gefunden, als
die Theorie verlangt. Auch das aus Acetonitril und Hydrazinhydrat ge-
wonnene Product dürfte kaum ein Hydrazidin sein, während das aus dem
Cyan bei gewöhnlicher Temperatur entstehende Product alle Eigenschaften
eines echten Hydrazidins besitzt.

5. Diphenylisodihydotetrazin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-NH \\ \diagdown NH-N \end{array} C \cdot C_6H_5$

und

6. Diphenylbiazoxol, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-N \\ \diagdown O \end{array} C \cdot C_6H_5$. Das Di-

benzenylhydrazidin geht äusserst leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch schwache Säuren unter Abspaltung von Ammoniak über in

7. Diphenyltriazol, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown N-NH \end{array} C \cdot C_6H_5$, welchem ein aus dem Dihydotetrazin entstehendes, wahrscheinlich isomeres Triazol, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown N-N \end{array} C \cdot C_6H_5$, entspricht.

Endlich entsteht aus dem Benzenylhydrazidin durch salpetrige Säure augenblicklich die

8. Diphenyltetrazotsäure, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-N \\ \diagdown NH-N \end{array} \parallel$. Ausser die-

sen Verbindungen sind dann noch zahlreiche Derivate derselben dargestellt und beschrieben worden.

Wir haben jetzt in gleicher Weise die bei der Einwirkung von Hydrazin auf Paratolenylimidoäther, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown O C_2H_5 \end{array}$, entstehenden Producte untersucht. Nach Kenntniss der beim Benzimidoäther sich vollziehenden Reactionen bot die Darstellung und Isolirung der entsprechenden Tolylderivate keine Schwierigkeit, zumal die letzteren weit leichter in reinem Zustande gewonnen werden können als jene.

p-Tolenylhydrazidin, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH \cdot NH_2 \end{array}$

Fein zerriebenes Hydrazinsulfat (16.5 g) wird in 33proc. Kalilauge (63 g) eingetragen und nach dem Erkalten gepulverter salzsaurer Tolenylimidoäther (25 g)¹⁾ unter kräftigem Umschütteln hinzugefügt. Es scheidet sich zunächst freier Tolenylimidoäther als Oel ab. Nach

¹⁾ Es mag hier beiläufig erwähnt werden, dass das zur Gewinnung des Imidoäthers in grösserer Menge dargestellte Tolylcyanid, welches nach der Sandmeyer'schen Methode aus Paratoluidin bereitet worden war, nicht, wie in der Literatur angegeben ist, erst in der Kältemischung erstarrt, sondern sofort nach der Destillation zu einer bei 38° schmelzenden Krystallmasse geseht.

einigen Minuten setzt man ca. 10 g Spiritus hinzu, wodurch der Imidoäther theilweise in Lösung geht, und schüttelt abermals gut durch. Die Mischung erwärmt sich etwas und in dem Oel bilden sich krystallinische Massen von Ditolenylhydrazidin, während Tolonylhydrazidin in Lösung bleibt. Man lässt über Nacht stehen, saugt den aus Kaliumsulfat, Kaliumchlorid und Ditolenylhydrazidin bestehenden Niederschlag ab, setzt zum Filtrat noch etwas Kalilauge und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über festem Kali getrocknet und dann mit Kohlensäure gesättigt. Hierdurch wird das Tolonylhydrazidin als Carbonat in weissen Krusten aus dem Aether ausgeschieden. Man löst das abfiltrirte Carbonat in wenig Wasser, setzt concentrirte Kalilauge hinzu, wodurch das Hydrazidin sich als Oel ausscheidet, und lässt gut verschlossen einige Zeit stehen. Im Laufe einiger Tage erstarrt das Oel zu zolllangen durchsichtigen Nadeln.

p-Tolonylhydrazidin $C_7H_7C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow NH.NH_2 \end{matrix}$ bildet lange, bei

75—77° unter Aufschäumen schmelzende Prismen, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol sich lösen, stark basisch reagiren, aus der Luft Kohlensäure anziehen und stark reducirend wirken. Es giebt mit Silbersalzen einen Silberspiegel, reducirt Gold- und Platinsalze; alkalische Kupferlösung beim Erwärmen.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3$.

Procente: C 64.40, H 7.40, N 28.20.

Gef. » » 64.52, » 8.24, » 28.53.

Das Carbonat $(C_7H_7N_3)_2 \cdot H_2CO_3$ fällt als krystallinischer Niederschlag beim Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung der freien Base, und bildet leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, nicht in Benzol und Aether lösliche Prismen, die bei 100° unter Aufschäumen schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 23.34.

Gef. » » 23.94.

Das Pikrat $C_8H_{11}N_3 \cdot C_6H_5N_3O_7$ fällt auf Zusatz einer wässrigen Pikrinsäurelösung zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung der Base als schnell erstarrendes Oel nieder und krystallisirt aus Wasser in gelben, bei 162° schmelzenden, in höherer Temperatur sich zersetzenden, sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslichen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: N 22.22.

Gef. » » 22.22.

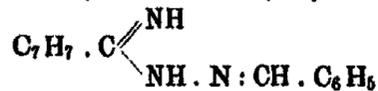
Das Nitrat $C_7H_7N_3 \cdot HNO_3$ lässt sich auf gewöhnlichem Wege, durch Eindampfen der Base in salpetersaurer Lösung, nicht gewinnen. Man erhält es, indem man eine Lösung des Carbonats in Alkoho

mit der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure versetzt und dann Aether bis zur bleibenden Trübung hinzuffügt.

Allmählich scheiden sich kleine durchsichtige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen aus, die bei 106° unter explosionsartigem Aufschäumen sich zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: N 26.42.
Gef. » » 26.51.

Mit Aldehyden verbindet sich das Tolonylhydrazidin leicht unter Wasserabspaltung, wenn man die saure Lösung desselben mit einem Aldehyd erwärmt. Erhitzt man z. B. eine mit 1 Mol. Benzaldehyd versetzte salzsaure Lösung des Hydrazidins zum Kochen und filtrirt die etwas trübe Flüssigkeit, so krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz des Benzyliden-Tolonylhydrazidins



zum Theil heraus. Man übersättigt die noch heisse Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat und krystallisirt den Niederschlag aus Spiritus um. So erhält man das Benzyliden-Tolonylhydrazidin in weissen Blättchen, die unlöslich in Wasser, löslich in heissem Spiritus und viel Aether sind, bei 154° schmelzen und beim Erwärmen Kupfersalze reduciren.

Analyse: Ber. Procente: N 17.72.
Gef. » » 17.55.

Setzt man hingegen Benzaldehyd zu der mit etwas Natronlauge versetzten Lösung von Tolonylhydrazidincarbonat und erwärmt schwach, so scheiden sich weisse Prismen aus, die bei 244° schmelzen und nichts anderes als

Benzoësaures Tolonylhydrazidin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, sind.

Analyse: Ber. Procente: C 64.26, H 6.57, N 15.60.
Gef. » » 64.55, » 6.19, » 15.89.

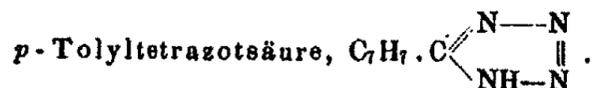
Glyoxalen-di-tolonylhydrazidin,



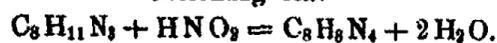
entsteht als Chlorhydrat beim Kochen einer sauren salzsauren Hydrazidinlösung mit einer Glyoxal-Natriumbisulfidlösung. Man filtrirt heiss, übersättigt mit Kaliumcarbonat und krystallisirt den Niederschlag entweder aus grossen Mengen Holzgeist oder aus kochendem Dimethylanilin um. Es bildet gelbe Blättchen, die leicht in Säuren, schwer oder gar nicht in indifferenten Lösungsmitteln sich lösen und bei 252° nach vorhergehendem Erweichen schmelzen¹⁾.

Analyse: Ber. Procente: N 26.25.
Gef. » » 26.21.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 27, 995.



Wie bei dem Benzenylhydrazidin wirkt salpetrige Säure auf Tolonylhydrazidin nach der Gleichung ein:



Es entsteht augenblicklich und in berechneter Menge Tolyltetrazotsäure. Zur Darstellung kann man die rohe, Tolonylhydrazidin enthaltende Lösung benutzen. Man setzt zu der alkalischen Flüssigkeit Natriumnitrit und säuert langsam mit Salzsäure an. Den beim Ansäuern entstehenden Niederschlag löst man in Kaliumcarbonat, fällt die filtrirte Lösung mit Salzsäure und krystallisirt aus Spiritus um.

Die Säure bildet flache Prismen, die nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol sich lösen und bei 234° unter Rothwerden und Aufschäumen schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_4$.

Procente: C 60.00, H 5.00, N 35.00.

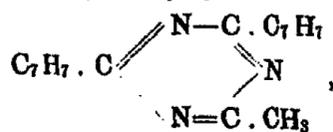
Gef. » » 59.60, » 5.85, » 35.40.

Sie ist eine starke Säure, welche Carbonate mit Leichtigkeit zersetzt. Ihre Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich, mit den meisten Schwermetallen schwer löslich. Analysirt wurde nur das Silbersalz, $C_8H_7N_4Ag$, welches sich auf Zusatz einer alkoholischen Silbernitratlösung zu einer alkoholischen Lösung der Säure als weisses, wenig lichtempfindliches Krystallpulver abscheidet. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Ammoniak, verändert sich noch nicht bei 220°, verpufft aber oberhalb 250°.

Analyse: Ber. Procente: Ag 40.44.

Gef. » » 40.11.

Es wurde auch versucht, aus der Säure eine Acetylverbindung durch Kochen derselben mit Essigsäureanhydrid zu gewinnen. Die Reaction verläuft jedoch ganz anders. Es entsteht ein Gemenge von Acetyltolylamidin und Ditolylmethylcyanidin,



d. h. die Tetrazotsäure reagirt dem Essigsäureanhydrid gegenüber gerade so wie Tolonylamidin. Das ist aber nur möglich, wenn zunächst die Reaction im Sinne der Gleichung:



verläuft.

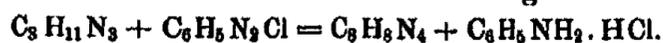
Eigenthümlich ist, dass Diazobenzolchlorid mit Tolonylhydrazidin nicht die erwartete Diazobenzolverbindung liefert, sondern

Tetrazotsäure, die vollkommen identisch mit der durch salpetrige Säure erhaltenen ist.

Analyse: Ber. Procente: N 35.0.

Gef. » » 34.88.

Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Benzoyltolonylhydrazidin, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \end{array}$

entsteht leicht beim Schütteln einer mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Lösung von Tolonylhydrazidincarbonat mit Benzoylchlorid. Die Lösung bleibt klar, nur wenig einer weichen Masse (Benzoesäureanhydrid) scheidet sich ab. Man filtrirt und sättigt mit Kohlensäure, wodurch das Benzoyltolonylhydrazidin neben Dibenzoylhydrazin gefällt wird. Zur Trennung der beiden Verbindungen von einander wird der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Jetzt löst sich das Benzoyltolonylhydrazidin wieder auf und kann aus dem Filtrat durch Kaliumcarbonat wieder gefällt werden, während das Dibenzoylhydrazin ungelöst bleibt.

Das Benzoyltolonylhydrazidin bildet aus Spiritus umkrystallisirt, farblose Blätter, die nicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Spiritus löslich sind und bei 170° schmelzen. Es ist sowohl in Mineralsäuren, als auch in Alkalien leicht löslich, wirkt reducirend wie das Hydrazin selbst, verliert aber beim Erhitzen auf 120° 1 Mol. Wasser und geht in das nicht basische, nicht reducirende Phenyltolyltriazol über, so dass der Schmelzpunkt von 170° thatsächlich nicht der Benzoylverbindung, sondern dem aus ihm sich bildenden Zeretzungsproduct zukommt.

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

Procente: C 71.19, H 5.88, N 16.60.

Gef. » » 70.90, » 6.03, » 16.72.

Phenyltolyltriazol, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH} \cdot \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entsteht durch

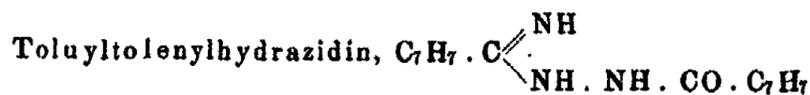
Erhitzen der vorhergehenden Verbindung auf über 120° und unterscheidet sich von derselben durch seine nicht basischen Eigenschaften (es ist unlöslich in verdünnter Salzsäure) und durch den Mangel an Reductionsvermögen.

Es krystallisirt aus Spiritus in weissen Blättchen, die nicht in Wasser, schwer in Alkohol sich lösen, bei 170° schmelzen und mit Silbernitrat die charakteristische Fällung des Silbersalzes der Triazole geben.

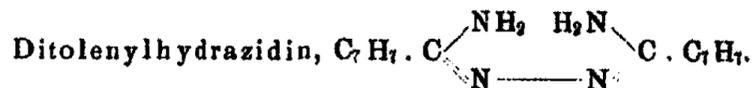
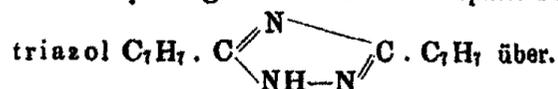
Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$.

Procente: C 76.56, H 5.53, N 17.88.

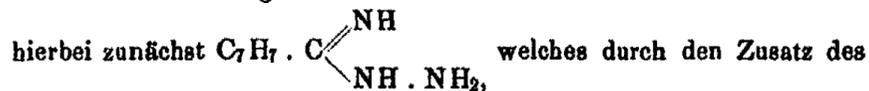
Gef. » » 76.23, » 5.57, » 18.02.



erhält man genau in derselben Weise wie die Benzoylverbindung durch die Einwirkung von *p*-Toluychlorid auf Tolonylhydrazidin. Es löst sich sowohl in Säuren als auch in Alkalien und geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser in das später zu beschreibende Ditolyl-



Es ist oben erwähnt worden, dass bei der Darstellung des Tolonylhydrazidins neben diesem auch Ditolonylhydrazidin sich bildet und in dem abfiltrirten Niederschlag neben Kaliumsalzen enthalten ist. Von den anorganischen Salzen ist es leicht durch Ausziehen mittels Aceton in einem Extractionsapparat zu trennen. Das Ditolonylhydrazidin entsteht auch leicht aus bereits fertig gebildetem Tolonylhydrazidin und Tolonylimidoäther. Schüttelt man nämlich eine mit der berechneten Menge Kalilauge versetzte Lösung von Tolonylhydrazidincarboxat mit der äquivalenten Menge salzsaurem Tolonylimidoäther, so scheiden sich nach kurzer Zeit die charakteristischen gelblichen Blättchen des Ditolonylhydrazidins ab. Will man deshalb das Ditolonylhydrazidin als Hauptproduct der Reaction gewinnen, so verfährt man am besten in der Weise, dass man 1 Mol. Hydrazinsulfat durch die äquivalente Menge 30procentiger Kalilauge zersetzt, dazu 1 Mol. salzsauren Imidoäther und dann noch 1 Mol. Kalilauge und etwa 10 pCt. Spiritus fügt, gut durchschüttelt, über Nacht stehen lässt und nun noch ein Mol. mit der nöthigen Menge Kaliumcarbonat versetzten salzsauren Imidoäther hinzusetzt und unter häufigerem Schütteln einen Tag stehen lässt. Wie leicht ersichtlich entsteht



zweiten Mol. Imidoäthers in das Ditolonylproduct übergeführt wird. Die ausgeschiedene Masse wird abgesaugt, mit Aceton ausgezogen, der Acetonauszug vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand zur Reinigung in 2—3procentiger kalter Essigsäure gelöst, die Lösung möglichst rasch filtrirt und mit Kaliumcarbonat gefällt.

Das Rohhydrazidin enthält nämlich stets Beimengungen von dem später zu beschreibenden Dihydratotetrazin etc., welche in verdünnter Essigsäure unlöslich sind. Es selbst aber wird durch die Säure sehr leicht zu Triazol zersetzt.

Das Ditolenylhydrazidin krystallisirt aus Spiritus oder Aceton in hellgelben Blättern und ist nicht in Wasser, sehr schwer auch in heissem Spiritus oder Aceton löslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_4$.

Procente: C 72.18, H 6.77, N 21.05.

Gef. » » 71.75, » 7.09, » 20.90.

Gegen Alkalien ist die Verbindung recht beständig, wenigstens wird sie durch zweistündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder Natriumalkoholat nicht verändert. Dagegen zersetzt sie sich leicht durch Säuren, indem sie Ammoniak abspaltet und in Ditolyl-triazol übergeht. Da sie stark basische Eigenschaften besitzt, das Triazol dagegen äusserst geringe, so löst sie sich leicht in den verdünntesten und schwächsten Säuren auf, diese Lösung trübt sich aber schon beim Stehen innerhalb 24 Stunden und lässt Triazolkristalle sich abscheiden. Deshalb können auch ihre Salze nicht durch Verdampfen ihrer Lösung in irgend einer Säure bereitet werden.

Der leichte Uebergang des Hydrazidins in das Triazol erfolgt auch schon beim Erhitzen. Das Ditolenylhydrazidin schmilzt nämlich unter Zersetzung bei 196° , erstarrt dann nach kurzer Zeit wieder, um erst bei 248° , dem Schmelzpunkt des Triazols, wieder zu schmelzen.

Das Chlorhydrat $C_{16}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$ erhält man durch Zusammenreiben von Ditolenylhydrazidin mit concentrirter Salzsäure in einer Reibschale, bis die gelbe Farbe des Hydrazidins verschwunden ist. Man saugt die Krystallmasse schnell ab, trocknet auf Thon, löst in kaltem Spiritus und setzt Aether bis zur Trübung der Lösung hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Chlorhydrat in durchsichtigen Nadelsternen ab. Es ist schwer in Wasser, leichter in Spiritus löslich und schmilzt noch nicht bei 300° . Die wässrige Lösung scheidet allmählich Triazol ab.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$.

Procente: Cl 20.95.

Gef. » » 20.93.

Das Platindoppelsalz $C_{16}H_{18}N_4 \cdot H_2PtCl_6$ erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung des Hydrazidins in kalter verdünnter Salzsäure. Nach etwa halbstündigem Stehen der Lösung scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten kurzen gelbrothen Prismen ab, die wenig in Wasser, leichter in Spiritus sich lösen, beim Erwärmen ihrer Lösung sich zersetzen und beim Erhitzen sich dunkel färben und oberhalb 300° vollständig sich zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_4 \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 28.79.

Gef. » » 29.71.

Das Golddoppelsalz, $C_{16}H_{18}N_4 \cdot 2HAuCl_4$, scheidet sich sofort als krystallinischer Niederschlag ab, wenn zu einer Lösung des Hydra-

zidins in verdünnter Salzsäure Goldchlorid hinzugefügt wird. Es bildet ziegelrothe mikroskopische Prismen, ist kaum in Wasser, wenig in Spiritus löslich und schmilzt bei 154—155° unter Aufschäumen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_4 \cdot 2HAuCl_4$.

Procente: Au 41.65,

Gef. » » 41.71.

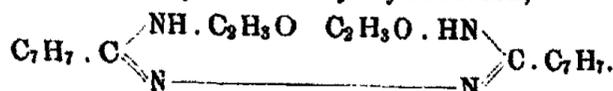
Das Nitrat, $C_{18}H_{18}N_4 \cdot 2HNO_3$, wird genau so wie das Chlorhydrat dargestellt und krystallisirt aus Spiritus in gut ausgebildeten, stark glänzenden, rhombischen Prismen, die schwer in Wasser und Spiritus, nicht in Aether sich lösen und bei 123° unter Aufschäumen und Entwicklung rother Dämpfe schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_4 \cdot 2HNO_3$.

Procente: N 21.42.

Gef. » » 21.33.

Diacetyl-Ditolenylhydrazidin,



Man kocht eine Mischung von 1 Th. Ditolenylhydrazidin, 3 Th. entwässertem Natriumacetat und 15 Th. Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang am Rückflusskühler und fügt nach dem Erkalten Wasser hinzu. Die abgeschiedene Masse wird nach dem Trocknen aus einem Gemisch von Essigäther und Spiritus umkrystallisirt. Es bildet lange weisse Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, bei 170° erweichen und bei 185° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_4(C_2H_3O)_2$.

Procente: N 16.00.

Gef. » » 16.03.

Kocht man das Ditolenylhydrazidin mit Essigsäureanhydrid ohne Zusatz von Natriumacetat, so erhält man lediglich die Acetylverbindung des Ditolyltriazols, weil die bei der Reaction sich bildende Essigsäure aus dem Hydrazidin Ammoniak abspaltet.

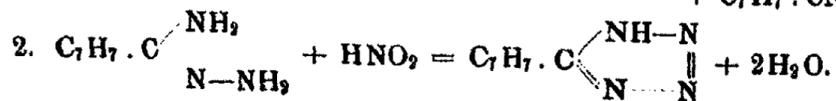
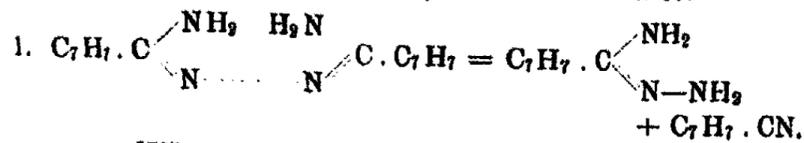
Einwirkung von salpetriger Säure auf das Ditolenylhydrazidin. Nach den bei der Benzenylverbindung gemachten Erfahrungen bot die Erforschung dieser etwas verwickelten Reaction keine Schwierigkeiten mehr dar.

1. Löst man Ditolenylhydrazidin in verdünnter Essigsäure und fügt zwei oder mehr Mol. Natriumnitrit hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit als weisser, in Kaliumcarbonat leicht löslicher Niederschlag, Tolyltetrazotsäure, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N \text{---} N \\ \diagdown NH \text{---} N \end{array} \parallel$, ab, neben dem

schon durch seinen Geruch leicht zu erkennenden Tolunitril, $C_7H_7 \cdot CN$.

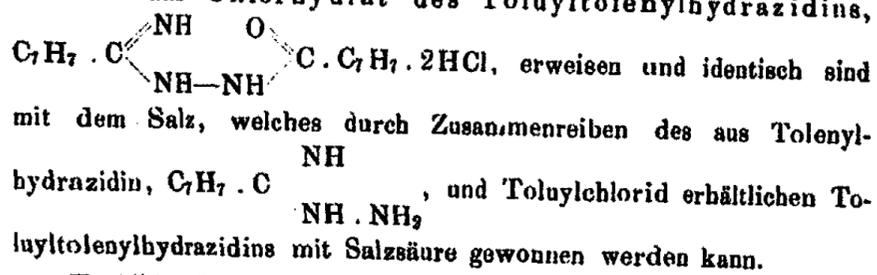
Die Reaction verläuft also gerade so wie bei dem Dibenzylhydrazidin in recht bemerkenswerther Weise so, dass das Ditolenyl-

hydrazidin sich spaltet in Tolonylhydrazidin und Tolunitril, und ersteres mit der salpetrigen Säure Tolyltetrazotsäure liefert:



2. Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man nicht mit essigsauren, sondern mit salzsauren Lösungen operirt.

Löst man 1 Mol. fein zerriebenes Ditolonylhydrazidin in 5 Mol. etwa 3procentiger Salzsäure und versetzt mit 1 Mol. Natriumnitrit, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung von Krystallen, die in kaltem Spiritus gelöst und mit Aether aus der Lösung gefällt sich als das Chlorhydrat des Tolyltolonylhydrazidins,



Es bildet farblose Prismen, ist schwer in Wasser, noch schwerer in Salzlösungen, ziemlich leicht in Spiritus löslich, unlöslich in Aether und Benzol, reducirt beim Kochen Kupfersalze und schmilzt unter Aufschäumen bei 203°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O} \cdot 2\text{HCl}$.

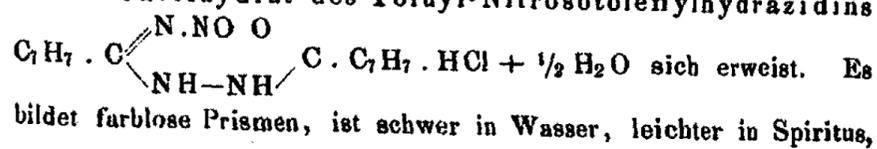
Procente: Cl 20.88, N 12.35.

Gef. » » 20.85, » 12.37.

Durch Kaliumcarbonat erhält man aus dem Salz die gleich zu beschreibende freie Base.

Neben diesem Chlorhydrat entsteht in geringer Menge Tolyltetrazotsäure, die durch ihre Löslichkeit in Kaliumcarbonat und die Rothfärbung beim Erhitzen leicht erkannt werden kann.

3) Setzt man hingegen zu einer Lösung von Ditolonylhydrazidin in 5 Mol. verdünnter Salzsäure 4 Mol. Natriumnitrit, so scheidet sich eine Krystallmasse ab, die in Spiritus gelöst und mit Aether gefällt als das Chlorhydrat des Tolyl-Nitrosotolonylhydrazidins



nicht in Aether löslich, schmilzt unter Verpuffung bei 119° , zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und spaltet beim Kochen mit Wasser salpetrige Säure ab (durch Jodkalium nachweisbar) und geht in Toluyltolenylhydrazidin über.

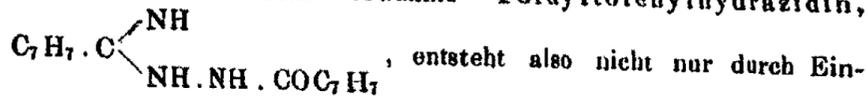
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_2 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$.

Procente: C = 56.22, H = 5.27, N = 16.38, Cl = 10.40.

Gef. » C = 56.89, H = 5.79, N = 16.50, Cl = 10.65.

Aus diesem Chlorhydrat die freie Base darzustellen gelingt nicht, da schon in der Kälte durch Alkalien die Nitrosogruppe abgespalten und Toluyltolenylhydrazidin erzeugt wird.

Das früher bereits erwähnte Toluyltolenylhydrazidin,



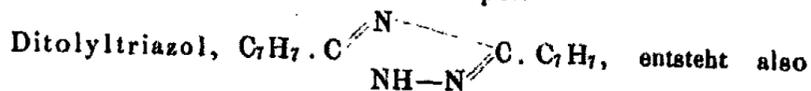
wirkung von *p*-Toluychlorid, C_7H_7COCl , auf Tolonylhydrazidin, sondern bequemer noch als Chlorhydrat durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine salzsaure Lösung von Ditolenylhydrazidin. Die freie Base krystallisirt aus Spiritus in farblosen, derben, kurzen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Spiritus, ist leicht löslich in verdünnten Säuren, löst sich aber auch in concentrirter Natronlauge und reducirt Kupfersalze beim Kochen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O$.

Procente: C = 71.91, H = 6.74, N = 15.73.

Gef. » C = 71.81, H = 6.41, N = 16.00.

Beim Erhitzen schmilzt die Base bei 248° . Aber schon bei 120° spaltet sie Wasser ab und geht in DitolyltriazoI über. Der Schmelzpunkt 248° kommt deshalb nicht dem Toluyltolenylhydrazidin zu, sondern dessen Zersetzungsproduct, dem DitolyltriazoI. Beim Erwärmen auf 120° bis zur Gewichtsconstanz verliert nämlich die Base 6.64 pCt. H_2O , berechnet für H_2O — 6.50 pCt.



sehr leicht sowohl aus dem Ditolenylhydrazidin durch Abspaltung von Ammoniak, als auch aus dem Toluyltolenylhydrazidin durch Abspaltung von Wasser. Zu seiner Darstellung erhitzt man am besten das Ditolenylhydrazidin mit etwa der 10fachen Menge Eisessig am Rückflusskühler und giesst nach etwa 10 Minuten langem Kochen das Reactionsproduct in Wasser.

Es krystallisirt aus Spiritus in farblosen Prismen, ist unlöslich in Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren, löst sich in heissem Eisessig, scheidet sich aber beim Erkalten wieder unverändert ab, löst sich in concentrirter Natronlauge, schmilzt bei 248° , sublimirt bei höherem Erhitzen in feinen wolligen Nadeln und reducirt nicht Kupfersalze.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3$.

Procente: C = 77.10, H = 6.02, N = 16.88.

Gef. » C = 77.04, H = 6.09, N = 17.11.

Ditolyltriazolsilber, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{c} N \\ \diagdown \\ NAg-N \\ \diagup \end{array} C \cdot C_7H_7$, entsteht

auf Zusatz einer alkoholischen Silbernitratlösung zu einer alkoholischen Lösung des Triazols als Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt, kleine, weisse, in feuchtem Zustande sehr lichtempfindliche Nadeln bildet, kaum in kaltem Wasser und in Spiritus, schwer in heissem Wasser, leicht in Ammoniak löslich ist und bei etwa 240° sich zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_3Ag$.

Procente: Ag = 30.33.

Gef. » Ag = 29.95.

Acetylditolyltriazol, $C_{16}H_{14}N_3 \cdot C_2H_3O$, wird durch Kochen des Triazols mit trockenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, Eintragen des Reactionsproducts in Wasser und Umkrystallisiren des ungelösten Theils aus Spiritus in reinem Zustande erhalten. Es bildet weisse, bei $129-130^\circ$ schmelzende Prismen.

Analyse: Ber. Procente: N = 14.43.

Gef. » N = 14.83.

Ditolyldihydotetrazin, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{c} N-N \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH-NH \end{array} C \cdot C_7H_7$.

Diese Verbindung entsteht neben dem Ditolenylhydrazidin in untergeordneter Menge und wird von demselben durch verdünnte Essigsäure, worin sie unlöslich ist, getrennt. Als Hauptproduct der Reaction zwischen Tolonylimidoäther und Hydrazin entsteht sie, wenn man einen Ueberschuss von Hydrazin anwendet, etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydrazinsulfat auf jedes Mol. salzsauren Imidoäther.

13 Th. Hydrazinsulfat werden durch 34 Th. 30 procentiger Kalilauge zersetzt und unter kräftigem Umschütteln das aus 20 Th. salzsaurem Tolonylimidoäther und 17 Th. Kalilauge bereitete Gemisch nach und nach hinzugefügt. Nach etwa halbstündigem Stehen setzt man 20 Th. Spiritus und noch 13 Th. fein zerriebenes Hydrazinsulfat hinzu, lässt einige Stunden stehen und fügt dann 16 Th. Kalilauge und nach etwa 12 Stunden nochmals 16-17 Th. Lauge zu. Die bei dem Zusatz der Lauge eintretende Erwärmung beschleunigt die Reaction. Es scheidet sich die Dihydotetrazinverbindung in langen, gelben, feinen, charakteristischen Nadeln ab, die die ganze Masse in einen dicken Brei verwandeln. Man saugt den Brei scharf ab, trocknet das ausgeschiedene Gemenge, zieht im Extractionssystem mit Aceton aus, um die anorganischen Salze zu entfernen, verdampft

die extrahirte Masse, schüttelt sie mit 2 procentiger Salzsäure, um die kleine Menge nebenher entstandenen Ditolenylhydrazidins zu entfernen, und krystallisirt den ungelösten Theil aus Spiritus um, dem man zur Reduction von etwas entstandenem Tetrazin etwas Essigsäure und Zinkstaub zusetzt.

Das beim Absaugen des Breies gewonnene Filtrat enthält, wie man leicht mittels Pikrinsäure oder salpetriger Säure erkennen kann,

noch beträchtliche Mengen von Tolonylhydrazidin, $C_7H_7C \begin{matrix} NH \\ \backslash \\ NH.NH_2 \end{matrix}$,

neben unverändertem Hydrazin. Wird diese Lösung eingedampft, so scheiden sich noch grosse Mengen von Dihydrötetrazin aus. Man verdampft deshalb das gesammte Filtrat zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aceton u. s. w. gerade so, wie die zuerst ausgeschiedene Krystallmasse.

Das Ditolyldihydrötetrazin bildet lange, dünne, gelbe Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Spiritus, Aceton, Benzol sind und bei 235° unter Rothfärbung und Oxydation zum Tetrazin schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$.

Procente: C 72.72, H 6.06, N 21.22.

Gef. » » 72.50, » 6.29, » 21.09.

Das Ditolyldihydrötetrazin oxydirt sich in feuchtem Zustande sehr leicht schon durch den Luftsauerstoff, indem es 2 H abspaltet und sich in das bläulich-roth gefärbte Ditolyltetrazin, $C_{16}H_{14}N_4$, verwandelt. Deshalb enthält an der Luft getrocknetes Dihydrötetrazin stets etwas Tetrazin beigemischt, was man durch die Färbung desselben leicht erkennen kann. Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure, salpetrige Säure wird es sofort in das Tetrazin übergeführt. Andererseits entsteht es sehr leicht aus dem Tetrazin beim Erwärmen des Letzteren mit Zinkstaub und Eisessig. Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig wird es jedoch seinerseits weiter zersetzt, indem es Ammoniak abspaltet und in eine $C_{16}H_{14}N_3$ zusammengesetzte Verbindung übergeht, von der noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, ob sie mit Ditolyltriaxol identisch oder nur isomer ist. Denn da dem Ditolyltriaxol nach seinen verschiedenen Entstehungsweisen die unsymmetrische Consti-

tution $C_7H_7.C \begin{matrix} N \\ \backslash \\ NH-N \end{matrix} C.C_7H_7$ zukommen muss, so ist leicht

zu verstehen, dass das aus dem Dihydrötetrazin sich bildende Triaxol,

$C_7H_7.C \begin{matrix} NH \\ \backslash \\ N-N \end{matrix} C.C_7H_7$, symmetrisch constituirt und mit jenem

isomer sein kann. Die gefundenen Unterschiede sind aber so gering,

dass nach den bisher vorliegenden Erfahrungen eine Entscheidung darüber, ob Identität und Tautomerie, oder Isomerie vorliegt, nicht getroffen werden kann.

Das aus dem Dihydrötetrazin erhaltene Ditolyltriazol schmolz bei 241° (das auf anderem Wege bereitete schmilzt bei 248°), sublimirte ebenfalls bei stärkerem Erhitzen in wolligen Nadeln und verhielt sich Lösungsmitteln u. s. w. gegenüber wie das Ditolyltriazol. Es müssen weitere Versuche zur Entscheidung der Frage der Identität oder Isomerie unternommen werden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3$.

Procente: N 16.86.
Gef. » » 16.43.

Dieselbe Zersetzung in Ammoniak und in Triazol erleidet das Ditolyldihydrötetrazin, wenn man zu seiner warmen alkoholischen Lösung so lange Natrium hinzugefügt, bis die Flüssigkeit beim Schütteln mit Luft sich nicht mehr roth färbt.

Kocht man das Ditolyldihydrötetrazin mit Salzsäure, so erleidet es eine Veränderung nach zwei Richtungen. Zum Theil wird es in eine stärker basische isomere Verbindung, das Ditolylisodihydrötetrazin, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-NH \\ \diagdown NH-N \end{array} C \cdot C_7H_7$, zum Theil unter Ab-

spaltung von Hydrazin (oder dessen Zersetzungsproducten) in Ditolylbiazoxol, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown N-N \end{array} C \cdot C_7H_7$, umgewandelt.

Ditolylisodihydrötetrazin, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-NH \\ \diagdown NH-N \end{array} C \cdot C_7H_7$.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man am besten das Ditolyldihydrötetrazin mit etwa der 20fachen Menge rauchender Salzsäure so lange, bis eine Probe beim Schütteln mit Luft sich nicht mehr röthet. Das Dihydrötetrazin löst sich zuerst klar auf, bald aber scheidet sich ein Theil als weisse Krystallmasse ab. Nach beendigter Reaction verdünnt man mit Wasser, filtrirt heiss und kocht den ungelösten Theil (das Biazoxol) wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus. Die vereinigten Filtrate wurden mit Kaliumcarbonat ausgefällt und der Niederschlag aus Spiritus umkrystallisirt.

Das Ditolylisodihydrötetrazin krystallisirt in weissen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Spiritus und Aceton, schmilzt glatt und ohne Zersetzung bei 295° und wird durch Oxydationsmittel nicht roth.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$.

Procente: C 72.72, H 6.02, N 21.26.
Gef. » » 72.39, » 6.07, » 20.94.

Das Ditolylbiazoxol bildet stark glänzende farblose flache Nadeln, ist unlöslich in Wasser, in Säuren und Alkalien, schwer löslich in Spiritus und Aceton und bildet leicht übersättigte Lösungen. Es schmilzt bei 233—234°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O$.

Procente: C 76.80, H 5.60, N 11.20.

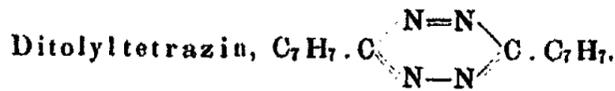
Gef. » » 76.91, » 5.53, » 11.91.

Das Biazoxol giebt mit Silbernitrat eine charakteristische Verbindung. Setzt man zu einer heissen alkoholischen Lösung des Biazoxols alkoholische Silbernitratlösung, so scheidet sich beim Erkalten das Ditolylbiazoxol-Silbernitrat, $C_{16}H_{14}N_2O \cdot AgNO_3$, in weissen Nadeln aus. Die Verbindung ist kaum löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, ist sehr wenig lichtempfindlich und verpufft oberhalb 280°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O \cdot AgNO_3$.

Procente: Ag 25.71.

Gef. » » 25.34.



Das Tetrazin entsteht aus der Dihydroverbindung sowohl durch den Sauerstoff der Luft, als auch durch Oxydationsmittel. Zur Darstellung kann man das rohe Ditolyldihydrotetrazin, wie es aus Hydrazin und Imidoäther erhalten wird, benutzen. Man löst das Rohproduct in Alkohol, fügt Eisenchlorid hinzu, lässt einige Zeit stehen, verdampft die Flüssigkeit, trocknet den Rückstand und zieht ihn mit wenig Benzol aus. Das Tetrazin löst sich, während unverändertes Dihydrotetrazin ebenso wie seine Beimengungen ungelöst bleiben. Die filtrirte Benzollösung wird verdampft und der Rückstand aus Aceton umkrystallisirt.

Das Ditolyltetrazin bildet dunkelrothe, bläustichige, flache Nadeln oder Blätter, ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, sehr leicht löslich in Benzol. Es schmilzt bei 233°, d. h. bei derselben Temperatur, bei welcher das Dihydrotetrazin schmilzt, weil beim Erhitzen das Dihydrotetrazin in Tetrazin übergeht. Durch Kochen mit Säuren wird das Tetrazin nicht angegriffen, dagegen wird es beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht unter Abspaltung von Stickstoff zu $C_{16}H_{16}N_2O$ zersetzt. (Diese Zersetzung, welche genau wie bei dem Diphenyltetrazin eintritt, ist nicht weiter verfolgt worden.)

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4$.

Procente: C 73.28, H 5.34, N 21.38.

Gef. » » 73.21, » 5.41, » 21.41.

Im Anfang der Untersuchung, als der Verlauf der Reaction noch nicht aufgeklärt war, wurde ein etwas anderes Verfahren zur Darstellung und Aufarbeitung der Reactionsproducte eingeschlagen und hierbei noch eine Verbindung, das Ditolenylimidin $C_{17}H_{17}N_3$ erhalten. Fein zerriebenes Hydrazinsulfat (30 g) wurde in die äquivalente Menge 30procentiger Kalilauge eingetragen, nach dem Erkalten salzsaurer Tolonylimidoäther (35 g) hinzugefügt und tüchtig geschüttelt. Nach 12 Stunden wurde noch halb so viel Kalilauge, als bereits angewendet worden war, hinzugefügt und unter häufigem Schütteln 14 Tage stehen gelassen. Darauf wurde die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt, mit Aceton extrahirt, die Acetonlösung verdampft, der Rückstand mit 5procentiger Salzsäure geschüttelt, worin sich das Ditolenylhydrazidin löste, und der ungelöste Theil mit Benzol gewaschen, wodurch das Ditolyltetrazin entfernt wurde, und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Dieser Theil erwies sich der Hauptsache nach als das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche salzsaure Salz des Ditolenylimidins. Das Salz wurde in kochendem Wasser gelöst und mittels Kaliumcarbonat das Ditolenylimidin in Freiheit gesetzt und niedergeschlagen. Es krystallisirt aus Spiritus in langen dicken Nadeln, schmilzt glatt bei 161° , ist wenig in Wasser, leichter in Spiritus löslich und zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit seines salzsauren und namentlich seines salpetersauren Salzes (Schmp. 155°) aus. Bei den späteren Darstellungen der Hydrazidine etc. ist diese Verbindung nicht wieder aufgefunden worden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N_3$.

Procente: C 76.48, H 6.77, N 16.74.

Gef. » » 76.00, » 6.81, » 17.32.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{17}N_3 \cdot HCl + H_2O$ bildet feine weisse Nadeln, welche bei 100° wasserfrei werden und bei 252° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N_3 \cdot HCl + H_2O$.

Procente: Cl 11.62.

Gef. » » 11.42.

Das Golddoppelsalz, $C_{16}H_{17}N_3 \cdot HAuCl_4$ scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid zu der salzsauren Lösung der Base in gelben, sehr leicht sich zersetzenden Schüppchen ab. Es schmilzt unter völliger Zersetzung bei 148° .

Analyse: Ber. Procente: Au 33.32.

Gef. » » 34.04.

Triacetyl-Ditolenylimidin, $C_{16}H_{14}N_3 \cdot (C_2H_3O)_3$ entsteht beim Kochen des Imidins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Man trägt das Reactionsproduct in Wasser ein, neutralisirt mit Kaliumcarbonat, zieht mit Aether aus und krystallisirt den beim Ver-

densten der ätherischen Lösung bleibenden Rückstand aus Essigäther um. Es bildet farblose, bei 117° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}N_3O_3$.

Procente: N 11.14.

Gef. » » 11.73.

600. Wilhelm Traube: Ueber Isonitramine. II.

[Vorläufige Mittheilung aus dem ersten Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. November.)

Nach einer kürzlich erschienenen Mittheilung ¹⁾ haben die HH. Mac Donald und Masson durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Lösung von Natrium in Aethylalkohol ein Salz von der Formel $H_2CN_4O_4Na_2$ erhalten.

Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von mir beschriebenen Natriumsalze des Methylendiisonitramins, welches ich durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine mit Natriumäthylat oder alkoholischem Natron versetzte Lösung von Aceton in Alkohol erhalten habe ²⁾.

Im weiteren Verfolg meiner Untersuchungen über die Fähigkeit verschiedener Körper, sich bei Gegenwart von Alkalien mit Stickoxyd zu verbinden, war es mir nicht entgangen, dass Stickoxyd bei längerem Durchleiten auch schon in einer Lösung von Natriumäthylat in Alkohol allein einen Niederschlag hervorbringt. Derselbe ist aber äusserst geringfügig im Vergleich zu der schnell eintretenden und sich stetig und stark vermehrenden Fällung, welche erfolgt, sobald man Aceton zu einer solchen Lösung zufügt.

Ich habe jenen Niederschlag, der nach Mac Donald und Masson das Natriumsalz des Methylendiisonitramins ist, bei den von mir gewählten Versuchsbedingungen nie in einer zur weiteren Untersuchung auch nur einigermaassen hinreichenden Menge erhalten können. Seine Bildung habe ich auf das Vorhandensein von Verunreinigungen im Alkohol zurückgeführt.

Da in der citirten Publication von Mac Donald und Masson die Darstellungsweise der Verbindung nicht genauer angegeben ist, so bleibt es zunächst unentschieden, ob die von ihnen erhaltenen Resultate durch anders gewählte Versuchsbedingungen erzielt oder durch Anwendung weniger reinen Alkohols beeinflusst worden sind.

¹⁾ Proceedings of the Chemical Soc., Sitzung vom 1. November 1894.

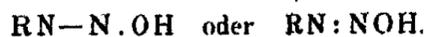
²⁾ Diese Berichte 27, 1507. Es entsteht aus dem Aceton unter Abspaltung von Essigsäure, und kann auch aus Acetophenon gewonnen werden in welchem Falle sich Benzoesäure aus dem Keton abspaltet.

Meine Untersuchungen über die Isonitramine sind zwar noch nicht abgeschlossen, im Hinblick auf die Mittheilung von Mac Donald und Masson theile ich jedoch die neuerdings erhaltenen Resultate schon jetzt kurz mit.

Zur Ermittlung der Constitution wurde das Methylendiisonitramin der Reduction unterworfen. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in der Kälte entsteht hauptsächlich Hydrazin und Ammoniak; reducirt man in kalter saurer Lösung, so wird neben Ammoniak Methylamin erhalten.

Es geht hieraus hervor, dass einerseits die beiden Stickstoffatome der Isonitramingruppe untereinander verbunden sind, andererseits ein Stickstoffatom auch am Kohlenstoff haftet.

Die Constitution der Isonitramingruppe dürfte deshalb wahrscheinlich einer der beiden nachstehenden Formeln entsprechen:



O

Es sind dies dieselben, welche von Bamberger für die β -Aether der Diazosäuren vorgeschlagen worden sind¹⁾. In der That zeigen dieselben auch in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den Isonitraminen.

Die von Mac Donald und Masson für die Isonitramine angenommene Formel $\text{R}.\text{N}(\text{OH})\text{NO}$ eines Nitrosohydroxylaminderivates dürfte weniger wahrscheinlich sein, da, wie aus den Versuchen von Wohl²⁾ und Bamberger³⁾ hervorgeht, die Nitrosohydroxylamine ein ganz anderes Verhalten zeigen, wie alle bisher untersuchten Isonitramine.

Erwärmt man die Salze des Methylendiisonitramins mit Säuren, so geht zuerst Stickoxydul und salpetrige Säure fort. Beim Kochen entweicht dann Formaldehyd und etwas Blausäure. Dampft man zur Trockne ein, so enthält der Rückstand viel Hydroxylaminsalz. Zuerst entsteht aus dem Isonitramin bei der Spaltung mit Säuren wahrscheinlich Formoxim, welches bei weiterer Einwirkung der Säure in Formaldehyd und Hydroxylamin zerfällt. Auch die Blausäure kann leicht aus Formoxim entstehen.

Mit der Annahme der Bildung von Formoxim aus dem Methylendiisonitramin bei der Zerlegung mit Säuren stehen die Resultate im Einklang, welche ich bei der Spaltung eines anderen Diisonitramins, des Diisonitramin-Benzylcyanids, erhalten habe. Man kann diesen Körper leicht durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine alkoholische mit Natriumäthylat versetzte Lösung von Benzylcyanid darstellen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 362 u. 2609.

²⁾ Diese Berichte 27, 1435.

³⁾ Diese Berichte 27, 1553.

Erwärmt man die Salze dieser Verbindung mit Säuren, so scheidet sich sogleich Isonitrosobenzylcyanid ab, während salpetrige Säure und Stickoxydul entweichen.

Die Hauptreaction bei der Spaltung der Diisonitramine entspricht jedenfalls der Gleichung:



Unter den Salzen des Methylendiisonitramins ist besonders das charakteristische, in Wasser schwer lösliche und ziemlich beständige Anilinsalz hervorzuheben. Auch das Ammoniaksalz ist beständig und krystallisirt gut.

Eine Lösung der freien Säure erhält man durch Zersetzung des gut krystallisirenden Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung hält sich bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit lang unverändert. Die freie Säure selbst konnte noch nicht isolirt werden.

Das nächsthöhere Homologe, das Aethylendiisonitramin, entsteht bei der Einwirkung von Stickoxyd auf eine alkoholisch-alkalische Lösung von Diäthylketon. Löst man den entstandenen Niederschlag in Wasser, so enthält diese Lösung neben dem Isonitramin Propionsäure.

Von anderen Ketonen wurden in ihrem Verhalten gegen Stickoxyd und Alkali geprüft Dipropylketon und Desoxybenzoïn; auch aus ihnen wurden Isonitramine erhalten.

Gewonnen wurden ferner die Isonitramine der substituirten Acetessigester, welche erheblich beständiger sind, als das von mir schon beschriebene Isonitramin des Acetessigesters selbst ¹⁾.

Aus ihnen allen wurden durch Spaltung mit Säuren neue, wohl charakterisirte Verbindungen erhalten, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Es sei zum Schlusse noch erwähnt, dass auch aus Malonsäureäther, substituirten Malonsäureäthern, aus 1.3-Diketonen, Phenyllessigäther und Nitroparaffinen bereits Isonitramine dargestellt worden sind.

Ich beabsichtige, wie ich bereits in meiner ersten Mittheilung betont habe, die Klasse der Isonitramine nach allen Richtungen hin zu untersuchen und bitte deshalb die Herren Fachgenossen, insbesondere die HH. Mac Donald und Masson, mir für einige Zeit die alleinige Bearbeitung des von mir entdeckten Gebietes überlassen zu wollen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1507.

601. K. Albrecht: Zur Kenntniss der Diphenylmethanfarbstoffe.

(Eingegangen am 30. November.)

Vor etwa einem Jahre habe ich einige Beobachtungen auf dem Gebiet der Diphenylmethanstoffe gemacht, über welche in Folgendem kurz berichtet sein möge. Die Ergebnisse berühren sich in einigen Punkten mit denen, welche H. Weil¹⁾ bei seiner Arbeit über das Tetramethyldiamidobenzhydrol erhalten hat.

Durch Einwirkung von Blausäure auf eine alkoholische Lösung von Tetramethyldiamidobenzhydrol erhielt Weil ein Nitril von der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, welches durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in einen grünen Farbstoff übergeht, welcher mit Recht als Analogon des Tetramethyldiamidobenzophenonchlorids angesprochen wird.

Zu demselben Körper gelangt man in sehr einfacher Weise, wenn man vom Auramin ausgeht. Auramin addirt mit grosser Leichtigkeit ein Molekül Blausäure:

$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{HCN} = (\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Dieses Additionsproduct, welches der Kürze halber als Hydrocyanauramin bezeichnet sein möge, zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Leukoauramin, es tauscht wie dieses²⁾ beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure NH_2 gegen OH ein. Es entsteht $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und weiterhin durch Wasserabspaltung $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2)$ eine Verbindung, welche mit dem von Weil aus dem Hydrol durch Blausäureanlagerung und darauf folgende Oxydation erhaltenen grünen Farbstoff identisch ist.

Andererseits lassen die mit dem Hydrocyanauramin die gewöhnlichen Reactionen der Nitrile ausführen; beispielsweise entsteht mit concentrirter Schwefelsäure ganz glatt das Amid, welches seinerseits leicht in die entsprechende Carbonsäure übergeführt werden kann. Man erhält somit eine Reihe neuer Verbindungen vom Typus des Leukoauramins, in denen der aliphatische Wasserstoff der Leukoauramins durch kohlenstoffhaltige Gruppen ersetzt ist. Durch Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl entstehen die entsprechenden Hydrolabkömmlinge.

Hydrocyanauramin.

162 g Auramin werden in 2400 ccm Alkohol von 96 pCt. unter gelindem Erwärmen gelöst, filtrirt und die erkaltete Lösung mit einer Lösung von 62 g Cyankali versetzt. Die Mischung beginnt nach kurzer Zeit farblose Krystalle auszuscheiden, deren Menge nach etwa 12 Stun-

¹⁾ Diese Berichte 17, 1403. ²⁾ Rosenstiehl, diese Berichte 17, Ref. 300.

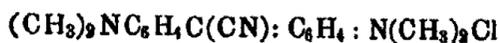
den nicht mehr zunimmt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei gelinder Wärme. Die Ausbeute aus einem concentrirten Auramin, welches bei der Spaltung 80.7 pCt. Keton lieferte, beträgt 131 g. Dies entspricht 90 pCt. der Theorie. Das so gewonnene Hydrocyanauramin ist ohne weiteres rein. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, leicht löslich in kaltem Chloroform. Es schmilzt bei 130° unter Abspaltung von Blausäure und Rückbildung von Auramin. Theilweise Zersetzung erleidet es auch bei längerem Kochen mit Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{22}N_4$.

Procente: C 73.5, H 7.5, N 19.0.

Gef. » » 74.4, » 7.3, » 19.0.

In Eisessig oder verdünnter Salzsäure löst sich das Hydrocyanauramin namentlich beim Erwärmen mit grüner Farbe, indem, wie bereits erwähnt, die Amidogruppe als Ammoniak abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wird. Am glattesten vollzieht sich die Elimination der Amidogruppe bei Zusatz der berechneten Menge Nitrit zur sauren Lösung des Hydrocyanauramins; unter Entwicklung von Stickstoff färbt sich die Lösung tief blaugrün und erstarrt auf Zusatz von Chlorzink oder Kochsalz rasch zu einem Brei grünschimmernder Nadelchen, welche das Chlorid



darstellen. Diese Verbindung ist ziemlich unbeständig, sie löst sich nach dem Abfiltriren und Trocknen in kaltem Wasser klar mit intensiv grüner Farbe, die Lösung entwickelt jedoch nach kurzer Zeit Blausäure, während sich Keton abscheidet. Noch schneller verläuft die Zersetzung in der Wärme. Auf tannirter Baumwolle erzeugt der Farbstoff ein sehr unbeständiges gelbstichiges Grün.

Verseifung des Hydrocyanauramins,

I. Amid, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2)(CONH_2) \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$.

Mit ausnehmender Leichtigkeit erfolgt die Ueberführung des Hydrocyanauramins in das entsprechende Amid mittels concentrirter Schwefelsäure. Man löst 100 g Hydrocyanauramin in 1000 g kalter concentrirter Schwefelsäure und lässt die Lösung etwa 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Alsdann wird mit Eis verdünnt, die klare Lösung mit Natronlauge neutralisirt, die ausgefällte Base ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol krystallisirt.

Die einmal krystallisirte Substanz, 85—90 g, ist völlig rein; sie bildet farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 170°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{24}N_4O$.

Procente: C 69.2, H 7.7, N 18.0.

Gef. » » 69.3, » 7.8, » 17.7.

Im Gegensatz zum Hydrocyanauramin trägt das Amid eine bemerkenswerthe Beständigkeit zur Schau. Eine Rückbildung von Auramin oder Keton wurde bei den angestellten Reactionen nicht beobachtet.

Löst man das Amid in concentrirter Salzsäure und engt die Lösung bis zur Krystallisation ein, so erhält man ein farbloses, in Wasser leicht lösliches salzsaures Salz, aus welchem durch Alkalien unveränderte Base gefällt wird. Kurzes Kochen mit Zinkstaub oder alkoholischem Kali lässt die Substanz unverändert. Gegen warmen Eisessig zeigt das Amid das Verhalten des Leukoauramins, welches hierbei, wie bekannt, die blaue Lösung des Hydrols liefert. Mit dem Amid entsteht ebenfalls unter Ammoniakabspaltung eine blaue Lösung, welche jedoch viel grünstichiger ist, als die Hydrollösung. Sie enthält das unten beschriebene, durch $-\text{CONH}_2$ substituirte Hydrol.

Entsprechend der Auffassung des Auramins und Leukoauramins als Phenylmethanabkömmlinge müssen die hier beschriebenen Verbindungen als Derivate der Amidodiphenyllessigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ betrachtet werden. Das Hydrocyanauramin wäre demnach

Tetramethyldiamidodiphenyl-amidoacetnitril, das Amid

Tetramethyldiamidodiphenyl-amidoacetamid und die daraus erhaltliche, weiter unten erwähnte Carbonsäure.

Tetramethyldiamidodiphenyl-amidoessigsäure (Tetramethyldiamidodiphenylglycin). Die parallele Reihe der Verbindungen, welche an Stelle von Amid Hydroxyl enthalten, also auf den Typus der Tetramethyldiamidobenzhydrole zurückzuführen sind, wären dann als Derivate der Diphenylglycolsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, nämlich als Tetramethyldiamidodiphenylglycolsäureamid und als Tetramethyldiamidodiphenylglycolsäure aufzufassen.

II. Carbonsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Bei anhaltendem Kochen des Amids mit alkoholischem Kali findet eine regelmässige Ammoniakentwicklung und allmähliche Lösung statt; gleichwohl verläuft die Verseifung ziemlich langsam, nach 10stündigem Kochen mit 20 Theilen einer 25procentigen, alkoholischen Kalilauge bleiben noch etwa 20 pCt. des angewandten Amids unverändert. Man unterbricht daher den Versuch, wenn in einer erkalteten Probe nur noch wenig unverändertes Amid auskrystallisirt, destillirt den Alkohol ab, verdampft zur Trockne und nimmt mit Wasser auf, wobei unangegriffenes Amid ungelöst bleibt. Dasselbe wird abfiltrirt und kann ohne weiteres zu neuen Ansätzen verwandt werden, die alkalische Lösung enthält das Kalisalz der gebildeten Carbonsäure. Diese gewinnt man durch genaues Neutralisiren mit Essigsäure oder Salzsäure, oder besser durch Einleiten von Kohlensäure als einen grobkrySTALLINISCHEN, schwach gelblich gefärbten Niederschlag.

Die Säure ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, die Substanz für die Analyse wurde daher durch nochmaliges Auflösen in Alkali und Ausfällen der filtrirten Lösung mit Kohlensäure gereinigt. Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}N_3O_2$.

Procente: C 69.0, H 7.4, N 13.4.

Gef. » » 69.7, » 7.6, » 13.1.

Die Säure schmilzt bei 171° unter Zersetzung und reichlicher Ammoniakentwicklung. Als Amidosäure charakterisirt sich die Verbindung durch die Fähigkeit, mit Säuren und Basen Salze zu bilden. Sie liefert beim Eindampfen ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure ein krystallinisches, leicht lösliches, salzsaures Salz; beim Auflösen in verdünnter Natronlauge und Hinzufügen von überschüssiger starker Natronlauge oder von Kochsalz ein leicht lösliches, farbloses, krystallisirtes Natronsalz. Ammoniak und Sodalösung lösen die Säure erst beim Erwärmen. Eisessig liefert, wie das Amid, eine tiefblaue Lösung. Salpetrige Säure oxydirt die Säure unter Abspaltung der Carboxylgruppe zu Auramin.

Die im Vorstehenden charakterisirten substituirtten Leukoauramine theilen, wie bereits angedeutet, mit letzterem die Eigenschaft, ungemein leicht die Amidogruppe gegen Hydroxyl auszutauschen und in die entsprechend substituirtten Derivate des Tetramethyldiamidobenzhydrols überzugehen. Für das Anfangsglied der Reihe, das Hydrocyanauramin, wurde diese Umwandlung oben beschrieben, ebenso glatt erfolgt jedoch auch die Ueberführung des Amids und der Carbonsäure in die entsprechenden Hydrolabkömmlinge. Diese mögen wegen der charakteristischen Färbungen, welche ihre Salze besitzen, ebenfalls hier Erwähnung finden.

Tetramethyldiamidodiphenylglycolsäureamid,

$(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot C(OH)(CONH_2) \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$.

Erwärmt man das aus Hydrocyanauramin erhaltene Amid mit dem halben Gewicht concentrirter Salzsäure und etwas Chlorzinklauge kurze Zeit auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung zunächst tiefblau, nimmt nach und nach Kupferglanz an und geseht schliesslich zu einer aus prächtig goldglänzenden Nadelchen bestehenden Krystallmasse. Die Krystalle werden abgepresst und getrocknet, in der Mutterlauge lässt sich leicht Ammoniak nachweisen. Aus der tiefblauen wässrigen Lösung der Krystalle fällt Natronlauge eine farblose flockige Base, die bei längerem Stehen krystallinisch wird und nach dem Auswaschen und Trocknen bei $140-142^\circ$ schmilzt.

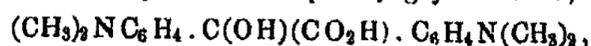
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}N_3O_2$.

Procente: C 69.0, H 7.4, N 13.4.

» » 69.0, » 7.4, » 13.5.

In Wasser wenig löslich, lässt sich die Base aus Benzol oder Alkohol umkrystallisieren, aus letzterem Lösungsmittel erhält man alkoholhaltige Krystalle vom Schmp. 162—163°. Die basischen Eigenschaften sind wie die des Tetramethyldiamidobenzhydrols nur schwach ausgeprägt; die gefärbten einsäurigen Salze werden durch Wasser allmählich zersetzt, sodass die blaue Farbe ihrer wässrigen Lösungen unter Abscheidung von Base verschwindet. Immerhin lässt sich die Verbindung wie das Hydrol auf tannirter Baumwolle fixieren; man erhält eine sehr reine, grünstichig-blaue Färbung, viel grüner wie die, welche das Hydrol erzeugt, mit welcher sie übrigens die Empfindlichkeit gegen Licht und Reagentien gemein hat.

Die Tetramethyldiamidodiphenylglycolsäure,



wurde bislang in Form ihrer Salze gewonnen. Zur Verseifung des Glycolsäureamids verfährt man genau wie oben für das Glycinamid beschrieben, beim Concentriren der wässrigen alkalischen Lösung scheidet sich das Kalisalz der Glycolsäure als rasch erstarrendes Oel ab. Man reinigt das Kalisalz durch Lösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Aether und erhält es so in Form feiner weisser, in Wasser sehr leicht löslicher Nadeln.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{COOK}$ Procente: K 11.1.

Gefunden » » 10.4.

Auch durch Abspaltung von Ammoniak aus der Amidocarbonsäure gelangt man zu derselben Verbindung. Bei gelindem Erwärmen der Amidocarbonsäure mit wenig concentrirter Salzsäure und Chlorzink erhält man eine tiefblau gefärbte Schmelze, aus welcher sich rasch Kryställchen mit grünem Oberflächenschimmer abscheiden. In ihrem Verhalten sowie in ihren Eigenschaften ist die Substanz den Salzen des ihr entsprechenden Amids sehr ähnlich.

Durch Ersatz der aliphatischen Wasserstoffatome im Tetramethyldiamidobenzhydrol durch kohlenstoffhaltige Gruppen wird also der Farbcharakter wesentlich modificirt:

$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol (Hydrol), blau.

$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, Tetramethyldiamidoglycolsäurenitril, grün.

$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CONH}_2) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, Tetramethyldiamidoglycolsäureamid, grünblau.

$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, Tetramethyldiamidoglycolsäure, grünblau.

Auch die Farbeintensität wird erheblich beeinflusst, die substituirten Hydrole färben schwächer als das Hydrol selbst.

Im chemischen Charakter besteht völlige Analogie mit dem Hydroly; die gefärbten Salze lassen sich zwar isoliren, verlieren jedoch durch Wasser theilweise die Säure und scheiden Base aus. Für Färbversuche eignen sich besser die oben erwähnten farblosen Salze der Leukoauramine; dieselben gehen beim Färbeprocess in die gefärbten Hydrolysalze über.

Biebrich a. Rh., Farbenfabrik von Kalle & Co.

602. Joachim Biehringer: Ueber Pyronine.

(Eingegangen am 26. November.)

Im letzten Hefte der Berichte ist unter dem Titel »Zur Kenntniss der Fluoresceinfarbstoffe« eine Arbeit von R. Möhlau und P. Koch¹⁾ erschienen, welche u. A. auch die Einwirkung von Form- und Acetaldehyd auf dialkylierte *m*-Amidophenole behandelt. Da ich seit einiger Zeit mit der Untersuchung der hierbei entstehenden, als »Pyronine« bezeichneten Farbstoffe beschäftigt bin, so sei es mir gestattet, die bisher erlangten Ergebnisse einstweilen ebenfalls zu veröffentlichen.

Die Pyronine sind rothe Farbstoffe der Di- und Triphenylmethanreihe, welche von A. Leonhardt & Co.²⁾ in Mühlheim (Hessen) und von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.³⁾ in Elberfeld in die Technik eingeführt worden sind. Als Ausgangskörper für ihre Darstellung dienen die Verbindungen, welche durch Condensirung von einem Molekül eines fetten oder aromatischen Aldehyds mit zwei Molekülen dialkyliertes *m*-Amidophenole entstehen. Von ersterem sind bisher Form- und Acetaldehyd, sowie der Benzaldehyd, seine Nitro-, Amido- und Oxyderivate, von den letzteren die Dimethyl- und Diäthylverbindungen der Reaction unterworfen worden; die entstehenden Producte sind Phenole tetraalkylierter Amidokörper der Diphenylmethan- und Diphenyläthan-, bzw. der Triphenylmethanreihe, gebildet nach der Gleichung: $RCHO + 2C_6H_3(NR_2)OH = H_2O + RCH[C_6H_3(NR_2)OH]_2$. Die Condensation gelingt theils direct beim Zusammenbringen beider Körper in weingeistiger Lösung, theils erst nach Zusatz von Condensationsmitteln, wie rauchender Salzsäure, Chlorzink, conc. Schwefelsäure zur weingeistigen oder eisessigsäuren

¹⁾ Diese Berichte 27, 2887.

²⁾ D. R.-P. No. 58955 vom 27. Juni 1889. Patentanmeldung L 5765 vom 25. Juni 1889 (nach Friedländer, Fortschritte der Tearfarbenfabrication II, 1887—1890 S. 63). D. R.-P. No. 59003 vom 27. Juni 1889.

³⁾ D. R.-P. No. 54190 und No. 62574 vom 11. April 1889.

Lösung. Sie findet aller Wahrscheinlichkeit nach in derselben Art und Weise statt, wie dies R. Meyer für das Fluoresceïn¹⁾ nachgewiesen hat, indem auch hier der Methankohlenstoff zu den beiden substituierenden Gruppen in *o*- und *p*-Stellung tritt.

In diesen Phenolen lässt sich durch intramoleculare Wasserabspaltung die Schliessung eines Rings bewirken. Nehmen wir an, dass die beiden Phenolhydroxyle die *o*-Stelle zum Methankohlenstoff einnehmen, so wird dabei ein sechsgliedriger, aus fünf C- und einem O-Atom bestehender Ring sich bilden, wie er für die Derivate des Pyrons bezeichnend ist



Diese Formel, die auch in dem Namen Pyronine für die zugehörigen Farbstoffe ihren Ausdruck findet, bringt sie zugleich in nahe Beziehung zu den Fluoresceïnen, für die ja R. Meyer ebenfalls den Pyronring nachgewiesen hat und zwar mit der ausdrücklichen, auch hier sich aufdrängenden Bemerkung, dass die Fluorescenz dieser Körper mit ihm in directer Beziehung stehe²⁾.

Die Anhydroverbindungen sind die Leukobasen der eigentlichen Farbstoffe, welche aus ihnen schon durch den Sauerstoff der Luft, rascher mit Hülfe von Oxydationsmitteln gebildet werden. Von letzteren seien besonders salpétrigsaures Natron, Eisenchlorid, die Superoxyde, Chloranil genannt. Die Farbstoffe sind Salze einer Base, welche nach der Formulirung, die ihr Hr. Möhlau in seiner oben genannten Abhandlung giebt, als Ammoniumbase erscheint. Es dürfte ihr wohl eher die Formel eines Carbinols zukommen, eine Formel, welche die Aehnlichkeit der Base mit andern Carbinolbasen, so besonders mit der Rosanilinbase auch äusserlich zum Ausdruck bringt



Für die von mir beabsichtigte Untersuchung wurden mir von der Firma A. Leonhardt & Co. einige Producte ihrer Fabrication zur Verfügung gestellt, wofür ich der genannten Firma zu bestem Dank verpflichtet bin.

Die Pyronine kommen als Chlorzinkdoppelsalze in Form dunkelrother Pulver mit grünlichem Oberflächenschimmer in den Handel, welche beim Verstäuben einen süsslichen Geschmack auf der Zunge erregen. In Wasser lösen sie sich mit tiefrother Farbe und prächtig gelber Fluorescenz. In eine für die Analyse geeignete Form konnten sie nicht gebracht werden, weshalb ich es vorzog, die Farbstoffe synthetisch aufzubauen, um so zu reineren Producten zu gelangen.

Die beiden alkylirten Amidophenole, Dimethyl- und Diäthylamidophenol, verdanke ich der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3376; 24, 1412; 25, 1385, 2118, 3586.

²⁾ Diese Berichte 24, 1413.

Man erhält sie aus den *m*-Amidoverbindungen des Dimethyl- und Diäthylanilins¹⁾ mit Hilfe der Diazoverbindungen, sowie durch directe Behandlung des *m*-Amidophenols mit Alkylhalüren, oder einfacher durch Erhitzen seines Chlorhydrats mit dem entsprechenden Alkohol unter Druck²⁾. Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel stellt sie durch Schmelzen der alkylirten Amidobenzolsulfosäuren mit Aetznatron dar³⁾; Leonhardt & Co. durch Erhitzen von Resorcin mit Dimethyl- und Diäthylamin unter Druck auf 200°⁴⁾. Die von der Fabrik gelieferten Präparate stellten roth gefärbte Stücke dar, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin vom beigemengten Harz befreit wurden.

Dimethyl-*m*-amidophenol löst sich leicht in Weingeist, Aether, Benzol, Aceton, weniger in heissem Ligroin und heissem Wasser. Es löst sich ferner leicht in Säuren und Alkalien und wird aus der sauren Lösung durch essigsaures Natron nicht gefällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}NO$

Procente: N 10,2.

Gef. » » 10,5.

Ammoniakalische Silberlösung reducirt es in der Wärme unter Abscheidung eines Silber spiegels⁵⁾, ebenso in salzsaurer Lösung Goldchlorid unter Abscheidung eines Goldspiegels. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid geschüttelt, giebt es ein Benzoylderivat.

Das Diäthyl-*m*-amidophenol verhält sich in allen Stücken ebenso. Schmp. 74°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}NO$.

Procente: N 8,5.

Gef. » » 8,3.

Condensirung von Formaldehyd mit Dimethyl-*m*-amidophenol.

1) Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan.

Nach der Vorschrift von Leonhardt & Co.⁶⁾ wurden 56 g (2 Mol.) Dimethyl-*m*-amidophenol in 120 ccm Weingeist gelöst, wobei Erniedrigung der Temperatur stattfindet, und dann mit 16 ccm einer

¹⁾ Groll, diese Berichte 19, 200.

²⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik D. R.-P. No. 44002 v. 13. Nov. 1887.

³⁾ D. R.-P. No. 44792 vom 18. März 1888.

⁴⁾ D. R.-P. No. 49060 vom 1. December 1888.

⁵⁾ Dieses Redactionsvermögen ist sehr auffallend, da nach den Erfahrungen der photographischen Praxis unter den Körpern dieser Art nur die *o*- und *p*-Verbindungen als Entwickler dienen können; vergl. dazu R. Meyer's Jahrbuch der Chemie II, S. 533 ff.

⁶⁾ D. R.-P. No. 58955.

40 procentigen Formaldehydlösung versetzt. Nach einiger Zeit beginnt das Gemisch sich von selbst zu erwärmen und scheidet allmählich das Reactionsproduct in krystallisirter Form ab. Die Krystalle, welche durch harzige Nebenproducte roth gefärbt sind, werden von der Mutterlauge getrennt, getrocknet und mehrere Male aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält dann den Körper in rosenrothen, glänzenden Blättchen.

Aus der bei der Condensirung entstehenden Mutterlauge setzt sich bei längerem Stehen ein roth gefärbtes Harz ab, dem durch kochendes Ligroin ein noch nicht näher charakterisirtes, krystallisirbarer Körper zu entziehen ist.

Das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}]_2$, ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser; es löst sich leicht in Aceton, in heissem Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in heissem Petroleumbenzin und Ligroin. Den Schmelzpunkt habe ich zu 178° gefunden, während ihn Möhlau und Koch zu 175° angeben¹⁾. Das lufttrockne Product wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 71.3, H 7.7, N 9.8.

Gef. » » 71.0, » 8.1, » 9.9.

Es löst sich ferner leicht in Säuren und Alkalien. Aus der sauren Lösung wird es durch essigsaures Natron abgeschieden. Die Lösung in Ammoniak wird an der Luft blau. Das Chlorhydrat krystallisirt in schwach rosa gefärbten Tafeln, die bei 110° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Procente: Cl 18.8.

Gef. » » 18.8.

Eine directe Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da das Salz bei Wasserbadtemperatur bereits Salzsäure abgibt.

In wässriger Lösung mit Chlorzink und Kochsalzlösung versetzt, scheidet es ein Chlorzinkdoppelsalz in Nadeln ab.

Das Condensationsproduct reducirt ferner in der Wärme ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels.

Auch ein Benzoylderivat desselben wurde dargestellt. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid im Ueberschuss geschüttelt, gab es ein violet gefärbtes Harz, das mehrmals aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Man erhält dann das Chlorhydrat des Benzoylderivates in schönen weissen, sich verfilzenden Nadeln, welche durch Auswaschen mit Aether von etwa entstandener Benzoesäure befreit werden. In essigsaurer Lösung mit aufgeschlämmtem Bleisuperoxyd versetzt, giebt der Körper eine schöne blaue Färbung. Schmp. 141° .

¹⁾ a. a. O. S. 2896.

Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd,
 $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{O}$.

Die Schliessung des Pyronringes im Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan wurde nach der von Leonhardt & Co. in ihrer oben angeführten Patentanmeldung vorgezeichneten Weise durchgeführt.

30 g des Condensationsproductes wurden nach und nach und unter Umschütteln in die fünffache Menge englischer Schwefelsäure eingetragen, worin sie sich unter Erwärmen lösten. Dann wurde das Ganze noch längere Zeit auf dem Wasserbade bis zur völligen Durchführung der Reaction erhitzt, wobei die anfangs braune Flüssigkeit allmählich einen gelblich-rothen Stich annimmt. Das Ende der Reaction wurde daran erkannt, dass eine Probe der Flüssigkeit nach dem Ausfällen der gebildeten Anhydrobase mit Natronlauge im Filtrate auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure kein Amidophenol mehr abschied.

Das Ganze wurde in Wasser gegossen, gekühlt und mit Natronlauge unter Zusatz von Eisstücken übersättigt. Der flockige rothgefärbte Niederschlag wird bei Gaslicht abfiltrirt und in einer Kohlensäureatmosphäre unter Lichtabschluss getrocknet. Dann wird derselbe mit Petroleumbenzin ausgekocht. Aus der gelblich gefärbten Lösung krystallisirt die Anhydrobase zuerst in weissen Warzen, dann in schönen stark glänzenden Nadeln oder Tafeln. Sie wurden im Wasserstoffstrom bei 80° getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 76.1, H 7.0, N 10.45.

Gef. » » 76.0, » 7.7, » 10.1.

Der Schmelzpunkt wurde zu 116° bestimmt.

Der farblose Körper löst sich in der Kälte sehr leicht in Chloroform, Aether, Benzol, Aceton, leicht in Weingeist, Petroleumbenzin und Ligroïn. Charakteristisch ist seine ungemein starke Oxydirbarkeit zumal unter dem Einflusse des Lichts. Ein mit der Lösung des Körpers in Petroleumbenzin getränktes Papier wird am Sonnenlicht sofort roth, weniger rasch im zerstreuten Tageslicht. Auch die krystallisirte Substanz unterliegt einer raschen Röthung. Die Darstellung des Körpers ist daher bloss bei künstlicher Beleuchtung auszuführen.

Bei dem Auskochen der rohen Anhydrobase mit Petroleumbenzin hinterbleibt ein roth gefärbter Rückstand. Derselbe lässt bei Behandlung mit heissem Ligroïn oder Aether einen Körper in Lösung gehen, der auf Zusatz von Weingeist, zumal zum ätherischen Auszug eine prachtvolle blaue Fluorescenz zeigt. Auf Zusatz einer Säure schlägt die blaue Fluorescenz in eine grüne um. Derselbe entsteht durch weitere Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die Anhydrobase und zwar wahrscheinlich unter Abspaltung der Dimethylaminingruppen; wenigstens deutet darauf der starke Amingeruch

der mit Natronlauge übersättigten Säure. Da er durch Oxydationsmittel nicht verändert wird, so geht er auch in den technisch dargestellten Farbstoff über; er kann in diesem nachgewiesen werden, wenn man die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser versetzt, dann mit Aether schüttelt und zum ätherischen Auszug etwas Weingeist fügt.

Mit der Untersuchung dieses Körpers bin ich zur Zeit beschäftigt.

Oxydation der Anhydrobase. Dieselbe wird in heissem Benzol gelöst und nach dem Abkühlen allmählich mit einer gesättigten Lösung von Chloranil in Benzol, die in 100 ccm 4.174 g des Chinons enthält, versetzt. Dabei scheidet sich das Oxydationsproduct sofort in Form eines flockigen voluminösen Niederschlags aus. Man setzt so lange Chloranillösung hinzu, als die einfallenden Tropfen noch einen Niederschlag erzeugen, filtrirt die dicklich gewordene Flüssigkeit und erhält dann die Farbbase nach dem Trocknen als eine sehr voluminöse rothe Masse.

Aus dieser wird durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure das Chlorhydrat der Farbstoffbase gewonnen, welches durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in stahlblau glänzenden Nadeln erhalten wird.

Aus dem Chlorhydrat erhält man durch Füllen mit Natronlauge die Farbstoffbase als einen röthlich gefärbten dem Rosanilin gleichenden flockigen Niederschlag, der beim Liegen an der Luft dunkler wird. Sie löst sich in der Wärme leicht in Weingeist, Chloroform, Aceton, Benzol, wenig in Ligroïn und Aether. Die Lösungen in Weingeist und Aceton sind roth und zeigen gelbe Fluorescenz. Die Lösung in Benzol ist röthlich und ohne Fluorescenz, die Lösungen in Ligroïn und Aether sind schwach gelblich gefärbt. Auf Zusatz von Essigsäure etc. zeigen dieselben sofort die prachtvolle Färbung des Pyronins. Es ist dies ein Merkmal, welches die Pyroninbase mit der Rhodaminbase theilt, deren Lösungen in Aether und Benzol dieselbe Eigenschaft aufweisen ¹⁾.

Condensation von Acetaldehyd mit Dimethyl-*m*-amidophenol.

Möhlau und Koch haben das hierbei entstehende Aethylidene-tetramethyl-di-*m*-amidophenol $\text{CH}_3\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]_2$ ebenfalls beschrieben. Ich habe den Körper in der Weise dargestellt, dass ich 28 g des Phenols in 60 ccm Alkohol löste, dann 4.6 g Acetaldehyd und 6 ccm rauchender Salzsäure hinzusetzte und stehen liess. Die Salzsäure erleichtert die Condensation ganz wesentlich; auch Chlorzink wirkt in diesem Sinne. Die Condensation ist keine vollständige, da die Reactionsflüssigkeit immer stark nach Aldehyd riecht.

¹⁾ D. R.-P. No. 44002 vom 13. Nov. 1887.

Nach längerem Stehen wurde das Ganze in Wasser gegeben und die Salzsäure durch Zusatz von essigsäurem Natron abgestumpft, wobei das Reactionsproduct in Form eines dunkelgefärbten, allmählich krystallinisch werdenden Harzes ausfiel. Durch mehrmaliges Umlösen in Weingeist und Kochen mit Thierkohle konnte dasselbe in rein weissen Krystallen erhalten werden. Das Condensationsproduct zeigte den Schmelzpunkt 167° , während der von Möhrlau und Koch hergestellte, wie es scheint, nicht ganz reine Körper bei 140° schmolz.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{24}N_2O_3$.

Procente: C 72.00, H 8.0, N 9.33.

Gef. » » 72.25, » 8.4, » 9.46.

Es ist in der Wärme ziemlich leicht löslich in Weingeist, Benzol, Aceton, schwerer in heissem Ligroin, Es löst sich ferner in Säuren und Alkalien. Mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann's Methode behandelt giebt es ein Benzoylderivat, das in weingeistiger Lösung mit Essigsäure und aufgeschlämmtem Bleisuperoxyd versetzt nur schwache Bläuung zeigt. — Weitere Mittheilungen hoffe ich bald folgen lassen zu können.

Braunschweig, Technische Hochschule. Laboratorium für analytische und technische Chemie.

603. K. Olszewski: Zur Berichtigung:

(Eingegangen am 28. November.)

Im 27. Jahrgang dieser Berichte, S. 2767 veröffentlichte Hr. Lothar Meyer eine von Hrn. Hainlen ausgeführte Arbeit, betitelt »Die niederen Paraffine: Aethan und Propan«. Im Eingange zu dieser Arbeit behauptet der Verfasser, dass vom flüssigen Aethan und Propan fast gar nichts bekannt sei. Diese Behauptung veranlasst mich zu der Erklärung, dass ich mich bereits vor fünf Jahren mit der Verflüssigung des Aethans und Propan befusste, wobei ich die Siedetemperaturen, die kritischen Temperaturen und die kritischen Drucke für diese Gase bestimmt habe. Die Resultate meiner Arbeit sind im 20. B. der Abhandlungen der Krakauer Akademie der Wissenschaften f. 1889 und im französischen Auszuge (Januarheft f. 1889 des Bulletin International dieser Akademie) unter dem Titel: »K. Olszewski: Sur l'ethane et le propane liquides« enthalten.

Ein Referat über diese Arbeit befindet sich auch in Fittica's Jahresbericht f. 1889, S. 155. Da sich aber in das letzterwähnte Referat einige Fehler eingeschlichen haben, so erlaube ich mir die

Resultate meiner Arbeit nochmals nach dem Wortlaute des citirten Auszuges kurz anzugeben:

Das Aethan erhielt ich durch Zersetzung des Zinkäthyls mittels Wasser und das Propan nach Schorlemmer's Methode, durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Isopropyljodid. Um diese Gase zu reinigen, habe ich dieselben bei niedriger Temperatur (bei Anwendung des flüssigen Aethylens als Kältemittel) verflüssigt und dieselben einer mehrmaligen Destillation unterworfen. Es wurden hernach die kritischen Punkte, wie auch die Siedetemperaturen der so gereinigten Gase bestimmt.

Die verflüssigten Gase zeigten folgende Dampfspannungen:

Aethan.	
Temperatur	Druck
+ 34° (kritische Temp.)	50.2 Atm. (kritischer Druck)
+ 29°	46.7 »
+ 23.5°	40.4 »
0°	23.8 »
— 93° (Siedepunkt)	1 »
— 151°	noch flüssig.

Propan.	
Temperatur	Druck
+ 97° (kritische Temp.)	44 Atm. (kritischer Druck)
+ 49°	18 »
+ 43°	15.7 »
+ 30°	11.1 »
+ 20°	8.8 »
+ 10°	7.4 »
0°	5.0 »
— 45° (Siedepunkt)	1 »
— 151°	noch flüssig.

Offenbar haben die HHrn. Verfasser diese meine Arbeit übersehen.

Krakau, Chemisches Universitätslaboratorium.

604. Richard Wolffenstein: Concentration und Destillation von Wasserstoffsperoxyd.

(Eingeg. am 30. Novemb.)

Das Wasserstoffsperoxyd ist seit seiner Entdeckung durch Thénard zum Gegenstand einer überaus grossen Zahl von Untersuchungen gemacht worden. Es verdankt dies einerseits seinem interessanten chemischen Charakter, andererseits aber auch der Rolle, die man ihm wegen seines Auftretens in der Atmosphäre auf pflanzenbiologische Vorgänge zugeschrieben hat. Da das Wasserstoffsperoxyd aber nur in geringer Menge in den atmosphärischen Niederschlägen enthalten ist, so hat man sich mehr mit der scharfen Charakterisirung minimaler Quantitäten beschäftigt, als mit der Concentration und Reinigung grösserer Mengen.

In dieser letzteren Beziehung hat Hanriot¹⁾ die bemerkenswertheste Arbeit geliefert. Er konnte durch Erwärmen verdünnter Wasserstoffsperoxydlösungen im Vacuum eine concentrirte Wasserstoffsperoxydlösung erhalten, die 267 Volumina Sauerstoff zu entwickeln im Stande war. Dies war aber auch die äusserst erreichbare Grenze, denn bei weiteren Concentrationsversuchen zersetzte sich dieses Wasserstoffsperoxyd unter Abgabe von so viel Sauerstoff, dass sich ein Vacuum überhaupt nicht mehr halten liess.

Im Jahre 1892 veröffentlichten dann Talbot und Moody²⁾ eine ausführliche Untersuchung über Wasserstoffsperoxyd, die sich in Bezug auf Concentrationsversuche etwa in gleicher Richtung wie die Hanriot'sche Arbeit bewegt. Sie erhielten ein 294 Volumina Sauerstoff enthaltendes Wasserstoffsperoxyd. Eine Methode, die sie ferner zur Reinigung des Wasserstoffsperoxyds angeben, scheint nicht sehr glücklich gewählt zu sein.

Schliesslich ist noch eine Veröffentlichung von Schilow³⁾ zu erwähnen, der bei der Aetherextraction einer mit Soda versetzten dreiprocentigen Wasserstoffsperoxydlösung eine 50procentige reine Wasserstoffsperoxydlösung erhalten hat. Diesen Versuch konnte ich nicht bestätigt finden.

Bei einer Untersuchung mit Wasserstoffsperoxyd beobachtete ich nun, dass dasselbe an und für sich gegen Wärmeeinwirkung durchaus keine so labile Verbindung ist, wie allgemein angenommen wird. Nur ganz bestimmte Substanzen sind es — diese allerdings oft schon

¹⁾ Hanriot, Comptes rendus 100, 57, 172.

²⁾ Talbot und Moody, Journal of Analytical and applied Chemistry (America) 1892, S. 650.

³⁾ Schilow, Russische physikalisch-chemische Gesellschaft, Sitzung vom 13./25. Mai 1893.

in geringster Menge — welche dem Wasserstoffsperoxyd seine leichte Zersetzbarkeit erteilen.

Es ergaben sich vornehmlich drei Hauptpunkte, auf die besondere Rücksicht zu nehmen ist.

Das Wasserstoffsperoxyd muss frei sein:

1. Von allen alkalisch reagirenden Verbindungen.
2. Von jeder Spur der Schwermetallverbindungen.
3. Von festen Körpern jeder Art, auch von ganz indifferentem chemischen Charakter.

Genügt ein Wasserstoffsperoxyd diesen Bedingungen, so ist es gegen den Einfluss der Wärme widerstandsfähiger und hierauf beruht die im Folgenden angegebene Methode, Wasserstoffsperoxydlösungen unbeschränkt zu concentriren und zu destilliren.

Die Prüfung auf den Gehalt an Wasserstoffsperoxyd geschah bei allen folgenden Versuchen durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung und zwar wurden dazu, je nach der Art des Versuches, zwei verschieden eingestellte Titerlösungen benutzt. Die eine erforderte für je 1 g dreiprocentiges Wasserstoffsperoxyd = 31.5 ccm Kaliumpermanganat, die andere war 15 Mal stärker, sie verlangte für dieselbe Menge Wasserstoffsperoxyd nur 2.1 ccm. Als Ausgangsmaterial diente gewöhnlich eine dreiprocentige, käufliche Wasserstoffsperoxydlösung.

Die ersten Concentrationsversuche nahm ich auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raum von 68 mm Druck vor.

1. 157 g 3 procentiges H_2O_2 wurden zu einem 10 procentigen concentrirt. Ausbeute: 100 pCt.
2. 125 g 2 procentiges H_2O_2 wurden zu einem 17.8 procentigen concentrirt. Ausbeute: 99.5 pCt.
3. 444.9 g 3 procentiges H_2O_2 wurden zu einem 43.9 procentigen concentrirt. Das Destillat enthält 0.38 pCt. H_2O_2 . Ausbeute: 99.7 pCt.
4. 132.2 g 3 procentiges H_2O_2 wurden zu einem 49.5 procentigen concentrirt. Das Destillat enthält 0.28 pCt. H_2O_2 . Ausbeute: 99.2 pCt.

Ein Concentrationsversuch im Atmosphärenraum ergab folgendes Resultat:

1. 127 g von 9.6 procentigem H_2O_2 wurden im Oelbad bei 160—170° C. bis zu starker Sauerstoffentwicklung erwärmt. Der Rückstand war dann 20.2 procentig; das Destillat enthielt 2.5 pCt. H_2O_2 . Ausbeute: 87.1 pCt.

Um bei der Concentration grosser Mengen verdünnten Wasserstoffsperoxyds das überschüssige Wasser auf bequemere Weise als durch Destillation im Vacuum zu entfernen, nahm ich die Concentrationsversuche in Abdampfschalen auf dem Wasser- oder Sandbade vor.

1. Eine Schale mit 905 g 3 procentigen Wasserstoffsuperoxyds wurde auf einem Strohkranz in ein 80° C. warmes Sandbad gestellt, wodurch die Innentemperatur der Wasserstoffsuperoxydlösung 37° C. annahm.

Man erhielt dann ein 17.3 procentiges H_2O_2 mit 94.7 pCt. Ausbeute
 » » » » 36.8 » » 92.3 » »
 » » » » 54 » » 75.5 » »

Dieser Versuch nahm aber der niederen Temperatur wegen, bei der die Verdampfung stattfand, mehrere Tage in Anspruch.

Viel schneller führten die folgenden Versuche zum Ziel, bei denen die Schalen mit dem zu concentrirenden Wasserstoffsuperoxyd direct auf dem Wasserbade standen. Zweckmässig setzt man die Abdampfschalen in etwas kleinere Oeffnungen des Dampfbades, als es ihrer Grösse eigentlich entspräche, und lässt die Temperatur der Wasserstoffsuperoxydlösungen nicht über ca. 75° C. steigen.

1. 1000g 3 proc. H_2O_2 ergaben ein 19.2 proc. H_2O_2 mit 84.05 pCt. Ausbeute
 2. 2050g » » » » 32.4 » » 70.5 » »
 3. 1100g » » » » 9.8 » » 90.4 » »
 20.1 » » 78.5 » »
 47.7 » » 61.8 » »
 4. 802g 4.5 proc. » » » 8.7 » » 89.7 » »
 14.7 » » 79.4 » »
 50.7 » » 64.1 » »
 61.2 » » 52.01 » »
 66.6 » » 28.3 » »

Besonders aus dem letzten Versuche zeigt es sich deutlich, dass bei weiterer Concentrirung der eingeengten Wasserstoffsuperoxydlösungen, die Ausbeute unverhältnissmässig rasch im Verhältniss zur Concentration abnimmt. Die erheblichen Verluste waren aber, wie man beobachten konnte, nur zum kleineren Theil durch Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bedingt, sondern besonders dadurch, dass Wasserstoffsuperoxyd aus den concentrirten wässrigen Lösungen in der Wärme unzersetzt verdampft, — die Wasserstoffsuperoxyddämpfe sind in der Hitze also beständig. Daher erhielt man auch, als das Eindampfen 3 procentiger Wasserstoffsuperoxydlösungen statt in einer Abdampfschale in einem Becherglase vorgenommen wurde, eine höhere Ausbeute, nämlich 56 pCt. eines 64.7 procentigen Wasserstoffsuperoxyds. Die Ausbeute ist in diesem Falle besser, als bei dem Verdampfen in flachen Schalen, weil sich an den Wänden des Becherglases im Verhältniss mehr Wasserstoffsuperoxyd wieder condensiren kann.

Die Beständigkeit des Wasserstoffsuperoxyds beim Erwärmen geht auch aus folgender Versuchsreihe hervor. Es wurden im Schiessrohr 2 Stunden lang bei 80° C. erhitzt:

1. Ein 9.3 procentiges H_2O_2	. . .	Ausbeute: 96.9 pCt.
2. » 47.7 »	. . .	82.5 »
3. » 48 »	. . .	74.1 »
4. » 68.1 »	. . .	74.05 »

Die Flüchtigkeit der Wasserstoffsperoxyddämpfe veranlasste den Versuch, das Wasserstoffsperoxyd direct im luftverdünnten Raum zu destilliren. Zu diesem Behufe wurde das bis auf ca. 50–60 pCt. eingedampfte Wasserstoffsperoxyd zuerst noch mit Aether extrahirt, um es von den ausgeschiedenen Thonerdeflocken zu befreien, welche einen zersetzenden Einfluss auf dasselbe bei der Destillation ausüben würden. Die wasserlöslichen Verunreinigungen, welche sich im käuflichen Wasserstoffsperoxyd vorfinden, wie z. B. Phosphorsäure¹⁾, kann man indess durch die Extraction mit Aether keineswegs vom Wasserstoffsperoxyd trennen, da aus einer wässrigen Wasserstoffsperoxydlösung das Wasserstoffsperoxyd nie allein in den Aether geht, sondern stets mit Wasser gemischt. So führte bei der Extraction mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels

ein 48 procentiges Wasserstoffsperoxyd zu einem 73.8 procentigen,
 » 45 » » » » 73.5 »

1. Dieses letztere so erhaltene Wasserstoffsperoxyd wurde nun aus dem Wasserbade bei 65 mm Druck destillirt und das Destillat in zwei Fractionen von 71–81° C. und 81–85° C. aufgefangen. Die erste Fraction enthielt ein 44.4 procentiges Wasserstoffsperoxyd, die zweite ein 90.5 procentiges. Ausbeute: 90.2 pCt.

Die 90.5 pCt. Wasserstoffsperoxyd haltende Lösung wurde dann nochmals fractionirt destillirt und erwies sich dabei die von 84–85° siedende Menge als 99.1 procentiges reines Wasserstoffsperoxyd.

2. Ein Destillat, das von	
80–83° C. (bei 68 mm Druck) sott,	enthielt 94.7 pCt. H_2O_2 .
82–85° C. » » » » »	96.06 » »
3. Ein Destillat, das von	
53–73° C. (bei 68 mm Druck) sott,	enthielt 14.4 pCt. H_2O_2 .
73–80° C. » » » » »	55.4 » »
80–83° C. » » » » »	82.3 » »

¹⁾ Der Phosphorsäurenachweis ist im Wasserstoffsperoxyd nicht auf die gewöhnliche Weise durch molybdänsaures Ammoniak zu führen, da durch den oxydirenden Einfluss des Wasserstoffsperoxyds sich lösliche, übermolybdänsaure Verbindungen bilden. Erst nach Zerstörung des Wasserstoffsperoxyds, was z. B. durch Zusatz von Ammoniak und etwas Platinschwamm geschehen kann, ist ein solcher Nachweis möglich. S. auch Werther, Journ. für prakt. Chem. 83, 195. Schön, Zeitschr. für analyt. Chem. 9, 41. Bärwald, Chem. Centralbl. 1885, 424. Denigès, Compt. rend. 110, 1007. Péchard, Compt. rend. 112, 720.

Aus allen bisher angeführten Versuchen geht also hervor, dass sich das dreiprocentige Wasserstoffsperoxyd bis ca. 45 pCt. concentriren lässt, ohne dass sich irgendwie erhebliche Mengen von Wasserstoffsperoxyd dabei verflüchtigen, dann aber nimmt die Flüchtigkeit des Wasserstoffsperoxyds mit steigender Concentration rasch zu, bis schliesslich bei 68 mm Druck und 84—85° C. fast vollkommen wasserfreies Wasserstoffsperoxyd überdestillirt. Dieses ist frei von jeder Verunreinigung. Es bildet eine wasserklare syrupöse Flüssigkeit, die nicht so leicht wie Wasser benetzt. An der Luft verdunstet es. Auf die Haut gebracht, ruft es ein empfindliches, prickelndes Gefühl hervor und erzeugt äusserlich weisse Flecken, die indess nach einigen Stunden wieder verschwinden. Was seine Reaction gegen Lakmus betrifft, so fand Hanriot, dass es sauer reagirt, eine Angabe, die Talbot und Moody später bestritten.

Zur Entscheidung dieser Frage führte ich den Versuch so aus, dass destillirtes, sauer reagirendes Wasserstoffsperoxyd mit Soda schwach alkalisch gemacht und nochmals der Destillation unterworfen wurde. Aber wiederum destillirte saures Wasserstoffsperoxyd über, so dass an der sauren Natur des Wasserstoffsperoxyds nicht mehr zu zweifeln ist. Hervorzuheben ist aber, dass ein verdünntes, z. B. ein 1.5procentiges Wasserstoffsperoxyd vollkommen neutral ist.

Was die Gefrierpunktsverhältnisse der Hydrate vom Wasserstoffsperoxyd betrifft, so untersuchte ich die Hydrate $H_2O_2 + H_2O$ und $H_2O_2 + 2H_2O$, die durch Vermischen concentrirter Wasserstoffsperoxydlösungen mit Wasser leicht zu erhalten waren. Beide Hydrate gefrieren bei $-20^\circ C.$ noch nicht, sondern erst in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure mit Aether.

Die Gewinnung des reinen, destillirten Wasserstoffsperoxyds aus dem käuflichen, 3procentigen lässt sich noch einfacher bei Verarbeitung kleinerer Mengen — 500 bis 1000 g — mit Umgehung der Aetherextraction durchführen, indem man einfach die ganze Masse des Wasserstoffsperoxyds abdestillirt.

300 g 3procentiges Wasserstoffsperoxyd wurden aus dem Wasserbade bei 68 mm Druck überdestillirt. Ausbeute 80.1 pCt.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Destillationsversuche im luftverdünnten Raume wurden bei 68 mm Druck vorgenommen.

Ein kleineres Vacuum wurde absichtlich nicht gewählt, um die allgemeine Anwendbarkeit der Methode auch in etwas weiteren Grenzen zu beweisen. Nur bei dem folgenden Versuche wurde ein Vacuum von 10 mm Druck gehalten, wodurch sich die Ausbeute an destillirtem Wasserstoffsperoxyd noch erhöhen liess.

500 g 3procentiges H_2O_2 wurden aus dem Wasserbade bei 10 mm Druck direct abdestillirt. Ausbeute 87 pCt.

Wünscht man ein stärkeres, destillirtes Wasserstoffsperoxyd zu erhalten, so lässt sich dies durch fractionirtes Auffangen des Destillates leicht erzielen.

Wie schon bemerkt, ist diese zuletzt angegebene Methode die bequemste zur Darstellung kleinerer Mengen chemisch reinen Wasserstoffsperoxyds. Falls man grössere Quantitäten destillirten Wasserstoffsperoxyds erhalten will, wird man zweckmässig das käufliche, 3procentige Wasserstoffsperoxyd (welches den Anfangs der Abhandlung besprochenen Bedingungen an Reinheit genügen muss) erst auf dem Dampfbade bis ca. 20 pCt. eindampfen, dann im Vacuum bis zu etwa 50—55 pCt. concentriren, mit Aether ausziehen und schliesslich im Vacuum abdestilliren.

Nach diesem Verfahren lässt sich also chemisch reines Wasserstoffsperoxyd in jeder beliebigen Concentration leicht darstellen.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

Berichtigungen:

- Jahrg. 27, Heft 16, S. 2924, Z. 6 v. o. lies: »Triphenyltetrazoliumchlorid« statt »Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester«.
- » 27, » 16, » 2925, » 9 v. u. lies: »Formazylameisensäure« statt »Formazylcarbonsäure«.
- » 27, » 16, » 2926, » 7 u. 8 v. o. lies: »Formazylameisensäure« statt »Formazylcarbonsäure«.
- » 27, » 17, » 3055, » 3 v. o. lies: »Triphenylsulfonäthan« statt »Triphenylsulfonmethan«.

Inhaltsangabe zu No. 19.

	Seite		Seite
Sitzung vom 10. December 1894	3313	621. Zelinsky, N. und Doroschewsky, A. , Ueber Allentetracarbonäureester	3374
Mittheilungen:		622. Mühlau, Richard , Ueber die Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester	3376
605. Weil, Hugo , Condensationen mit Formaldehyd	3314	623. Nietzki, R. und Braunschweig, E. , Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Orthonitrophenylhydrazin	3381
606. —, Ueber das Tetramethyldiamidobenzhydrol	3316	624. Olgiasi, L. , Beiträge zur Kenntnis der Diphenylbenzole	3385
607. Ris, C. , Beitrag zur Constitution der Safranine	3318	625. Bodenstein, Max , Kalischmelze der Stearol- und Hehenolsäure	3397
608. Hofmann, K. A. , Neue Bildungsweisen von Thiodiphenylamin	3320	626. Zelinsky, N. , Notiz über Natrium- und Kaliumnitromethan	3406
609. Salkowski, E. , Ueber die Kohlehydrate der Hefe	3325	627. Lippmann, Edmund O. von , Ueber zwei merkwürdige Zersetzungsproducte des Rohrzuckers	3408
610. Hoppe-Seyler, F. , Ueber Chitin und Cellulose	3329	628. —, Ueber ein Vorkommen von Vanillin	3409
611. Hjelt, Edv. , Ueber die Geschwindigkeit der Cumarinbildung	3331	629. Eckenroth, Hugo und Koek, Karl , Zur Kenntniss des thio-kohlensauren Diphenylesters und seiner Homologen. II.	3410
612. Best, O. , Oxyterpenylsäure, ein Oxydationsproduct des Carvols (Carvons) mit Permanganat. (Erwiderung.)	3333	630. Bamberger, Eug. , Ueber den p-Nitrodiazobenzolmethylester	3412
613. Jannasch, P. , Ueber die Trennung des Arsens, des Zinns oder des Antimons von Blei, Kupfer, Silber, Cadmium, Kobalt, Nickel u. s. f.	3335	631. —, und Kitschelt, M. , Ueber eine Synthese des Chinolins (und Skatols)	3421
614. Kehrman, F. , Ueber Chinonimide und Aminochinone	3337	632. —, und Goldschmidt, Carl , Ueber ein Stereoisomeres des Zimmtaldehyds	3428
615. —, Zur Constitution der Fluorindine und Rosinduline	3348	633. Pawlewski, Br. , Ueber die Einwirkung von Phtalylehlorid auf die Dinitrodiazoamidobenzole	3430
616. Werner, A. und Sonnenfeld, E. , Ueber Hydroxylaminessigsäure und α -Hydroxylaminpropionsäure	3350	634. Christomanos, A. C. , Ueber künstliches Eis	3431
617. Meyer, Richard u. Schäfer, Julius , Ueber einige alkylirte Azokörper. Ein Beitrag zur Theorie des Färbens	3355	635. Schiff, Robert und Tarugi, N. , Ausschluss des Schwefelwasserstoffstroms aus der qualitativen Analyse. Dessen Ersatz durch Thioessigsäure	3437
618. Staedel, W. , s-Di-o-diamidobenzophenon	3362	636. Reitter, H. , Zur Kenntnis der Acensäure	3440
619. Zincke, Th. , Nachträgliche Bemerkungen zu der Mittheilung V. über die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und o-Amidophenol	3364		
620. Kahlbaum, Georg W. A. und Wirkner, C. G. von , Das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen; Hr. U. Dühring zur Antwort	3366		

	Seite		Seite
637. Jannasch, P. u. Weller, M., Ueber die Derivate des Isodurolo	8441	647. Duden, P., Ueber eine Bildungweise von Hydrazin auf anorganischem Wege	8498
638. Schiller-Wechsler, M., Ueber Thioderivate des β -Naphthols	8448	648. Hosvay von Nagy-Hosva, Ludwig, Von den bei der Aufeinanderwirkung von Ozon und Ammoniak sich bildenden Nebenproducten	8500
639. Ruhemann, S. und Orton, K. J. P., Studien in der Pyridinreihe, ein Beitrag zur Configuration der Aconitsäure	8449	649. Aschan, Ossian, Ueber die Darstellung des Bromcamphersäureanhydrids und der Lauronsäure	8504
640. Reverdin, Frédéric, Ueber eine neue Darstellungweise der Naphtholsulfosäure, $C_{10}H_6 \cdot OH \cdot SO_3H (1.4)$	8458	650. Winterstein, E., Berichtigung	8508
641. Schunck, E. und Marchlewski, L., Zur Kenntniss des Naphthazarins und über die Bildung der Naphthocyaninsäure	8462	651. Gabriel, S. und Posner, Theodor, Zur Kenntniss der halogenisirten Amine	8509
642. Koenigs, W. und Meyer, Carl, Ueber die Sulfocamphylsäure III	8465	652. Schulze, E. und Frankfurt, S., Ueber β -Lävulin	8525
643. Walden, P., Zur Constitution der Ricinölsäure und ihrer Derivate	8471	653. Hantzsch, A., Zur Stereoisomerie der Diazoverbindungen und speciell der Diazosulfonsäuren	8527
644. Fischer, Emil, Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. II.	8479	Berichtigungen	8548
645. Graebe, C. u. Ullmann, F., Darstellung von <i>o</i> -Aminobenzophenon und Synthese von Acridon	8488	Generalversammlung vom 14. December 1894	8549
646. Baeyer, Adolf, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe	8486	Referate: Siehe nachstehend.	
		Bericht über Patente von Ulrich Sachse: Siehe nachstehend.	

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Aschan, O. 8504.	Hosvay von Nagy-Hosva, L. 3500.	Ris, C. 8318.
Baeyer, A. 8486.	Jannasch, P. 8335. 8441.	Ruhemann, S. 8449.
Bamberger, E. 8412. 8421. 8428.	Kahlbaum, G. W. A. 8366.	Salkowski, E. 8325.
Best, O. 8338.	Kehrmann, F. 8337. 8348.	Schäfer, J. 8356.
Bodenstein, M. 8397.	Kitschelt, M. 8421.	Schiff, R. 8487.
Braunschweig, E. 8381.	Kock, K. 8410.	Schiller-Wechsler, M. 8445.
Christomanos, A. C. 8481.	Koenigs, W. 8465.	Schulze, E. 8525.
Doroschewsky, A. 8374.	v. Lippmann, E. O. 3408. 8409.	Schunck, E. 8462.
Duden, P. 8498.	Marchlewski, L. 8462.	Sonnenfeld, E. 8360.
Eckenroth, H. 8410.	Meyer, C. 8465.	Staedel, W. 8392.
Fischer, E. 8479.	Meyer, R. 8356.	Tarugi, N. 8437.
Frankfurt, S. 8525.	Möhlau, R. 8376.	Ullmann, F. 8488.
Gabriel, S. 8509.	Nietzki, R. 8381.	Walden, P. 8471.
Goldschmidt, C. 8428.	Olgiate, L. 8385.	Weil, H. 8314. 8316.
Graebe, C. 8483.	Orton, K. J. P. 8449.	Weiler, M. 8441.
Hantzsch, A. 8527.	Pawlewski, B. 8430.	Werner, A. 8460.
Hjelt, E. 8381.	Posner, Th. 8509.	Winterstein, E. 8508.
Hofmann, K. A. 8320.	Reitter, R. 8449.	v. Wirkner, C. G. 8366.
Hoppe-Seyler, F. 8329.	Reverdin, F. 8468.	Zelinsky, N. 8374. 8400.
		Zincke, Th. 8304.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Clarke, F. W., Tschermak's Theorie der Chloritgruppe und ihre Alternative 941

Organische Chemie.

Kondakow, J., Ueber die Verbindungen, die aus Aethylenkohlenwasserstoffen und Säureanhydriden unter der Einwirkung von Zinkchlorid entstehen . 941

Analytische Chemie.

Krüss, G. und H., Beiträge zur quantitativen Spectralanalyse . 942

Friedheim, C. u. Meyer, R. J., Ueber die quantitative Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod 942

Lunge, G. und Schmid, E., Methode zur Bestimmung eines Sauerstoffgehaltes im Blei 948

von Reis, M. A., Zur Bestimmung des Mangans im Eisen 948

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Clarke, F. W. 941.	Krüss, G. 942.	Meyer, R. J. 942.
Friedheim, C. 942.	Krüss, H. 948.	v. Reis, M. A. 948.
Kondakow, J. 941.	Lunge, G. 948.	Schmid, E. 948.

Bericht über Patente.

Seite	Seite
Katzenstein, R., in Cassel. Messflasche. (D. P. 76488/1898) . 944	Falding, F. J., in Cleveland, Ohio, V. St. A. Verfahren zum Concentriren von Schwefelsäure. (D. P. 76691/1898) 945
Popp, C., in Wien. Ofen zum Erhitzen nichtflüchtiger Stoffe in ununterbrochenem Betriebe. (D. P. 76282/1898) 944	Fouler, G., in Paris. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Alkalinitraten. (D. P. 76724, 1894) 946
Oppermann, G., in Ostdorf. Verfahren zur Entfernung von Ozon und Wasserstoffsperoxyd aus Wasser durch Elektrolyse mittels Aluminium-Elektroden. (D. P. 76858/1898) 944	Askenasy, P., in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Aluminiumchlorid. (D. P. 76909/1894) 946
Wikström, N. P., in Stägarp (Schweden). Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung geschmolzener Metalle (besonders Roheisen) in einer Riene durch den elektrischen Strom und Einblasen von Luftströmen. (D. P. 76606/1898) 944	Cantenot, Ch. J. Ed., in Lons-Le-Saunier, Jura, Frankreich. Verfahren zur Gewinnung von Salz aus Soole. (D. P. 76546/1898) 946
Bémelmans, L., in Brüssel. Verfahren und Ofen zum Rösten von Erzen. (D. P. 76775/1898) . 945	Bartz, E., in Saargemünd. Verfahren zur Herstellung eines an Phosphorsäure reichen Düngemittels. (D. P. 76898/1898) . 946
	Sievert, P., in Dohlen, Bezirk Dresden. Neuerung an Glasmelzöfen. (D. P. 76478/1892) 946

Seite	Seite		
Greiner, Gebr., in Lauscha in Th. Verfahren zur Herstellung von Wachspärlchen. (D. P. 76692/1898)	947	Trippes, R., in Wien. Papierstoff-Holländer. (D. P. 76810/1894)	950
Evans, S., Rawson, Ch. L. und Brown, Ch. T., in Chicago. Verfahren zum Decoriren von Glas (D. P. 76821/1898)	947	Diehl, A. F., in Dürkheim a. d. Haardt. Einrichtung an Bottichen zum Aechern von Häuten. (D. P. 76920/1898)	951
Actien-Gesellschaft Cimbria, Portland-Cement-Fabrik in Kopenhagen. Verfahren zur Aufbereitung der zur Cement-Fabrication dienenden Rohmaterialien. (D. P. 76479/1892)	947	Bartelt, C. und Fr., in Frankfurt a. M. Apparat zum Imprägniren von Flüssigkeiten mit Gas, insbesondere Kohlensäuregas. (D. P. 76270/1898)	951
Avonarius, R., in Gausalgesheim. Verfahren zur Herstellung einer grösseren Anzahl von Kunststeinen in geschlossener Form. (D. P. 76642/1898)	947	Behr, A., in Halle a. S. Verfahren zur Herstellung von verzuckertem aromatischen Malz (D. P. 76368, 1898)	941
Jaffé, B. u. Darmstädter, L., in Martinikofelde bei Berlin. Verfahren zur Abscheidung von Wollwachs aus Wollfett. (D. P. 76618/1892)	948	Nicol, G. und Wochele, Fr., in Berlin. Misch- und Durchlüftungsapparat für Bierwürze. (D. P. 76617/1898)	951
v. Schmidt, M., auf Altenstein in Wien. Verfahren zum Raffiniren von Fetten und Oelen. (D. P. 76615/1898)	948	Schollmeyer, G., in Ballenstedt und Dammeyer, C., in Ottleben. Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Elektrolyse unter Benutzung löslicher Elektroden, welche Metall-Alkaliverbindungen geben. (D. P. 76868, 1892)	952
Gentzsch, A., in Wien. Verfahren zur Verdickung von Oelen und Fetten für elektrische Isolationszwecke. (D. P. 76778/1898)	948	Kubin, E., in Prag. Herstellung von Sprengstoffen aus Ammoniaksalpeter und den Nitraten der Amido- und Nitroamidverbindungen des Benzols, Toluols, Xylois und Naphtalins. (D. P. 76610, 1898)	952
Bémelmans, L., in Brüssel. Gaserzeuger. (D. P. 76421/1898)	949	Hauff, J., in Feuerbach bei Stuttgart. Verwendung von freiem Trinitroresorcin als rauchloses Pulver. (D. P. 76511/1898)	952
Samper, E., in Paris. Maschine zur Gewinnung von Gespinnstfasern aus Agave-, Aloë- oder ähnlichen Pflanzenblättern. (D. P. 76522/1898)	949	Hackh, F., in Stuttgart. Blitzlichtpulver für photographische Zwecke. (D. P. 76902/1898)	952
Kellner, C., in Wien. Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff. (D. P. 76578/1898)	949	Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Monoalkyl-m-amidophenolen aus m-Phenylenoxaminsäure. (D. P. 76419/1898)	953
—, Verfahren zur Herstellung von gleichzeitig gut verfilzbarem und leicht bleichfähigem Holzcellstoff. (D. P. 76657/1898)	950	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Ecgoninalkylester. (D. P. 76488, 1898)	953
Hoffaummer, G., in Düren. Papierstoff-Holländer. (D. P. 76526, 1894)	950	Schimmel & Co., in Leipzig. Darstellung von Geraniol aus Citronellöl. (D. P. 76485/1898)	953
Cornett, J. P., in Claxheugh bei Sunderland, (Grafschaft Durham) England. Einrichtung zur Erzielung eines von der Walzendrehung unabhängigen Stoffumlaufs bei Papierstoff-Holländern. (D. P. 76589/1894)	950	Finhesser, A. & Co., in Luytzbach. Verfahren zur Darstellung der α_1 -Naphtylamin- $\alpha_4\beta_1\beta_2$ -trisulfosäure mittels Sulfiten. (D. P. 76488/1898)	954
Volth, J. M., in Heidem a. d. Brenz, Württemberg. Holländer mit dreitheiligem Trog. (D. P. 76731/1898)	950		

	Seite		Seite
Actiengesellschaft für Anilin-Fabrication in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure. (D. P. 76441/1898)	954	Farbstoff aus Blauholzextract. (D. P. 76507/1898)	958
—, Verfahren zur Darstellung von Amidotriazin aus Chrysoidin durch Aldehyde. (D. P. 76491, 1898)	954	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Nitrofarbstoffen der Rhodaminreihe. (D. P. 76504/1898)	958
Chemische Fabrik auf Actien (vorm. K. Schering) in Berlin. Darstellung aromatischer p-Sulfo-derivate des Protocatechualdehyds. (D. P. 76498/1898)	955	Badische Anilin- und Soda-fabrik, in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von braunen, substantiven Farbstoffen der p-Phenylendiaminreihe. (D. P. 76816/1892)	959
Krafft, Fr. und Roos, A., in Heidelberg. Verfahren zur Darstellung von Säureestern mittels aromatischer Sulfosäuren. (D. P. 76574/1898)	955	—, Verfahren zur Darstellung von Naphthazarin aus α, α_4 -Dinitronaphthalin. (D. P. 76922/1898)	959
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von α -Naphthol aus α -Naphthylamin. (D. P. 76595/1892)	956	Nietzki, R., in Basel. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Thionfarbstoffe aus Nitrosoderivat sekundärer oder tertiärer aromatischer Amine durch Gallussäure oder deren Derivate. (D. P. 76928/1898)	959
Riedel, J. D., in Berlin. Verfahren zur Darstellung von p-Phenetolcarbamid. (D. P. 76596/1892)	956	Badische Anilin- und Soda-fabrik, in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung grünblauer Beizenfarbstoffe aus Tetraalkyldiamidobenzhydrolen. (D. P. 76981/1898)	960
Merck, E., in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von o-Brom-, bezw. o-Chlorphenol aus hocherhittem Phenol. (D. P. 76597, 1898)	957	Durand, L., Huguenin & Co., in Hünningen i. E. Verfahren zur Darstellung von blauen Gallocyanin-Farbstoffen. (D. P. 76987 1898)	960
Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Amidoguanajacol aus Nitroacet-o-Anisidin. (D. P. 76771/1898)	957	Badische Anilin- und Soda-fabrik, in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. (D. P. 76941 1892)	960
Riedel, J. D., in Berlin. Verfahren zur Darstellung von β -Phenetidylcrotonsäureäthylester. (D. P. 76798/1894)	957	Mora, Fr., in Mailand. Verfahren zur Herstellung imitierter Ledertapete aus Baumwollstoff. (D. P. 76515/1898)	960
Einhorn, A., in München. Darstellung von Isoeugenol aus Eugenol. (D. P. 76982/1892)	957	Hoffmann, L., in Plauen. Verfahren zur Herstellung von luft- und waschechtem Schablonen-Buntdruck. (D. P. 76292/1892)	961
Evers, F. & Cie., in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung eines Rostschutzmittels. (D. P. 76648 1898)	958	Clavel, A., in Basel (Schweiz). Maschine zum Färben von Garn in Strähnen. (D. P. 76887/1898)	961
Pataky, H. u. W., in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Eisenoxydfarben. (D. P. 76686/1898)	958		
Wells, H. P., in New York. Verfahren zur Herstellung eines festen			

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrication. 954.	Askenasy, P. 946.	Bartelt, Fr. 951.
Actiengesellschaft Cimbrria, Portland-Cement-Fabrik. 947.	Avonarius, R. 947.	Bartz, E. 946.
	Badische Anilin- u. Soda-fabrik 958. 959. 960.	Bémelmans, L. 945. 949.
	Bartelt, C. 951.	Behr, A. 951.
		Cantenot, Ch. J. Ed. 946.

Chemische Fabrik auf
Actien (vorm. E. Sche-
ring). 955. 957.
Clavel, A. 961.
Cornett, J. P. 960.
Dishl, A. F. 951.
Durand, L., Huguenin &
Co. 960.
Einhorn, A. 957.
Evans, S., Rawson, Ch. L.
u. Brown, Ch. T. 947.
Evers, F. & Cie. 958.
Falding, F. J. 945.
Farbwerke vorm. Meister,
Lucius & Brüning. 958.
956. 958.
Finhesser, A. & Co. 954.
Fouler, G. 946.
Gentsch, A. 948.
Greiner, Gebr. 947.
Hackh, E. 952.
Hauff, J. 952.
Hoffmann, L. 961.
Hoffsummer, G. 956.
Jaffe, B. u. Darmstädter,
L. 948.
Katzenstein, R. 944.
Kellner, C. 949. 950.
Krafft, Fr. u. Roos, A. 955.
Kubin, E. 952.
Merck, E. 957.
Mora, Fr. 960.
Nicol, G. und Wochele
Fr. 951.
Nietzki, R. 959.
Oppermann, G. 944.
Patsky, H. u. W. 958.
Popp, C. 944.
Riedel, J. D. 956. 957.
Samper, E. 949.
Schimmel & Co. 958.
v. Schmidt, M. 948.
Schollmeyer, G. 952.
Siavert, P. 946.
Trippes, R. 950.
Voith, J. M. 950.
Wells, H. P. 958.
Wikström, N. P. 944.

Sitzung vom 10. December 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Niebel, W.,
Rosenberg, H., } Berlin;
Goebel, E.,
Rint, O., } Wien;
Ferenczy, }
Burckhardt, E., Strassburg;
Buss, Dr. H., Basel;
Quedenfeldt, E., } Kiel;
Kurtz, W., }
Cohn, Dr. R., Königsberg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Lüttich, O., Carolinenstr. 13, Leipzig (durch H. Loesner
und W. Lössner);
Olivecrora, A., Lutter- } Heidelberg (durch L. Gatter-
strasse 43, } mann und P. Jacobson);
Shukoff, A., Chem. Labor., }
Heuser, Karl, }
Schleussner, Karl, } Arcisstr. 1, München (durch
Uhlfelder, Emil, } W. Koenigs und J. Thiele);
Jonas, Dr. August, }
Lohse, Otto, Wiesenstr. 62 I, Greifswald (durch H.
Limpricht und H. Schwanert);
Heimann, Wilh., rue St. Léger 2^{bis}, Genf (durch O. Hins-
berg und O. Rosenheim);
Murmann, Dr. Ernst, Erdberg: Lände 28 b, Wien (durch
K. Krauss und R. Mayer);
Stiehl, Wilh., Stumpfbiehl 8, } Göttingen (durch
Müller, Friedrich, Gronerchaussee 32, } O. Wallach und
Hess, Heinrich, Weenderstr. 79 III, } W. Kerp);

Oesterreich, Paul R., Tieckstr. 6 I, Berlin N. (durch
J. Pinnow und G. Pistor);
Frank, F., Apotheker, Cuxhafenerstr. 2 III, Berlin NW.
(durch C. D. Harries und F. Fogh).

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

605. Hugo Weil: Condensationen mit Formaldehyd.

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

(Eingeg. am 17. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte von S. 2321 veröffentlicht Hr. M. Schöpff eine Mittheilung unter obigem Titel, in welcher er u. A. nachweist, dass dem von mir aufgefundenen und seiner Zeit den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld zur Patentirung überlassenen neuen Dinitrodiphenylmethan die Constitution eines Di-*m*-nitrodiphenylmethans zukommt.

Im Anschluss an diese Publication möchte ich mir erlauben mitzutheilen, dass ich bereits vor einiger Zeit aus andern Gründen bezüglich des in der gleichen Patentschrift beschriebenen und in vorzüglicher Ausbeute erhältlichen Einwirkungsproductes von Formaldehyd auf *p*-Nitrotoluol zu einem ähnlichen Resultate gekommen bin.

Die betreffenden Versuche sind in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. H. Tietze ausgeführt worden.

Die Condensation des Formaldehyds mit dem Nitrotoluol erfolgt schon in der Kälte; so hatten sich z. B. nach 8tägigem Stehen der Componenten in einer Lösung von 7 Theilen 66° Schwefelsäure 60 pCt. des angewandten Nitrotoluols an reinem Ditolylmethanderivat aus der concentrirten schwefelsauren Lösung ausgeschieden.

Es lag zunächst die Annahme nicht fern, dass die Einwirkung des Aldehyds in *o*-Stellung zur Nitrogruppe erfolgen würde; in diesem Falle müsste das so entstandene Dinitroditolylmethan ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial für die Darstellung homologer Acridine bilden.

Demgemäss haben wir dieses Dinitroditolylmethan der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen und dann die Reductionsflüssig-

keit durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Man erhält dann beim Eindampfen eine Krystallisation des salzsauren Salzes, aus welchem in der üblichen Weise die Base hergestellt wurde.

Dieselbe ist ein gut krystallisirender, farbloser Körper vom Schmp. 98—100° (T).

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2$.

Procente: N 12.5.

Gef. » » 12.3.

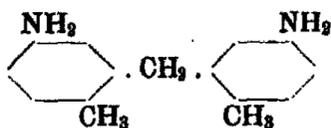
Die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehende Diacetylverbindung schmilzt bei 270°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O_2$.

Procente: N 9.0.

Gef. » » 9.3.

Das gewonnene Diamidoditolylmethan konnte selbst durch 36stündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 160° nicht in ein Acridin-derivat übergeführt bezw. keine Ammoniakabspaltung bewirkt werden, sondern es blieb unverändert. Man muss daher annehmen, dass der Methankohlenstoff sich in Metastellung zu den Amidogruppen befindet.



Die Base lässt sich in normaler Weise diazotiren und hierauf zu Azofarbstoffen kuppeln, die indessen kein Interesse beanspruchen.

Diphenylmethan-*m*-dicarbonsäure.

Bezüglich dieser von Schöpf¹⁾ zuerst publicirten Verbindung sei es mir gestattet mitzutheilen, dass ich den Schmelzpunkt der mir schon seit längerer Zeit bekannten Säure etwas höher gefunden habe, als dies Schöpf angiebt. Die aus Alkohol umkrystallisirte (nicht durch Wasser gefällte) Säure begann erst gegen 240° zu erweichen und schmolz dann bei 254° plötzlich zu einer Flüssigkeit zusammen, so dass ich sie auf Grund des Schmelzpunktes allein noch nicht als verschieden von der bekannten *o*-Dicarbonsäure (Schmp. 254°) betrachten würde, zumal sie mit der letzteren die ausserordentlich grosse Löslichkeit in Alkohol gemein hat; dasjenige, was hauptsächlich dazu bestimmen muss, Schöpf's Ansicht beizupflichten, ist der Umstand, dass es nicht gelingt, die von Graebe und Juillard²⁾ bewerkstelligte Ueberführung der *o*-Dicarbonsäure in Anthracenderivate, bezw. die dabei beobachteten Farbenreactionen mit der neuen Säure auszuführen. Ich erlaube mir noch, darauf aufmerksam zu machen, dass es zum Zwecke der Darstellung dieser Säure vortheilhaft ist, den Formaldehyd zuvor mit so viel concentrirter Schwefelsäure zu vermischen, dass beim

¹⁾ loc. cit. S. 2324.

²⁾ Ann. d. Chem. 242, 254.

Vereinigen mit der concentrirten schwefelsauren Lösung der Benzoesäure kein Erwärmen mehr stattfindet. Es krystallisirt dann manchmal beim Stehen die neue Dicarbonsäure aus der concentrirten schwefelsauren Lösung (7 Theile reine Schwefelsäure) im Zustande grosser Reinheit aus. Aber auch eine sehr stark verunreinigte Säure kann man, einfacher als dies Schöpf angiebt, rein erhalten, indem man sie mit angeschlämmter Kreide digerirt, wobei man eine wasserhelle Lösung des Calciumsalzes erhält, während die Verunreinigungen im Niederschlag bleiben.

606. Hugo Weil: Ueber das Tetramethyldiamidobenzhydrol.

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

(Eingegangen am 17. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Erwärmt man eine Lösung des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit verdünnten Mineralsäuren mehrere Tage auf dem Wasserbade, oder kocht man dieselbe ebenso lange am Rückflusskühler, so bemerkt man, dass die für dieses Hydrol charakteristische Blaufärbung seiner heissen essigsäuren Lösung bei verschiedenen Proben schwächer und schwächer wird und zuletzt nahezu verschwindet.

Fällt man dann die saure Lösung mit Alkali, so erhält man einen zunächst schmierigen, später fest werdenden Niederschlag, und es tritt der Geruch nach methylirten Anilinen auf; bei Anwendung grösserer Mengen des Hydrols kann man einipe Tropfen der letzteren durch Wasserdampf übertreiben.

Aus dem Niederschlag konnte ich bis jetzt durch Umkrystallisiren aus Alkohol nur Leukoviolet isoliren, welches an seinem Schmelzpunkt und seiner Ueberführbarkeit in Methylviolet durch alkoholische Chloranillösung erkannt wurde.

Die Ursache der Entstehung dieser Leukobase wird sogleich ersichtlich werden. Kocht man nämlich den ursprünglichen durch Alkali erzeugten Niederschlag mehrmals mit Wasser aus, so lässt sich aus den Filtraten durch Aether ein Körper isoliren, der sich nach Zusammensetzung und Schmelzpunkt (gef. 74°) als *p*-Dimethylamidobenzaldehyd¹⁾ erweist.

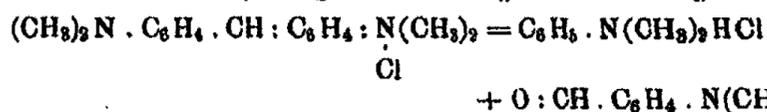
Analyse: Ber. für C₉H₁₁ON.

Procente: C 72.5, H 7.3.

Gef. » » 72.3, » 7.2.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1520; 19, 365.

Das Hydrol erleidet demnach beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren eine Spaltung im Sinne folgender Gleichung:



Da nun sowohl der Dimethylamidobenzaldehyd als auch das noch unzersetzte Hydrol sich in saurer Lösung mit dem entstandenen Dimethylanilin zu Leukoviolet condensiren, so ist ersichtlich, dass höchstens die Hälfte der aus obiger Formel sich ergebenden Menge des Aldehyds erhalten werden könnte. Thatsächlich ist die Ausbeute aber noch weitaus geringer, weil wahrscheinlich der Aldehyd durch das andauernde Kochen mit Säure noch weitere Veränderungen erleidet.

Viel günstigere Resultate werden erhalten, wenn man das Hydrol durch Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Blaufärbung zersetzt, ein Process, der in wenigen Stunden beendet ist.

Ich habe auf diese Weise im Durchschnitt aus 5 g Hydrol 0.9 g des Aldehyds erhalten. Bei Anwendung grösserer Mengen verschlechtert sich indessen die Ausbeute beträchtlich.

Charakteristisch für den Dimethylamidobenzaldehyd ist seine Fähigkeit mit primären aromatischen Aminen nicht nur in neutraler, sondern auch in mineralsaurer Lösung Benzylidenverbindungen zu bilden, die im letzteren Falle als intensive Färbungen bezw. Niederschläge auftreten. Besonders die Benzidinverbindung ist geeignet, noch äusserst geringe Mengen des Aldehyds nachzuweisen, indem sich beim Vermischen selbst sehr verdünnter, nicht zu viel freie Salzsäure enthaltender Lösungen des Aldehyds und des Benzidinsalzes nach einigem Stehen ein ziegelrother Niederschlag ausscheidet. Bei Anwendung concentrirterer Lösungen erhält man sofort eine voluminöse rothe Fällung, die im trocknen Zustande grünen Metallglanz zeigt. Sogar beim Vermischen von suspendirtem Benzidinsulfat mit der salzsäuren Aldehydlösung entsteht eine intensive Rothfärbung.

Einige andere Amine geben folgende Reactionen:

Salzsaures Anilin intensiv grüngelbe Färbung.

› *p*-Toluidin intensiv grüngelbe Färbung.

› α -Naphtylamin schwach gelbliche Färbung.

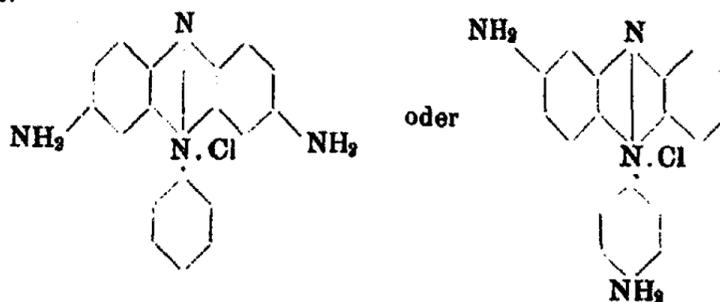
› β - › orangefarbener Niederschlag.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld sage ich für die freundliche Ueberlassung von Material meinen besten Dank.

607. C. Eis: Beitrag zur Constitution der Safranine.

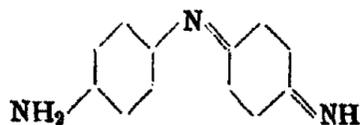
(Eingegangen am 26. Novemb.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Tauber.)

Die Frage, ob den Safraninen die symmetrische Formel (Bernthsen)¹⁾ oder die unsymmetrische (Witt)²⁾ zukomme, ist vor einiger Zeit von Neuem angeregt worden, indem G. Körner und K. Schraube in einer Mittheilung der chem. Gesellschaft Heidelberg³⁾ Gründe für die Richtigkeit der ersteren Formel beigebracht haben.

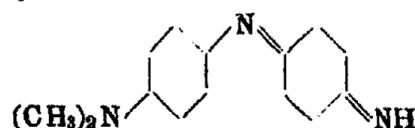


Diese Chemiker halten die zwei Dimethylsafranine, deren Verschiedenheit Nietzki⁴⁾ annimmt, für identisch. Die von ihnen angekündigten, entscheidenden Versuche sind seither nicht veröffentlicht worden, so dass die nachfolgenden Beobachtungen, welche für die Annahme der symmetrischen Formel sprechen, einiges Interesse beanspruchen dürften.

In der Absicht, eine dritte Amidogruppe in die Safranine einzuführen, um neue Farbeffekte zu erzielen, wurden verschiedene Indamine, anstatt mit einem Monamin, mit *p*-Amidoacetanilid zusammengesetzt. Es wurde nach der bekannten Methode aus dem Indamin:



ein rother Farbstoff, Acetylamidosafrauin, in ganz gleicher Ausbeute wie mit Anilin erhalten, der sich von dem Safranin nur durch etwas geringere Löslichkeit unterscheidet und der genau dieselben Färbereigenschaften zeigt wie dieses, ebenso die grüne Lösung in conc. Schwefelsäure, die durch Wasserzusatz über Blau in Roth übergeht. Aus dem Dimethylindamin:



¹⁾ Diese Berichte 19, 2690.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1893, 305.

³⁾ Diese Berichte 19, 3121.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 3163.

entstand in derselben Weise ein dem Dimethylsafranin äusserst ähnlicher, rothviolett färbender Körper.

Behufs Verseifung wurden diese Acetylverbindungen mit 10 procentiger Schwefelsäure gekocht, wobei starker Geruch nach Essigsäure auftrat, hierauf mit Soda übersättigt, mit Kochsalz gefällt, die getrockneten Farbstoffe mit Alkohol ausgezogen und eingedampft.

Die so erhaltenen Amidosafraanine sind den entsprechenden gewöhnlichen Safraninen ausserordentlich ähnlich; sie zeigen auffallender Weise genau dieselben Farbtöne wie die letzteren, ebenso dieselben Farbreactionen mit conc. Schwefelsäure.

Nach den bisherigen Erfahrungen und der Theorie der Chromogene und Auxochrome¹⁾ sollte nun durch Eintritt einer Amidogruppe in einen Farbstoff eine erhebliche Veränderung des Farbtones (nach Gelb oder Blau hin) eintreten; dies müsste offenbar dann der Fall sein, wenn die neue Amidogruppe in den noch nicht besetzten Phenylrest im Azinkern der unsymmetrischen Formel eingetreten wäre. Die unerwarteten Eigenschaften der Amidosafraanine lassen sich nun, wie es scheint, unter Annahme der symmetrischen Formel erklären. Hier tritt nämlich die dritte Amidogruppe mit dem an den fünfwerthigen Stickstoff gebundenen, alkylirend wirkenden Phenylrest ein, befindet sich also nicht in dem Kern des Chromogens (Phenazin) selbst und übt deshalb keinen Einfluss auf die Färbung des Productes aus.

Etwas näher wurde das amidirte Dimethylsafranin untersucht. Dieses bildet mit zwei Molekülen salpetriger Säure eine indigoblau gefärbte Tetrazoverbindung. Der daraus mit β -Naphthol entstandene Disazofarbstoff ist in säurehaltigem Wasser sehr schwer mit blauschwarzer Farbe löslich, während der Azofarbstoff aus Dimethylsafranin und β -Naphthol²⁾ sich darin leicht mit indigoblauer Farbe löst. Desgleichen färbt der in Alkali leicht lösliche Diazofarbstoff aus β -Naphtholdisulfosäure-*R* und obiger Tetrazoverbindung Wolle schwarz, im Gegensatz zu dem blau färbenden Product aus diazotirtem Dimethylsafranin.

Basel, Laboratorium d. Anilinfarbenfabrik von J. R. Geigy & Co.

¹⁾ Vergleiche Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe II. Aufl., S. 13.

²⁾ D. R.-P. 61692, Bad. Anilin- und Sodafabrik.

608. K. A. Hofmann: Neue Bildungsweisen von
Thiodiphenylamin.

[Mittheilung aus dem Laborat. der kgl. Academie der Wissensch. zu München.]
(Kingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In diesem Bande der Berichte ¹⁾ habe ich unter Anderem gezeigt, dass beim Erhitzen von Schwefel mit einem Gemenge von Anilin und Anilinchlorhydrat auf 175° *p*-Diamidophenylsulfid ²⁾ entsteht, während bei Gegenwart von Wasser und Einhaltung einer niedrigeren Temperatur *p*-Diamidophenyldisulfid sich bildet. Sodann habe ich bereits erwähnt, dass durch schliessliches Erhitzen auf 195° Thiodiphenylamin auftritt neben einer Base von complicirterer Zusammensetzung. Es scheint nun dieses Auftreten von Thiodiphenylamin im Widerspruch zu stehen mit der von mir angenommenen Parastellung der Amidgruppen in dem eben erwähnten Diamidophenylsulfid mit dem Schmelzpunkt 85.5°, denn aus dem Chlorhydrate eines *o*-Diamidophenylsulfides wäre die Bildung von Thiodiphenylamin unter Abspaltung von Chlorammon bei höherer Temperatur zu erwarten. Da aber beim Erhitzen des erwähnten Thioanilinchlorhydrates im Kohlensäurestrom unter theilweiser Verkohlung ein Zerfall in Anilin und Schwefelwasserstoff eintritt, ohne dass das unter diesen Umständen beständige Thiodiphenylamin entsteht, so folgt, dass die besagte Bildung des letzteren nicht so einfach erfolgt, als es auf den ersten Blick scheinen möchte, sondern dass wahrscheinlich sich das im Ueberschuss vorhandene Anilin an der Reaction theilnimmt. Am Schlusse dieser Abhandlung wird ferner gezeigt werden, dass Diamidophenyl-mono- und -disulfide mit verschiedener Stellung der Amidgruppen beim längeren Verschmelzen ihrer Chlorhydrate mit Anilin in gleicher Weise Thiodiphenylamin liefern, so dass dessen Bildung nicht als Beweis für die Orthostellung der Amidgruppen angesehen werden kann.

Man könnte ferner glauben, dass bei dem von mir angegebenen Verfahren das Thiodiphenylamin einfach durch Schwefelung von primär gebildetem Diphenylamin entstände, also im Wesentlichen auf dieselbe Weise wie Bernthsen ⁴⁾ diesen Körper erhalten hat.

Diese einfache Annahme ist aber unrichtig, da bei der von mir gewählten Reactionstemperatur (190 bis 195°) Diphenylamin nicht oder nur spurenweise gebildet wird ⁵⁾, und da das Gemisch in dem Stadium der Thiodiphenylaminbildung keinen freien Schwefel mehr enthält, sondern nur Thioanilin vom Schmelzpunkt 85.5° neben einer Base von complicirterer Zusammensetzung.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2807 bis 2816. ²⁾ Diese Berichte 27, 2811.

³⁾ Diese Berichte 27, 2813. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 251, 1 ff.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, 438.

Zur Darstellung von Thiodiphenylamin werden 150 g Anilin mit 100 g Anilinchlorhydrat und 45 g Schwefel am Rückflusskühler 5 bis 6 Stunden auf 195° erhitzt, bis die Schmelze eine gelbgrüne Färbung zeigt. Das unveränderte Anilin wird nach dem Zusatz von Natronlauge abgelassen (es entweicht dabei viel Ammoniak), der Rückstand mit 3 bis 4procentiger Salzsäure in der Hitze wiederholt extrahirt. Diese Auszüge enthalten noch geringe Mengen Thioanilin vom Schmelzpunkt 85.5°. Stärkere Salzsäure löst neben einer weiter unten zu besprechenden Base nicht unbeträchtliche Mengen Thiodiphenylamin. Das ungelöst bleibende Harz wird nach dem Digeriren mit Natronlauge mit 1.5 l Aether und 200 ccm Alkohol gelöst und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat durch Chlorwasserstoffgas das Thiodiphenylamin von einer mitgelösten Base getrennt. Zur vollständigen Reinigung wird nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels im Kohlensäurestrom sublimirt. Die so erhaltenen farblosen, irisirenden Blättchen geben aus alkoholischer Lösung unter möglichstem Luftabschluss krystallisirt farblose, glasglänzende, papierdünne, grosse Rhomben vom Schmelzpunkt 180°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NS$

	Procente: N 7.0,	S 16.1.
Gef.	» » 7.1, 6.8,	» 15.7.

Die braungelbe Lösung in reiner Schwefelsäure war in dünnen Schichten rosa und zeigte ein charakteristisches Absorptionsspectrum, nämlich ein breites Band mit dem Maximum $\lambda = 520$, ein schmales mit $\lambda = 478$ und ein sehr breites mit $\lambda = 461$.

Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung intensiv grün; durch Amidiren entstand Lauth'sches Violet. Es entsteht also nach dem angegebenen Verfahren das zuerst von Bernthsen aus Diphenylamin und Schwefel in einer Ausbeute von 500 bis 600 g aus 1500 g Diphenylamin erhaltene Thiodiphenylamin. Ich erhielt aus 220 Anilin 50 g dieser Verbindung.

Die meist dunkel gefärbten, durch Fällung der Aetherlösung mit Chlorwasserstoff erhaltenen Harze gehen bei weiterem Erhitzen mit Anilin in Thiodiphenylamin über. Sie bestehen fast ausschliesslich aus der schon mehrfach erwähnten Base, die im reinen Zustande gelb durch Oxydation leicht schmutzig-grün gefärbt wird.

Zur Darstellung dieser Base werden 200 g Anilin mit 60 g Schwefel und 80 g 36procentiger Salzsäure im Kolben ohne Kühler erhitzt, so dass nach einer Stunde ein in die Schmelze eingetauchtes Thermometer 170° zeigt. Innerhalb weiterer 5 Stunden steigert man die Temperatur allmählich auf 200°. Beim Abblasen der mit Natronlauge übersättigten braungelben Schmelze entweicht neben Anilin viel Ammoniak. Als dann wird mehrmals mit heisser 2 bis 3procentiger Salzsäure extrahirt und nach dem Digeriren mit verdünnter Natronlauge mit 1 l Aether gelöst. Man trocknet über Kaliumcarbonat und fällt mit Chlorwasserstoff-

gas das Chlorhydrat als gelbes Pulver. Durch Wiederholung dieser Operation wird alles Thiodiphenylamin entfernt. Das erhaltene Chlorhydrat wird aus alkoholischer Lösung durch vorsichtigen Zusatz von reiner concentrirter Salzsäure und Einengen im Vacuum in gelben Nadeln abgeschieden, die sich an der Luft leicht braun und schliesslich grün färben. Durch Bleisuperoxyd färbt sich die salzsaure alkoholische Lösung intensiv smaragdgrün, dann grünblau und schliesslich reinblau. Englische Schwefelsäure löst direct mit grünlichblauer Farbe, die beim Erhitzen reinblau wird. Beim Eingiessen der 1 Stunde auf 100° erhitzten Lösung in Wasser entsteht eine prachtvoll rothlichblau-färbung, die durch Natronlauge in Violet übergeht. Die grünliche Färbung, welche die alkoholischen Lösungen beim Stehen an der Luft leicht annehmen, lässt sich durch Zusatz von etwas Zinnchlorür beseitigen. Erwärmt man die Lösung in wenig Eisessig mit ein paar Tropfen rauchender Salpetersäure, reducirt mit Zinnchlorür und entfernt das Zinn durch Zink, so giebt Eisenchlorid eine violetrothe Färbung.

Zur Analyse wurde das aus absolutem Alkohol mit reiner Salzsäure gefällte Chlorhydrat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_2S_2Cl_2$.

Procente: N 7.0, S 16.1, Cl 18.0,

Gef. » » 7.3, » 16.3, 16.5, » 17.7, 18.1.

Die freie Base bildet Nadeln und ist wie das Chlorhydrat im festen Zustande wie in Lösung gelb gefärbt und schmilzt aus absolutem Alkohol krystallisirt gegen 120°. Unter siedendem Wasser geschmolzen, erstarrt sie beim Eingiessen in kaltes Wasser zu lebhaft metallglänzenden, messingfarbenen Massen, die aus winzigen Schüppchen bestehen. An der Luft erfolgt sehr schnell Oxydation. Das Moleculargewicht in Benzol wurde zu 352 statt 397 gefunden.

Beim Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Theile Eisessig und Essigsäureanhydrid trat Spaltung ein. Ebenso beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 200°.

Aufschluss über die Constitution gaben folgende Versuche.

10 g der Base wurden mit 40 ccm 36 proc. eiskalter Salzsäure fein zerrieben und mit 200 ccm absolutem Alkohol gemischt in Eiskühlung mit einer conc. Lösung von 4.5 g Natriumnitrit versetzt. Ein Tropfen der Mischung gab mit Resorcin in ammoniakhaltigem Spirit eine intensiv gelbe Lösung, ebenso mit Phenol. Nach 4 stündigem Stehen wurde mit 30 g Kupferpulver zersetzt. Nach dem Erhitzen im Wasserbade wurde die Salzsäure abgestumpft und mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Aus dem Filtrate konnten 1.3 g Thiophenol isolirt werden neben einer Substanz, die vermöge ihrer basischen Natur durch Fällen der Aetherlösung mit Chlorwasserstoff als weisses Krystallpulver erhalten

wird. Dieses muss sofort im Vacuum getrocknet werden, da es an der Luft alsbald unter Oxydation verharzt. Im Vacuum trockne Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}SNCl$.

Procente: N 5.9, S 13.5, Cl 15.0.
Gef. » » 5.8, » 13.6, » 15.4.

In salzsaurem Sprit giebt der Körper auf Zusatz von wenig Bleisuperoxyd einen grünen Niederschlag. Schwefelsäure löst mit prächtig grüner Farbe.

Zersetzt man die Diazoverbindung einfach durch Kochen mit absolutem Alkohol, so tritt kein Thiophenolgeruch auf, wohl aber sobald man Zinnchlorür zufügt. Es ist also zur Bildung von Thiophenol ein starkes Reductionsmittel erforderlich; im oben erwähnten Falle spielt wohl das Kupferchlorür diese Rolle.

In dem basischen Spaltungsproducte kann nun der Stickstoff nur als Imidgruppe enthalten sein, da eine Amidogruppe durch die angewandte Methode entfernt worden wäre. Die Bildung eines Chlorhydrates beweist zudem, dass der Stickstoff nicht tertiär an Phenyl gebunden sein kann. Aus der Bildung von Thiophenol folgt ohne weiteres, dass in der ursprünglichen Substanz zwei Schwefelatome an einander gebunden sind, sodass deren Constitution sich ausdrücken lässt durch



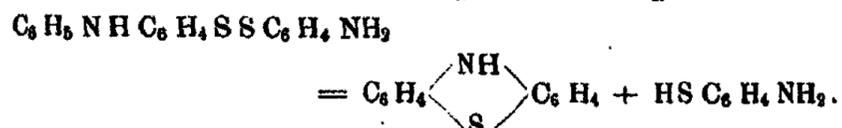
Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gelang die Spaltung in zwei Körper, von denen der eine in sehr verdünnter wässriger Salzsäure unlöslich mit dem vorhin besprochenen basischen Spaltungsproduct der Diazoverbindung identisch ist, der andere in verdünnter Salzsäure lösliche aber sich als *p*-Amidothiophenol erwies.

Die Entstehung des Monophenyldiamidophenyldisulfids wird klar, wenn man bedenkt, dass unter den angegebenen Reactionsbedingungen zuerst *p*-Diamidophenyldisulfid, $H_2NC_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, sich bildet, wie ich dies früher gezeigt habe¹⁾. Dies spaltet bei der höheren Temperatur mit dem Anilinchlorhydrat Chlorammon ab, analog der bekannten Darstellung von Diphenylamin, wengleich hier der Process schon bei 190° verläuft.

Beim starken Erhitzen der freien Base erfolgt Zerfall in Anilin, Thiodiphenylamin und Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen des Chlorhydrates mit Anilin auf 170—180° während mehrerer Stunden nimmt die anfänglich grüne Schmelze zum Schlusse unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine prächtig rein blaue Färbung an und enthält alsdann Thiodiphenylamin, 50 pCt. des angewandten Chlorhydrates.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2813.

Dies und die Erwägung, dass bei der Reaction zwischen Anilin, Schwefel und Salzsäure vor der Thiodiphenylaminbildung überwiegend das eben besprochene Monophenyldiamidophenyldisulfid auftritt, berechtigt zu der Annahme, dass das Thiodiphenylamin der Hauptache nach aus Letzterem entsteht nach folgender Gleichung:



In untergeordneter Weise mag auch das Thioanilin vom Schmp. 85.5° sich an der Thiodiphenylaminbildung beteiligen.

Dass der Schwefel in den Amidophenylmono- und -disulfiden einer Wanderung fähig ist, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Vom Chlorhydrat des Thioanilins, Schmp. 85.5°, also des *p*-Diamidophenylsulfides wurden 3 g mit 10 g Anilin zum gelinden Sieden erhitzt. Nach 2 Stunden färbte sich die Schmelze prächtig blau. Nach 6 Stunden konnten 1.4 g Thiodiphenylamin isolirt werden. Genau denselben Verlauf nahm die Reaction bei Verwendung des Thioanilins Schmp. 105°.

Das Chlorhydrat des *o*-Diamidophenyldisulfides gab nach 3 stündigem Erhitzen mit Anilin auf 180° eine intensiv grüne Färbung, die unter Schwefelwasserstoffentwicklung nach weiteren 5 Stunden in Blau überging. Auch hier konnte Thiodiphenylamin isolirt werden. Es wurden aus 10 g Chlorhydrat 4 g erhalten. Ganz ähnlich verhält sich *p*-Diamidophenyldisulfid.

In allen diesen Fällen hat man anzunehmen, dass zunächst zwischen einer Amidogruppe der verwendeten Thiobase und 1 Mol. Anilin unter Abspaltung von Chlorammon analog der Diphenylaminbildung Reaction erfolgt und dass alsdann ein Wechsel in der Bindungsweise des Schwefels eintritt.

Die intensive Blaufärbung, die wie ersichtlich die Thiodiphenylaminbildung begleitet, rührt von einem schwach basischen Farbstoffe her, der sich in guter Ausbeute durch Verschmelzen von Thiodiphenylamin mit einem Gemenge von Anilin und Anilinchlorhydrat erhalten lässt. Ich werde hierüber in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Unger weiter berichten.

609. E. Salkowski: Ueber die Kohlehydrate der Hefe.

[Aus dem chem. Laboratorium des Patholog. Instituts zu Berlin.]

(Eingeg. am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

II. Die Hefecellulose.

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ über die Kohlehydrate der Hefe habe ich berichtet, dass man zur Darstellung des Hefegummis aus Presshefe diese mit 3procentiger Kalilauge zum Sieden erhitzt und etwa eine halbe Stunde darin erhält. Der Rückstand, welcher dabei bleibt, besteht der Hauptsache nach aus Hefecellulose. Man wäscht ihn zuerst durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser und prüft eine nicht zu kleine, gut ausgewaschene Probe durch nochmaliges Erhitzen mit 3procentiger Kalilauge auf etwa noch darin enthaltenes Hefegummi. Erforderlichenfalls wird die ganze Quantität nochmals mit 3procentiger Kalilauge heiss extrahirt. Durch Behandeln mit Wasser, salzsäurehaltigem Wasser, wiederum mit Wasser, Alkohol, Aether wird das Präparat gereinigt. Um sehr hartnäckig anhaftendes Fett zu entfernen, muss man die Cellulose tagelang in nicht zu grossen Antheilen im Soxhlet'schen Apparat mit Aether auskochen. Aus 2 Kilo Hefe wurden so in einem Versuch 62.6 g Cellulose (lufttrocken, mit 4.37 pCt. Wasser und 2.47 pCt. Asche) erhalten.

Naturgemäss ist die so dargestellte Cellulose, welche ein schwach gelbliches, stärkemehlartiges Pulver darstellt, stets etwas aschehaltig — zwischen 1.7 und 2.6 pCt. der Trockensubstanz — und auch nicht frei von Stickstoff-Substanzen. Der Stickstoff-Gehalt beträgt 0.40—0.45 pCt. der Trockensubstanz. Auf die Frage, ob diese Cellulose zu den echten Cellulosen nach der Eintheilung von E. Schultze oder zu den Hemicellulosen zu rechnen sei, gehe ich hier nicht ein, da sich diese Frage nicht in Kürze beantworten lässt.

Die auffallendste Eigenschaft dieser nach der mikroskopischen Untersuchung lediglich aus stark geschrumpften Zellmembranen bestehenden Cellulose ist, dass sie sich mit Jodjodkaliumlösung braunroth färbt. Diese Färbung ist sowohl unter dem Mikroskop zu beobachten, als auch wenn man die Cellulose in Wasser suspendirt und dann Jodlösung hinzusetzt. Die Färbung ist anscheinend ganz gleichmässig, dennoch besteht die Cellulose aus 2 Substanzen, von denen die eine sich mit Jod färbt, die andere nicht. Wenn man nämlich die Cellulose längere Zeit mit viel Wasser am Rückflusskühler kocht oder besser im Digestor bei 2 bis 2½ Atmosphären erhitzt, so geht etwa die Hälfte derselben in Lösung. Die Lösung zeigt intensive Jodreaction, der Rückstand dagegen, falls die Er-

¹⁾ Diese Berichte 27, 497.

hitzung lange genug fortgesetzt war, nicht einmal eine Andeutung einer solchen. Erhitzt man 5 g Hefecellulose mit 1 L Wasser 20 Stunden lang bei 2—2½ Atmosphären, so ist man sicher, dass der Rückstand sich mit Jod nicht mehr färbt. Die Cellulose lässt sich also auf diesem Wege in 2 Antheile A und B spalten, welche man nach Analogie des Dextrins als Erythrocellulose und Achroocellulose bezeichnen könnte. Dabei ist indessen zu bemerken, dass der mit Jod sich färbende Antheil bisher nur in löslicher Form erhalten werden konnte. — Die Spaltung ist keine ganz glatte. Einerseits geht stets auch etwas von der Achroocellulose in Lösung, wiewohl nur wenig, andererseits tritt als secundäres Product auch gährungs-fähiger Zucker in geringer Menge auf.

1) Dampft man die Lösung ein, so scheidet sich die gelöste B-Cellulose grösstentheils in gallertiger Form aus, die Trennung wird vollständig, wenn man die abfiltrirte Lösung, deren Volumen nach dem Eindampfen bei jeder Operation mit 5 g Hefecellulose etwa 200 ccm betrug, mit dem mehrfachen Volumen Alkohol absolut. ausfällt, den abfiltrirten Niederschlag mit Alkohol und Aether entwässert und einige Stunden bei 110—120° erhitzt. Behandelt man den Rückstand mit Wasser, so bleibt unlöslich gewordene Achroocellulose zurück. Durch Fällung des Filtrats mit absolutem Alkohol, Waschen mit Alkohol und Aether ev. Wiederholung dieser Operation erhält man ein weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver von sehr geringem Aschengehalt. Häufig zeigt die Lösung auch die bekannte Erscheinung, dass sie beim Zusatz von Alkohol nur milchig trübe wird, eine Ausfällung aber erst eintritt, wenn man eine Spur Chlornatriumlösung hinzusetzt.

Die wässrige Lösung dieses Körpers ist nie ganz klar, sie zeigt vielmehr stets eine geringe Opalescenz, welche auch bei monatelangem Stehen (unter Zusatz von etwas Chloroform) unverändert bleibt, ähnlich dem Glycogen, jedoch schwächer, sie ist ferner stark rechtsdrehend. Nach 2 Versuchen mit Präparaten verschiedener Darstellung ergab sich, bezogen auf bei 110° getrocknete Substanz α_D , am Laurent'schen Halbschattenapparat bei Natriumlicht bestimmt, = 174.1 resp. 173.3°, im Mittel 173.7°.

Als Zusammensetzung ergab sich nach von Dr. Martin Hahn in München freundlichst für mich ausgeführten Analysen in Procenten:

	I.	II.	Mittel
C	44.26	44.02	44.14
H	6.54	6.52	6.53

Die Formel $C_6H_{10}O_5$ würde erfordern 44.44 C und 6.17 H. Die Analysenzahlen sprechen dafür, dass auch in dem bei 110° getrockneten Präparat noch Wasser festgebunden ist, ebenso wie dieses für

das Glycogen angenommen wird, dessen Formel nach Huppert ¹⁾ $6(C_6H_{10}O_5) + H_2O$ ist, von anderer Seite zu $11(C_6H_{10}O_5) + H_2O$ angenommen wird.

Die Reaction des in Rede stehenden Körpers mit Jodjodkaliumlösung stimmt mit der des Glycogens durchaus überein, ebenso die Fällbarkeit durch Barytwasser. — Beim Behandeln mit verdünnten Säuren geht dieser Körper so gut wie quantitativ in *d.* Glucose über. Auch Speichel wirkt schnell saccharificirend, anscheinend jedoch etwas langsamer, als dieses bei Glycogenlösung gleicher Concentration der Fall ist. Die Unterschiede werden namentlich dann bemerkbar, wenn man nur sehr wenig Speichel zu dem Versuch nimmt.

Es lässt sich nicht verkennen, dass dieser Körper, welchem man die lösliche Modification der in der Hefecellulose supponirten Erythrocellulose, oder vielleicht mit Rücksicht auf seine Entstehung und Zusammensetzung Erythrohydrocellulose nennen könnte, eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Glycogen des thierischen Organismus hat. Dennoch kann von einer Identität nicht die Rede sein. Ganz abgesehen von der Art der Entstehung dieses Körpers bildet die spezifische Drehung und die sehr viel schwächere Opalescenz der Lösung einen ganz bestimmten Unterschied. Die Opalescenz ist im Allgemeinen etwa $\frac{1}{8}$ so stark, wie die des Glycogens, aber etwas wechselnd, ja sie war bei einigen Präparaten sogar sehr schwach und es scheint, dass sie um so schwächer ist, je sorgfältiger das Präparat mit Alkohol und Aether gereinigt ist, sodass doch der Verdacht nicht ganz abzuweisen ist, dass die Opalescenz auf Spuren von Verunreinigungen beruht.

Es sind nun von verschiedenen Seiten Angaben über das Vorkommen von Glycogen in der Hefe gemacht worden, so von Errera ²⁾ und Laurent ³⁾, meiner Ansicht nach sind dieselben aber ohne ausreichende Begründung. Es ist nicht unmöglich, dass es sich bei diesen Angaben um eine Verwechslung mit dem beschriebenen Körper handelt. In meiner ersten Mittheilung habe ich schon angegeben, dass der wässrige Auszug der Hefe das die Jodreaction gebende Kohlehydrat enthält. Es ist wohl möglich, dass dasselbe in den Hefezellen in gelöster Form existirt, sei es als Vorstufe bei der Bildung der Cellulose, sei es umgekehrt als Umwandlungsproduct derselben. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass dieser Körper eine ähnliche Function hat, wie das Glycogen im Thierkörper.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 138.

²⁾ Compt. rend. Tome 101. Dasselbst auch die Literatur. Hrn. Errera bin ich für die freundliche Uebersendung eines Separatabdruckes zu bestem Dank verpflichtet.

³⁾ Annal. d. Institut Pasteur III (1889) 113.

In neuerer Zeit giebt M. Cremer¹⁾ an, dass er Hefeglycogen direct aus Hefe nach dem Brücke'schen Verfahren (Anwendung von Kaliumquecksilberjodid) zunächst als Rohglycogen isolirt, dann »durch fractionirtes Ausfällen« gereinigt habe. Er giebt für dieses Hefeglycogen $\alpha_D = 198.9^\circ$ an, was mit der Drehung des animalischen Glycogens nach der Angabe von Huppert ($\alpha_D = 196.63^\circ$) so gut wie vollständig übereinstimmt.

Mir ist es bisher nicht gelungen, auf diesem Wege zu einem reinen Präparat zu gelangen. Dasselbe enthielt stets Gummi in beträchtlicher Quantität und war ausserdem augenscheinlich noch anderweitig verunreinigt, wie aus der ausserordentlich hygroskopischen Beschaffenheit hervorging.

In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich angegeben, dass das sogenannte (aus Cellulose dargestellte) Hefeglycogen sich beim Erhitzen auf 130° partiell in Cellulose zurückverwandelt. Diese Angabe kann ich nicht aufrecht erhalten: sie findet ihre Erklärung darin, dass dem damals zu den Versuchen benutzten Präparat noch eine gewisse Quantität Achroocellulose beigemischt war, welche, wie oben angegeben, beim Erhitzen unlöslich wird.

2) Die Achroocellulose bleibt beim Erhitzen der Hefecellulose im Digestor — die Erhitzung geschah in einem in den Autoclaven passenden cylindrischen Porzellangefäss von 1.8 L Inhalt, welches ich mir für diese und ähnliche Zwecke habe anfertigen lassen — als gequollene zusammenhängende Masse von kautschukartiger Beschaffenheit zurück, welche in ihrer Form einen Abdruck des Erhitzungsgefässes darstellt und ein weit grösseres Volumen einnimmt, als die angewendete Hefecellulose³⁾. Selbst beim Aufbewahren in Alkohol bleibt diese Form ziemlich unverändert. Beim Einlegen von Stücken derselben in Jodlösung bleibt jede Färbung aus. Trocknet man die gequollene Masse längere Zeit auf dem Wasserbad, so erhält man die Achroocellulose in Form einer zusammenhängenden Haut, welche sich nur äusserst schwer pulvern lässt. In dieser Form wird sie beim Kochen mit 5procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler nur schwierig und unvollständig gelöst, während beim Kochen der Presshefe selbst mit 5procentiger Schwefelsäure die Kohlehydrate derselben, wie ich vor einigen Jahren gezeigt habe⁴⁾, mit Leichtigkeit und fast vollständig gelöst und saccharificirt werden.

¹⁾ Vortrag in der Münch. Ges. f. Morphol. u. Physiol. Kurze Notiz in Münch. med. Wochenschr. 1894 No. 26.

²⁾ Du Bois-Reymond's Archiv 1890, 555.

³⁾ In einigen Fällen wurde indessen ohne ersichtlichen Grund auch ein grösserer oder kleinerer Theil der Achroocellulose in flockiger Form erhalten.

⁴⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, 534.

Die Achroocellulose ist nicht einheitlicher Natur: sie liefert beim Behandeln mit Säuren zwar vorwiegend Glucose, aber auch nicht unerheblich Mannose.

610. F. Hoppe-Seyler. Ueber Chitin und Cellulose.

(Eingegangen am 4. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten 27, Heft 17, S. 3113—3115 ist von E. Winterstein soeben eine Mittheilung, betitelt »Ueber ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct der Pilzcellulose« veröffentlicht, die mir besonders durch ihren letzten Satz Veranlassung zu folgenden Bemerkungen giebt:

Unter Benutzung einer vor mehreren Jahren beschriebenen Isolierungsmethode, welche von Winterstein auch in der citirten Mittheilung erwähnt ist, habe ich mich seit längerer Zeit mit den der Cellulose verwandten Kohlehydraten von Thieren und Pflanzen beschäftigt und einige Resultate erhalten, deren kurze vorläufige Schilderung wohl jetzt zweckmässig sein wird, während die ausführlichen Mittheilungen erst später gegeben werden können.

Das Tunicin der Tunicaten hat sich auch bei der Behandlung mit Aetzkali bis 180° als übereinstimmend mit gewöhnlicher Cellulose erwiesen, dagegen hat das Chitin der Gliederthiere (untersucht wurden Panzer von Insecten, Krebsen, Scorpionen, Spinnen) eine recht merkwürdige Abweichung gezeigt. Während bei dem Erhitzen mit Aetzkali und ein wenig Wasser im Oelbade bis 180° (als Maximum) die Formen der Chitingewebe so wenig wie die Zellengewebe der Pflanzen bis hinab zu den Algen eine wesentliche Aenderung erkennen lassen, wird das Chitingewebe nach dieser Behandlung und sorgfältigem Auswaschen des Aetzkalis mit kaltem Wasser leicht löslich in verdünnter Essigsäure zur klaren Flüssigkeit gefunden und durch Alkalilauge wird aus dieser Lösung ein reichlicher voluminöser Niederschlag gefällt. Der Stickstoffgehalt des Chitins ist bei dieser Behandlung unverändert geblieben, aber im aufgelösten Aetzkali, mit dem das Chitin erhitzt war, fand sich Essigsäure und zwar so rein, dass nach Ubersättigen mit Schwefelsäure aus dem Destillate sofort das Baryumsalz und aus diesem das Silbersalz von berechneter Zusammensetzung erhalten wurden. Das Umwandlungsproduct des Chitins, welches neben Essigsäure entsteht, sich in Essigsäure, auch in äusserst verdünnter Salzsäure sehr leicht löst, dem ich den vorläufigen Namen Chitosan gegeben habe, zeigt insofern basische Eigenschaften, als es sich mit den Säuren leicht verbindet, beim Verdunsten der wässrigen Lösung der salzsauren Verbindung diese in quadratischen Krystallen liefert, die

sich leicht in Wasser lösen, diese Lösung wird von überschüssiger Salzsäure gefällt.

Ueber dies Verhalten des Chitins im Gegensatz zur Cellulose habe ich im März 1893 in einer Sitzung des medicinisch-naturwissenschaftlichen Vereins in Strassburg kurz vorgetragen und die Löslichkeit des Chitosans von Krebspanzern in verdünnter Essigsäure und Fällung durch Alkali demonstriert. Der hervortretende Unterschied des Chitins von der Cellulose ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse, insofern er, abgesehen von der merkwürdigen Art der Umwandlung des Chitins in sein Spaltungsproduct Chitosan und Essigsäure, ein einfaches Mittel bietet zur quantitativen Trennung 1) der Cellulose vom Chitin, 2) beider von den Eiweissstoffen und ihren nächsten Verwandten, welche alle beim Schmelzen mit Aetzkali bis 180° unter Bildung von Amidosäuren, Indolen, Ammoniak etc. zerlegt werden. Auf meine Aufforderung hat Hr. Dr. Charles Fischer aus New-York die ersten weiteren Untersuchungen über das Chitosan ausgeführt, dieselben waren in einigen Punkten noch nicht zu Ende geführt, als er mit Anfang Mai dieses Jahres Strassburg verlassen musste. Aus seiner Arbeit, welche mir seit dieser Zeit zur Publication im Manuscript vorliegt und in einigen wenigen Punkten der Vervollständigung bedarf, welche bald erreicht sein wird, kann ich Folgendes hervorheben:

Bei der Behandlung des Chitosans mit starker Salzsäure geht dasselbe wie das Chitin in Glucosamin über. Bei dem Erhitzen von Chitosan mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Glasrohr über 100° verwandelt es sich in einen Körper, der sich gegen verdünnte Säuren wie Chitin verhält, d. h. nicht gelöst und nicht erkennbar verändert wird; bei dem Schmelzen mit Aetzkali bis 180° wird Chitosan neben Essigsäure wieder erhalten. Bei der Behandlung mit Propionsäureanhydrid wird gleichfalls ein Chitin künstlich erhalten, unlöslich in verdünnten Säuren und durch Schmelzen mit Aetzkali bis 180° spaltbar in Propionsäure und Chitosan. Die Feststellung der bei dieser Umwandlung gebundenen und durch Verseifung wieder gewonnenen Säuren ist noch nicht beendet. Die Benzoësäureverbindung ist mit Benzoësäureanhydrid gleichfalls dargestellt.

Weitere Aufgaben boten sich hinsichtlich der stickstoffhaltigen Kohlehydrate in Organismen z. B. Knorpel, Mucin, Colloid und Pflanzencellulosen. Dieselben sind zum geringen Theil erst in Arbeit genommen. Vom Knorpel haben Vorversuche gute Resultate versprochen, über Colloid aus menschlichem Ovarium sind die Arbeiten noch nicht beendet, ebenso über die zähen lederartigen Pilze, von denen 2 Arten Polyporus in Untersuchung genommen sind. Auch die Bearbeitung der Cellulose resp. Chitin der Flechten (Lichen island.) ist begonnen. Es ist mir erwünscht, wenn die Untersuchungen über das Chitosan und über die Gewebe der Flechten meinem Laboratorium

noch einige Zeit vorbehalten bleiben, dagegen mache ich natürlich keinen Anspruch auf Rücksichten bezüglich der Pilzgewebe, nachdem Gilson¹⁾ ohne Zweifel ein Chitin und ein zugehöriges Chitosan im Mutterkorn (*Claviceps purpurea*) bereits gefunden und genügend charakterisirt und Winterstein aus anderen Pilzen Glucosamin rein dargestellt hat, dessen Herkunft aus einem Chitinkörper mir nicht zweifelhaft erscheint.

Winterstein sagt am Ende seiner oben citirten Mittheilung: »Chitin wird nach Angaben von Ledderhose durch schmelzendes Kaliumhydroxyd vollständig zersetzt, während man aus oben genannten Pilzen nach der Hoppe-Seyler'schen Methode durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd stickstoffhaltige Cellulosepräparate erhält.« Dieser Gegensatz entspricht nicht dem wirklichen Verhalten beider. Cellulose wie Chitin werden beim Erhitzen mit schmelzendem Kali über 200° zersetzt, beim Erhitzen bis 184° dagegen bleibt die Cellulose im Wesentlichen intact, Chitin wird gespalten in Chitosan und Essigsäure. Ob auch Esterverbindungen der Cellulose in den Pflanzen vorkommen, ist mir nicht bekannt. Es ist wohl möglich, dass bei der Darstellung der Cellulose aus Holzarten durch Behandlung mit Aetzkali derartige Abspaltungen geschehen. Die hierbei erhaltene Cellulose ist in allen Versuchen leicht löslich in Kupferoxydammoniak, auch sonst rein gefunden.

Strassburg, den 1. December 1894.

611. Edw. Hjelt: Ueber die Geschwindigkeit der Cumarinbildung.

(Eingegangen am 3. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

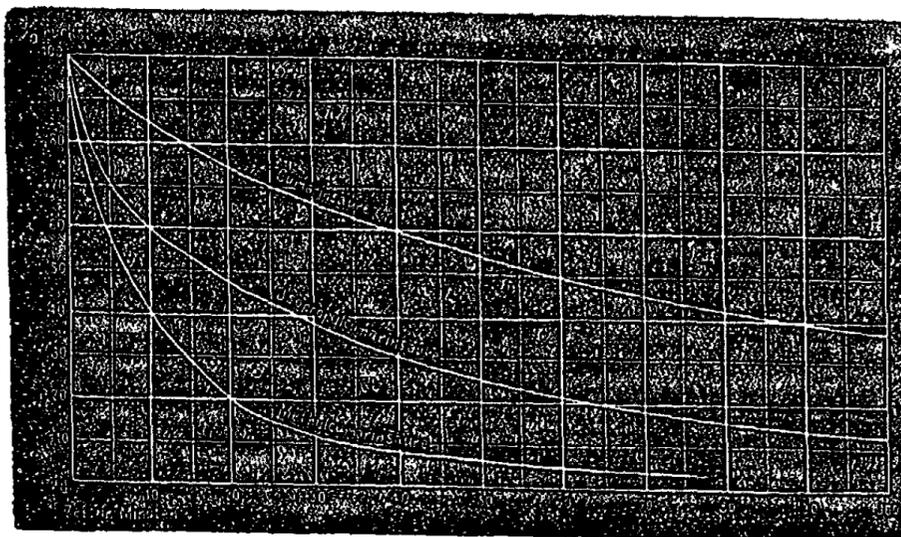
Von den früher von mir auf ihre Bildungsgeschwindigkeit untersuchten Lactonen unterscheiden sich die Cumarine dadurch, dass sie δ -Lactone sind, dass der Anhydridsauerstoff am Benzolkern gebunden ist und dadurch, dass in den entsprechenden Oxysäuren die Cis-Lage durch die doppelte Bindung fixirt ist. Es schien deswegen angemessen, auch die Geschwindigkeit der Cumarinbildung zu untersuchen.

Ich habe Bestimmungen gemacht sowohl mit gewöhnlichem Cumarin als mit Methyl- und Isopropylcumarin, welche nach Perkin's Methode dargestellt wurden. Das Methylcumarin bildet in Wasser schwer lösliche, blättrige Krystalle, die bei 84° schmelzen. Das Iso-

¹⁾ E. Gilson, Recherches chim. sur la membrane cell. des champignons. Revue »La Cellule« T. XI 1 fasc. 1894. Juillet.

propylcumarin krystallisiert aus Alkohol in langen, platten, monoklinen Nadeln, die sich sehr schwer in Wasser lösen und bei 54° schmelzen.

Die Versuchslösungen wurden wie bei den früheren Bestimmungen bereitet und enthielten $\frac{1}{100}$ Mol. Cumarinsäure in Liter. Die rückständige unveränderte Säure wurde mit $\frac{1}{50}$ norm. Natronlauge titirt. 25 ccm der Cumarinsäurelösung entsprachen somit bei Anfang der Reaction 12.5 ccm Natronlauge. Die Titirung konnte nicht ganz scharf ausgeführt werden, obgleich sie bei möglichst niedriger Temperatur stattfand. Bei 25° ging die Reaction so rasch, dass sie nicht gut zu verfolgen war. Ich habe deswegen die Bestimmungen bei $+3^{\circ}$ gemacht. Die Versuchszahlen habe ich an anderer Stelle veröffentlicht. Folgende graphische Zusammenstellung giebt ein Bild des zeitlichen Verlaufs der Reaction¹⁾.



Die Wasserabspaltung findet also hier ausserordentlich leicht statt. Die Reaction geht bei den Cumarinsäuren viel rascher als bei den früher von mir in dieser Hinsicht untersuchten lactongebenden Säuren. Dies ist umso mehr bemerkenswerth, als diese Säuren δ -Oxysäuren sind und die Hydroxylgruppe am Benzolkern gebunden enthalten. Nach den Untersuchungen von Hochstetter²⁾ zeigt die der Cumarinsäure entsprechende gesättigte Mellilotsäure keine Neigung zur Lactonbildung bei gewöhnlicher Temperatur in Wasserlösung. Die Ursache der auffallenden Leichtigkeit, womit die Cumarinbildung stattfindet, liegt offenbar darin, dass die für die Wasserabspaltung günstige Cis-

¹⁾ Aus der Methylcumarinsäurelösung schied sich während der Reaction etwas Methylcumarin aus.

²⁾ Dissertation, Strassburg 1884, S. 10; vergl. Fittig und Hochstetter, Ann. d. Chem. 226. 357.

Lage durch die doppelte Bindung fixirt ist. Auch die Maleinsäure verliert ja beim Erhitzen viel leichter Wasser als die Bernsteinsäure.

Aus obiger Zusammenstellung der Reactionscurven ist weiter ersichtlich, dass die substituierenden Alkyle auch hier die Reaction begünstigen. Zum Beispiel 50 pCt. der Säuren werden in folgenden Zeiten (bei + 3°) in Cumarine übergeführt:

Cumarinsäure	in ungefähr 60 Minuten.
Methylcumarinsäure	» » 7 »
Isopropylcumarinsäure	» » 19 »

Methyl erhöht die Geschwindigkeit hier ganz in demselben Maasse wie in den früher untersuchten Fällen. Auch Isopropyl wirkt erhöhend, aber auffallend wenig, während es bei den gesättigten Lactonen und Lactonsäuren einen enormen Einfluss ausübt. Dieses Verhalten scheint mir darauf zu deuten, dass die Wirkung dieses Radicals in *der* Art stattfindet, dass es — wie auch Bischoff anzunehmen scheint — durch seine Configuration das Eintreten der Cis-Lage begünstigt, eine Einwirkung, die bei den Cumarinsäuren, wo diese Lage schon vorhanden ist, wegfallen muss. Dass die Alkyle zugleich in *anderer* Richtung eine Annäherung der auf einander reagirenden Gruppen beeinflussen, geht aus den angeführten Versuchen hervor.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

612. O. Best: Oxyterpenylsäure, ein Oxydationsproduct des Carvols (Carvons) mit Permanganat. (Erwiderung).

(Eingeg. am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In einem der letzten Hefte¹⁾ dieser Zeitschrift veröffentlichte Hr. Prof. Dr. J. Wislicenus kurz die Resultate meiner, unter seiner Leitung im dortigen I. chemischen Laboratorium ausgeführten Arbeit.

In einem späteren Hefte²⁾ erschien dann eine Erwiderung von Wallach, in welcher er mich der Verletzung des Prioritätsrechtes, sowie einiger Ungenauigkeiten zeicht.

Folgende Daten werden Hrn. Wallach über den ersten Punkt leicht Aufschluss geben. Die Untersuchungen über die Oxydation des Carvols wurden, soviel ich mich erinnere, im Winter 1891/92 begonnen, im Januar 1893 beendigt und der dortigen philosophischen Facultät zur Promotion eingereicht³⁾. Die einschlägigen Arbeiten Wallach's⁴⁾ erschienen erst einige Monate später. Es war mir also

¹⁾ Diese Berichte 27, 1218.

²⁾ Diese Berichte 27, 1495.

³⁾ Inaug.-Diss., Leipzig 1893.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 275, 145; diese Berichte 26, Ref. 530.

unmöglich, auf die noch zu veröffentlichende Arbeit des Hrn. Wallach zu verweisen.

Was den zweiten Punkt, die Reindarstellung der Säure $C_8H_{12}O_5$ und ihres Silbersalzes anbelangt, so war es für mich allerdings nicht ganz leicht, dieselben »vollständig¹⁾ rein zu bekommen, besonders da mir Anfangs wenig von der Säure zur Verfügung stand und ich durch vieles Probiren und Umkrystallisiren nicht zuviel von der Säure verlieren wollte. Später gelang es mir (wie auch in der Original-Arbeit erwähnt) sehr leicht, sogar die aus den Mutterlaugen erhaltene unreine Säure durch nur einmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure fast vollständig rein darzustellen. Die Darstellung des reinen Silbersalzes machte dann selbstverständlich auch keine Schwierigkeiten.

Hr. Wallach sagt dann weiter wie folgt: »Während Best die Ueberführung der Säure $C_8H_{12}O_5$ in Terpenylsäure gelungen ist, ist ihm das Auftreten einer mit Terpenylsäure isomeren Säure entgangen.«

Die folgenden Betrachtungen, welche mich bei den Untersuchungen über die Reduction der Säure $C_8H_{12}O_5$ zu Terpenylsäure leiteten, mögen über die Wallach'sche Behauptung entscheiden.

In dem neuen Oxydationsproduct des Carvols, der Säure $C_8H_{12}O_5$, vermuthete ich aus theoretischen Gründen eine Oxysäure, und zwar eine Oxyterpenylsäure. Der experimentelle Nachweis dieser Vermuthung war deshalb sehr interessant und wichtig, weil mit der Feststellung der Constitution der einen der beiden Säuren auch die der anderen bekannt sein musste. — Unter der obigen Voraussetzung musste bei der Reduction der Säure $C_8H_{12}O_5$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Eliminirung der freien Hydroxylgruppe Terpenylsäure entstehen. — Durch die gleichzeitig in demselben (Leipziger) Laboratorium ausgeführten Untersuchungen von H. Schryver²⁾ über Terpenylsäure war mir bekannt, dass dieselbe durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr auf $180 - 200^\circ C.$ weiter zu einer zweibasischen Säure reducirt werden kann, während unterhalb dieser Temperatur eine Reaction in diesem Sinne nicht stattfindet.

Um also möglichst nur Terpenylsäure zu erhalten (die weitere Reduction wollte und durfte ich nicht ausführen), andererseits sicher zu sein, dass alle Oxysäure reducirt werde, erhitze ich unter sonst

¹⁾ Die zweimal aus Wasser umkrystallisirte Säure war analysenrein, aber nicht ganz farblos:

Analyse: Ber. Proc.: C 51.06, H 6.39.
Gef. » » 50.72, 50.76, » 6.07, 6.20.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 1327.

gleichen Bedingungen auf 120—130° C., wobei ich fast quantitative Terpenylsäure erhielt.

Ob nun die bei der Reduction neben Terpenylsäure aus der Oxyterpenylsäure, $C_8H_{12}O_5$, erhaltene Wallach'sche¹⁾ bei 94—95° C. schmelzende zweibasische Säure mit der Schryver'schen²⁾ aus Terpenylsäure erhaltenen zweibasischen, bei 99—100° schmelzenden und durch Synthese als β -Isopropylglutarsäure erkannten Säure identisch ist oder nicht, kann ich um so weniger entscheiden, als mir die näheren Bedingungen, unter welchen W. seine Reductionen ausführte, nicht bekannt sind. — Jedenfalls aber entsteht nach der oben beschriebenen Methode nur Terpenylsäure.

Die Versuche sollen übrigens wiederholt und nach anderer Richtung hin vervollständigt werden.

Ueber die wahrscheinliche Constitution der Lactonsäure $C_8H_{12}O_5$ und ihres Lactons, des Dilactons $C_8H_{10}O_4$ (Schmp. 129°) ist an anderer Stelle³⁾ schon berichtet worden. Eine ausführliche Interpretation des ganzen Oxydationsvorganges sowie der Ueberführung der Säure in das Dilacton und umgekehrt gedenke ich in einer späteren Abhandlung, wenn mehr experimentelles Material vorliegt, zu geben. Einstweilen sei nur erwähnt, dass die Reactionen der Säure und des Dilactons sich nicht durch die gewöhnlichen Structurformeln erklären lassen. Die bis jetzt bekannten Thatsachen finden vielmehr nur dann eine befriedigende Erklärung, wenn man die Stereoisomerie zu Hilfe nimmt, d. h. das Dilacton als das Anhydrid der im freien Zustande nicht beständigen Isomeren der Lactonsäure $C_8H_{12}O_5$ betrachtet.

Brooklyn, N. Y., 20. Nov. 1894.

613. P. Jannasch: Ueber die Trennung des Arsens, des Zinns oder des Antimons von Blei, Kupfer, Silber, Cadmium, Kobalt, Nickel u. s. f.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. December.)

Vor einiger Zeit habe ich in der Zeitschrift für anorgan. Chem., Bd. VI, 303 eine Methode mitgetheilt, das Arsen in Sulfiden (nach vorausgegangener Oxydation derselben) durch schliessliches Erhitzen in einem trocknen Salzsäuredampf-Strome quantitativ zu bestimmen, und den hierzu benutzten Apparat ausführlich beschrieben. Seit geraumer Zeit schon bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. F. Schmitt be-

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 145; diese Berichte 26, Ref. 530.

²⁾ loc. cit. ³⁾ loc. cit.

schäftigt, das Salzsäurestrom-Verfahren ganz allgemein auf die Trennung des Arsens von einer Reihe anderer Metalle, wie Blei, Kupfer u. s. w. mit den allerbesten Erfolgen auszudehnen. Wir bedienen uns zu unseren quantitativen Arsentrennungen eines besonderen, aus Nickelmetall hergestellten, verschliessbaren und mit Thermometer und Glimmerfensterchen versehenen Luftbades¹⁾, in welchem der von mir früher beschriebene Glasapparat (a. a. O.) auf bestimmte Temperaturen bis zu 450° hinauf erhitzt werden kann. Die zu trennenden Metalle resp. deren Verbindungen werden in dem Glasapparate selbst mit Salpetersäure oder Salpeter-Salzsäure-Gemischen u. s. w. gelöst, darin eingetrocknet und sodann im Salzsäurestrom bei der hierfür erforderlichen Temperatur destillirt. Das in besonderen Vorlagen aufgefangene Arsen wird dann für sich abgeschieden und gewogen. Bei einer auf diese Art versuchten Trennung von Zinn und Arsen fanden wir die grosse Flüchtigkeit des vorhandenen Zinnchlorids und haben daraufhin sofort directe Trennungen dieses Metalles von schwerer zu verflüchtigen Metallen wie Blei, Kupfer u. s. w. in Angriff genommen. Auch hier wird das Zinn in besonderen Vorlagen aufgefangen, aus den Lösungen später mit Ammoniak, Ammoniumsulfid und Ansäuern als Zinnsulfid gefällt und am Ende in der Form von Zinnoxid gewogen.

Die im neuesten Hefte der Zeitschrift für analyt. Chemie, herausgegeben von Fresenius, enthaltene Angabe der Herren Drown und Eldridge über die Verdampfbarkeit von Zinnchloridlösungen mussten mich zu dieser vorläufigen Mittheilung veranlassen, um die Fortsetzung unserer Arbeit auf dem von uns eingeschlagenen Wege der directen Trennung des Zinns von höher siedenden Metallchloriden zu sichern. Drown und Eldridge ist bereits die indirecte Scheidung von Zinn und Blei durch wiederholtes Abdampfen ihrer salzsauren Lösungen, uns bereits die gleiche Trennung auf dem directen Wege der Verflüchtigung des Zinns in einem trocknen Salzsäurestrom bei einer Temperatur von 200° und Auffangen des überdestillirten Zinnchlorids in mit salzsäurehaltigem Wasser gefüllten Vorlagen. Genaue Angaben über die von uns bewerkstelligten Trennungen des Arsens, Zinns und Antimons von schwerer flüchtigen Metallsalzen behalten wir uns vor, desgleichen analoge Versuche in einem trocknen Bromwasserstoffsäure-Strome.

Heidelberg, December 1894. Univers.-Laboratorium.

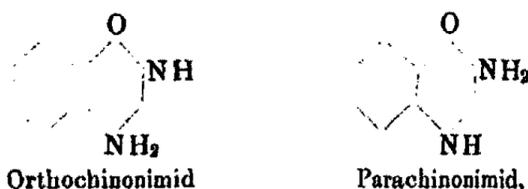
¹⁾ Von der Heidelberger Firma Desaga nach unseren Angaben hergestellt.

614. F. Kehrman: Ueber Chinonimide und Aminoquinone.
[III. Mittheilung ¹⁾.]

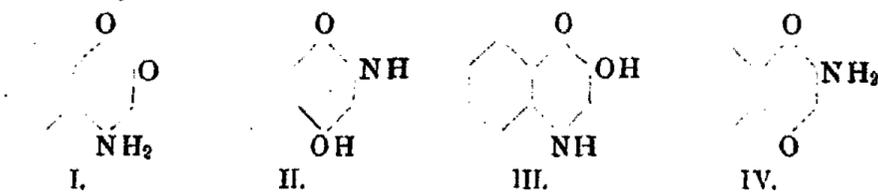
(Eingegangen am 24. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Zur Kenntniss des 2-Amino-1.4-Naphtochinonimids, nach gemeinschaftlich mit I. Markusfeld ausgeführten Versuchen.

Durch Arbeiten von Martius und Griess ²⁾, sowie von Graebe und Ludwig ³⁾ über verschiedene Derivate des 2.4-Diamino-1-naphtols ist unter Anderem die Thatsache festgestellt worden, dass das aus genannter Base durch Oxydation erhaltene Chinonimidderivat, für welches jetzt nur noch die folgenden beiden Formeln in Betracht kommen:



beim Kochen mit Wasser unter Ammoniakbildung in eine neue Substanz übergeht, deren Entstehung durch die Annahme zu deuten ist, dass in einer der beiden vorstehenden Formeln entweder die Aminogruppe durch Hydroxyl oder die Imidogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird. Diese Voraussetzung führt für das damals »Oximidonaphtol«, heute »Oxynaphtochinonimid« genannte Umwandlungsproduct des Aminonaphtochinonimids zu den folgenden 4 Formeln:



Die Beobachtung ⁴⁾, dass sich Oximidonaphtol gegenüber Orthodiaminen wie ein Orthodiketon, resp. wie ein α -Oxychinon verhält, indem es mit Phenylendiamin ein Eurhodin, mit Phenylphenylendiamin das Rosindulin ⁵⁾ liefert, schliesst nun die Formeln II und IV aus. Die übrig bleibenden Formeln I und III, welche dem Verhalten des Oximidonaphtols einstweilen gleich gut Rechnung tragen, stehen zu einander im Verhältniss der Tautomerie. Wahrscheinlich leiten sich die Alkalisalze von der Oxychinonimidformel III ab, während die Salze mit starken Säuren der Aminoquinonformel I ihre Entstehung zu verdanken haben. Sicher bewiesen ist nur, dass Oximidonaphtol

¹⁾ Mittheilung I und II siehe diese Berichte 23, 897 und 2446.

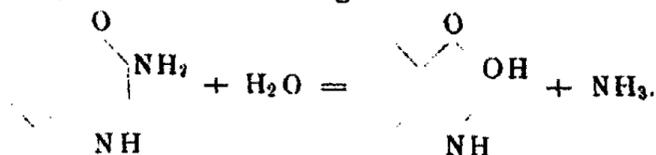
²⁾ Ann. d. Chem. 134, 377.

³⁾ Ann. d. Chem. 154, 318.

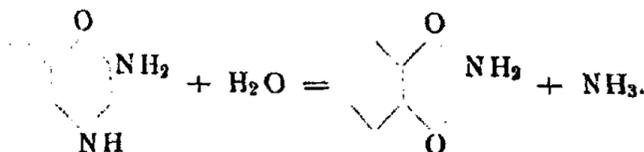
⁴⁾ Diese Berichte 23, 2452.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 587.

aus Diimidonaphtol durch Austausch des β -ständigen Ammoniakrestes entsteht, entsprechend der Gleichung:



Das schon lange bekannte Oxynaphtochinonimid ist nun nicht das einzige Product der Einwirkung des Wassers auf »Diimidonaphtol«, vielmehr verläuft in untergeordnetem Maasse gleichzeitig diejenige Umsetzung, welche den Austausch des α -ständigen Ammoniakrestes zur Folge hat und zur Bildung einer Substanz führt, die, mit Oxynaphtochinonimid isomer und mit Sicherheit als β -Amino- α -naphtochinon (Formel IV) charakterisirt worden ist.



Dieses zeigte sich mit einem von Meerson¹⁾ erhaltenen Aminonaphtochinon unbekannter Constitution identisch.

Gelegentlich der zum Zwecke des Identitätsnachweises unternommenen Wiederholung eines Theiles der Meerson'schen Arbeit ergaben sich Widersprüche, die wir indessen auf irrtümliche Beobachtungen genannten Forschers zurückgeführt haben.

Experimenteller Theil.

Als aus 100 g Aminonaphtochinonimid durch Kochen mit Wasser und etwas Ammoniak erhaltenes rohes Oximidonaphtol mit kalter verdünnter Natronlauge behandelt wurde, blieb ein Theil ungelöst. Dieser wurde so lange mit derselben Lauge digerirt, bis das Filtrat farblos ablief und darauf nach vollständigem Auswaschen mit Wasser wiederholt aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug etwa 5 g aus 100 g Aminoimid. Die neue Substanz krystallisirte aus Alkohol in granatrothen, concentrisch angeordneten flachen Nadeln vom Schmp. 202—203°. Die Analyse der bei 120° getrockneten Krystalle ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$.

Procente: C 69.36, H 4.05, N 8.09.

Gef. » » 69.40, » 4.07, » 8.29.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in verdünnten Alkalien. Die nächstliegende Annahme war, dass man es mit einem

¹⁾ Diese Berichte 21, 1195 und 2516.

Isomeren des Oxynaphtochinonimids und zwar wegen der Alkaliunlöslichkeit mit einem Aminonaphtochinon zu thun habe. Die Eigenschaften stimmten recht gut zu denjenigen, die S. Meerson einem von ihm auf anderem Wege, aber ebenfalls aus Diaminonaphtol erhaltenen Aminonaphtochinon zugeschrieben hat, und in der That zeigte sich ein nach den Angaben des Genannten dargestelltes Präparat mit dem unserigen identisch.

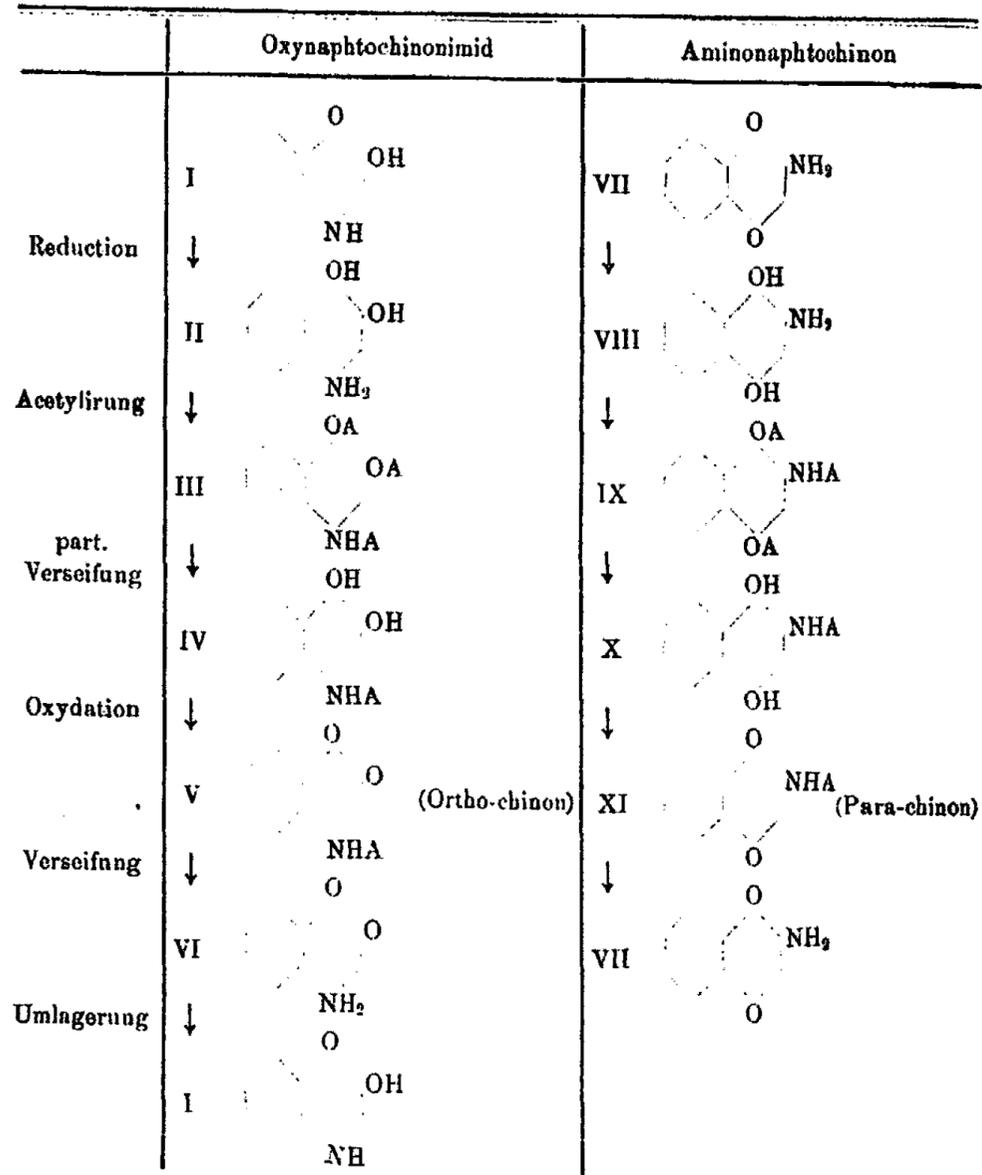
Meerson hat Diaminonaphtol aus Martiusgelb durch Kochen mit Essigäthydrat acetyliert, das erhaltene Triacetylderivat durch kalte, resp. schwach erwärmte Natronlauge verseift, wodurch nur das an Sauerstoff gebundene Acyl entfernt wird, und die erhaltene Lösung nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid oxydirt, wodurch ein Niederschlag von Acetaminochinon erzeugt wird, welches durch Behandeln mit alkoholischer Schwefelsäure in das Aminochinon übergeht. Es ist dem Genannten indessen nicht gelungen, die Constitution seines Chinons und die Ursache von dessen Isomerie mit dem Oxynaphtochinonimid aufzuklären, weil er sich durch einige ungenaue Beobachtungen zu der Meinung verleiten liess, Oxynaphtochinonimid in das neue Isomere übergeführt zu haben, was nicht der Fall gewesen ist.

Durch Kochen des Aminonaphtochinonimids mit Wasser und Ammoniak erhielten wir in mehreren Versuchen circa 5—6 pCt. des alkalionlöslichen Chinons. Da wir zu den Versuchen der Constitutionsbestimmung ziemlich viel Material nöthig hatten, bedienten wir uns zur Darstellung grösserer Quantitäten schliesslich des in einigen Punkten etwas abgeänderten Meerson'schen Verfahrens, welches uns genügende Mengen lieferte, um die Untersuchung zu Ende zu führen.

100 g Martiusgelb wurden nach Graebe und Ludwig reducirt und in die mit Zink entziunte Lösung Salzsäure-Gas eingeleitet. Das Chlorhydrat wird gut abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen, über Aetzkalk getrocknet, mit der theoretischen Menge gepulvertem Natriumacetat in einem grossen Kolben gut durcheinandergeschüttelt und mit soviel Essigäthydrat übergossen, dass ein dicker Brei entsteht. Die Mischung erwärmt sich schnell von selbst und geseht zu einer festen Masse, welche zur Vollendung der Acetylierung noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Hierauf wird mit Wasser verrieben, mit soviel Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, dass eben alles in Lösung geht, sofort mit verdünnter Salzsäure angesäuert und Eisenchlorid in geringem Ueberschuss unter Umschütteln hinzugefügt. Der hellgelbe krystallinische Niederschlag des Acetaminochinons wird aus Alkohol einmal umkrystallisirt und mit alkoholischer Schwefelsäure nach Meerson's Angaben verseift.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten, einerseits mit Oxynaphtochinonimid, andererseits mit dessen Isomeren ausgeführten

parallelaufenden Versuchsreihen sind für die Constitution beider Körper beweisend.



Umwandlungen des Oxynaphtochinonimids.

4-Amino-1.2-naphtohydrochinon (Tabelle Formel II).

50 g gepulvertes Imid¹⁾ wurden in wenig Alkohol suspendirt auf dem Wasserbade erwärmt und eine Lösung von Zinnchlorür in

¹⁾ Reines, von dem Isomeren befreites Oxynaphtochinonimid erhält man am besten durch Behandeln des Rohproductes mit verdünnter kalter Natronlauge. Man filtrirt direct in verdünnte Essigsäure hinein, saugt den hellrothen

conc. Salzsäure in geringem Ueberschusse hinzugefügt. Nach Verjagen des Alkohols durch Eindampfen wurde die fast ungefärbte Flüssigkeit unter Kühlen mit Salzsäuregas gesättigt und das nach 12stündigem Stehen abgeschiedene Chlorhydrat abgesaugt. Dasselbe wird zur Befreiung von Zinn nochmals in ganz wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure-Gas gefällt. Das Salz bildet in Wasser sehr lösliche, farblose Nadeln, die sich an der Luft schnell oxydiren; versetzt man die wässrige Lösung mit Ammoniak und schüttelt mit Luft, so wird in einigen Augenblicken Oxynaphtochinonimid zurückgebildet, ein sicherer Beweis, dass das Chlorhydrat des entsprechenden Hydrokörpers vorliegt. Da die Substanz ferner noch durch die folgenden Umwandlungen genügend charakterisirt ist, konnte auf eine Analyse derselben verzichtet werden.

4-Acetamino-1.2-naphtohydrochinon-diacetat (F. III).

Das durch Trocknen über Aetzkalk von Wasser und Salzsäure befreite Chlorhydrat wird mit der berechneten Menge Natriumacetat gemischt nach der beschriebenen Methode acetylirt und das mit Wasser gewaschene und abgesaugte Acetylderivat aus Alkohol umkrystallisirt.

Farblose Prismen vom Schmp. 193° unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, ziemlich gut in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig löslich. Wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}NO_6$.

Procente: C 63.78, H 4.98, N 4.65.

Gef. » » 63.67, » 4.94, » 4.94.

4-Acetamino-1.2-naphtohydrochinon (F. IV).

Die Triacetylverbindung wurde mit Wasser nahezu zum Sieden erhitzt, starke Natronlauge hinzugefügt, aufgeköcht, mit Essigsäure neutralisirt und mit verdünnter Salzsäure nach dem Abbrühen stark angesäuert. Die ausgeschiedenen hellgrauen Nadeln wurden abgesaugt und aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle und Schwefligsäure umkrystallisirt.

Zolllange, glänzende, fast farblose Nadeln, schwer löslich in kaltem, gut löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Eisessig. Oxydirt sich beim Versuch der Schmelzpunktbestimmung selbst im zugeschmolzenen Röhrchen zum Chinon und zersetzt sich dann wie dieses. Wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO_3$.

Procente: C 66.36, H 5.06, N 6.45.

Gef. » » 66.62, 66.28, » 5.27, 5.03, » 6.62.

Niederschlag ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet auf porösem Thon. War das angewandte Aminonaphtochinonimid-chlorhydrat nicht zinnfrei, so enthält ein so dargestelltes Präparat etwas Zinnsäure beigemischt.

4-Acetamino-1.2-naphtochinon (F. V).

Das Hydrochinon wird in verdünnter Essigsäure gelöst und mit schwefelsaurer Lösung von Natriumbichromat in geringem Ueberschuss unter Umrühren versetzt. Sofort fällt das Chinon als hellrother Krystallbrei, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Zolllänge, hell granatrothe Prismen, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol und kaltem Alkohol, ziemlich gut löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Letztere Lösung zersetzt sich beim Kochen. Beginnt sich bei 220° dunkler zu färben und ist gegen 260° zersetzt. Zur Analyse bei 120° getrocknet.

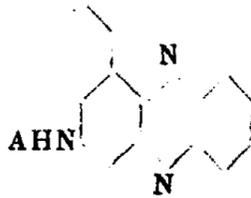
Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NO_3$.

Procente: C 66.98, H 4.18, N 6.51.

Gef. » » 66.81, » 4.12, » 6.28.

Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist roth und wird bei gelindem Erwärmen olivengrün. Auf Zusatz von Wasser und dann von Natriumcarbonat fällt Oxynaphtochinonimid in rothen Nadelchen aus. Durch seine Fähigkeit, mit Orthodiaminen quantitativ unter Azinbildung zu reagiren, sowie durch seine rothgelbe, derjenigen des Phenanthrenchinone ähnliche Farbe ist die Substanz als unzweifelhaftes Orthochinon charakterisirt.

4-Acetamino-1.2-naphtophenazin,



bildet sich in der theoretischen Ausbeute aus gleichen Molekeln Chinon und Orthophenylendiamin in alkoholischer, mit Essigsäure angesäuerter Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich hellgelb und scheidet schwefelgelbe Nadeln ab, welche aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt liegt oberhalb 370°. Zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_3O$.

Procente: C 75.26, H 4.53, N 14.63.

Gef. » » 74.86, » 4.54, » 14.73.

Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Eisessig. Versetzt man letztere Lösung mit einigen Tropfen starker Salzsäure, so krystallisirt ein Chlorhydrat in rothen, metallisch goldgrün reflectirenden Blättern vom Aussehen des krystallisirten Rosindons. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist blutroth und wird durch gelindes Erwärmen grün unter Abspaltung der Acetylgruppe. Das gebildete Aminonaphtophenazin fällt nach dem

Übersättigen mit Ammoniak in Gestalt goldgelber Flocken, welche aus Alkohol in rothgelben Nadeln krystallisiren und mit dem früher¹⁾ beschriebenen Derivat aus Oxynaphtochinonimid und *o*-Phenylendiamin übereinstimmen. Der Schmelzpunkt wurde jedoch bei 294° und nicht, wie früher wohl in Folge Druckfehlers angegeben, bei 264° gefunden. Kocht man das Azin kurze Zeit mit Essigäthydrat und Natriumacetat, so entsteht das oben beschriebene Acetylderivat.

Mit alkylirten *o*-Diaminen liefert das beschriebene Chinon wohlcharakterisirte Azoniumbasen, deren Untersuchung wegen der interessanten Beziehungen zur Gruppe des Rosindulins vielversprechend ist. Die Resultate dieser Untersuchung werden indessen später mitgetheilt werden²⁾.

Oxim? aus 4-Acetamino-1.2-naphtochinon.

Bisher wurde durch längeres Stehenlassen einer mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat versetzten alkoholischen Suspension des Chinons nur ein in schwefelgelben, beim Trocknen roth werdendes Nadeln krystallisirendes Product erhalten, welches sich zwischen 195 und 200° zersetzt und dessen Stickstoffbestimmung auf ein Monoxim stimmt. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknete Substanz angewandt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$.

Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.10.

Umwandlungen des 2-Amino-1.4-naphtochinons.

2-Amino-1.4-naphtohydrochinon (F. VIII).

Die Reduction des Aminonaphtochinons mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde genau so ausgeführt und verläuft ebenso, wie diejenige des Oxynaphtochinonimids. Das erhaltene Chlorhydrat gleicht durchaus dem Isomeren, unterscheidet sich aber von demselben leicht dadurch, dass seine ammoniakalische Lösung beim Schütteln mit Luft Aminonaphtochinon zurückliefert. Auf die Analyse dieses Salzes wurde aus dem bei Oxynaphtochinonimid angegebenen Grunde verzichtet.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2453.

²⁾ Diese Untersuchung hat inzwischen zu einer Synthese des Rosindulins geführt, welche die wasserfreie Rosindulin-Base als Anhydrid-Form eines Saffranins erscheinen lässt und für die von dem Einen von uns vor längerer Zeit ausgesprochene Ansicht über die Beziehungen der Induline zu den Saffraninen^{*)} den endgiltigen Beweis liefert.

^{*)} Diese Berichte 24, 588 unten, sowie »Verhandl. d. Gesellsch. deutsch. Naturforscher u. Aerzte«, Bremen 1890, Th. II, S. 96.

2-Acetamino-1.4-napthhydrochinondiacetat (F. IX).

Auch die Acetylierung dieses Chlorhydrats wurde in der öfter beschriebenen Weise ausgeführt. Das Acetylderivat bildet farblose Nadeln vom Schmp. 259—260° und ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich, ziemlich löslich in siedender Essigsäure; es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_5$.

Procente: C 63.78, H 4.98, N 4.65.
Gef. » 63.95, » 5.13, » 5.09.

2-Acetamino-1.4-napthhydrochinon (F. X)

entsteht genau wie das Isomere durch partielle Verseifung des Triacetylderivates mittels Alkali. Dasselbe wurde jedoch in diesem Falle nicht isolirt, sondern direct nach dem Ansäuern der erhaltenen alkalischen Lösung mit Eisenchlorid zum

2-Acetamino-1.4-napthochinon (F. XI)

oxydirt. Dasselbe scheidet sich sofort in Gestalt eines hellgelben Krystallbreies aus und wird nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt. Breite gelbe Blätter aus Alkohol, warzenförmige Aggregate aus Benzol vom scharfen Schmp. 202°, unlöslich in Wasser, gut löslich in siedendem Alkohol und Benzol. Wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9NO_3$.

Procente: C 66.98, H 4.18, N 6.51.
Gef. » 67.07, » 4.25, » 6.55.

Dieses Chinon ist identisch mit dem von Meerson¹⁾ beschriebenen Acetaminochinon und als Parachinon charakterisirt durch die Unfähigkeit Azine zu bilden, durch seine gelbe Farbe, und durch sein Oxim, dessen Bildungsweise und Constitution den für die Bildung von Parachinonoximen geltenden Regeln²⁾ entspricht.

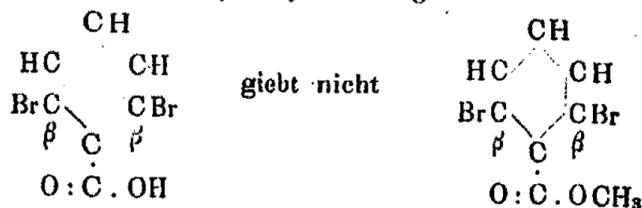
In Bezug auf diese Regeln mag hier eingeschaltet werden, dass von V. Meyer und J. J. Sudborough vor Kurzem ein »Gesetz für die Esterbildung aromatischer Säuren« aufgefunden wurde, welches weitgehende Analogie mit denselben zeigt. In beiden Fällen zeigt sich der Einfluss der Ortho-Stellung auf das Zustandekommen einer durch Substitution bewirkten Veränderung eines Radicals bezw. Atoms in ausgeprägtester Weise. Ein vielleicht nur scheinbarer Unterschied liegt indessen darin, dass es sich im Falle der Chinonoxime um directe Ortho-Stellung handelt.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 40, 257. Verhandl. der 62 Naturf. Versamml. Heidelberg. Seite 241.

²⁾ Diese Berichte 23, 130. Vergl. besonders Seite 134 unten und folgende.



während im Falle der Säureester genau genommen β -Stellung des die Veränderung erleidenden Hydroxyls vorliegt.



Die Analogie tritt indessen zu Tage, sobald man sich klar macht, dass es in beiden Fällen die mit dem α -Kohlenstoff verbundene Gruppe ist, die die Veränderung durch Substitution¹⁾ erleidet, mit dem Unterschiede, dass im Falle der Oximierung Chinon-Sauerstoff durch NOH, dagegen im Falle der Esterificierung Carboxyl durch Carbäthoxyl ersetzt wird, was allerdings darauf hinausläuft, dass im Carboxyl nur der Hydroxyl-Wasserstoff ersetzt wird.

Es mag kurz hier darauf noch hingewiesen sein, dass ein ähnlicher oder im Grunde genommen derselbe Einfluss der Ortho-Substituenten auf die Esterificirbarkeit von Carbonsäuren bereits vorausgesagt worden ist, nämlich für den Fall der Benzolpolycarbonsäuren²⁾. Der gleichen Ursachen zuzuschreibende Einfluss der Ortho-Substituenten auf die Esterificirbarkeit von Mono-Säuren ist dagegen damals als specieller Fall nicht ins Auge gefasst worden.

2-Acetamino-1.4-naphtochinonoxim.

Eine alkoholische Suspension des vorstehend beschriebenen Chinons wird mit der dreifachen theoretischen Menge Hydroxylaminchlorhydrat 2-3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Wasser gefällt, der abgesaugte Niederschlag mit kalter verdünnter Natronlauge ausgezogen, welche unangegriffenes Chinon zurücklässt, und das Filtrat mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag des Oxims wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Hellgelbe Nadeln, fast unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und in Sodalösung, leicht in heissem Alkohol, in Eisessig und in Natronlauge löslich. Zersetzt sich zwischen 195° und 200° ohne zu schmelzen. Wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 23, 130. Vergl. besonders Seite 134 unten und folgende.

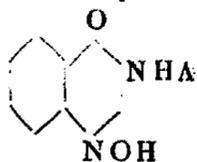
²⁾ loc. cit.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$.

Procente: C 62.61, H 4.34, N 12.17.

Gef. » » 62.81, » 4.60, » 11.74.

Das vorliegende Monoxim entspricht der Constitutionsformel



da es, durch Reduction mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure unter gleichzeitiger Abspaltung des Acetyl-Restes in das Diaminonaphthol aus Martiusgelb verwandelt wird, welches durch sein Oxydationsproduct und durch dessen Verhalten bei der Acetylierung (siehe weiter unten) identificirt wurde. Es wird mithin, wie vorauszusehen war, nur das dem Acetamino nicht benachbarte Sauerstoffatom durch NOH substituiert. Die Acetaminogruppe besitzt demnach den gleichen Einfluss, wie dieser früher besonders für Halogene und Alkyl-Reste nachgewiesen worden ist.

Die Ueberführung des Oxims in Aminonaphtochinonimid geschah in der Weise, dass es mit alkoholischer Salzsäure und einem kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür bis zur Lösung erwärmt, darauf der Alkohol weggekocht und das Zinn entfernt wurde. Die von dem Metall abgegossene klare Lösung gab auf Zusatz von Eisenchlorid die bekannten rothen Krystalle des Aminonaphtochinonimid-chlorhydrats.

Acetylierung des Aminonaphtochinonimids.

Nach Meerson ¹⁾ liefert dieses Imid in Form seines Chlorhydrats durch Behandlung mit Essigänydrid und Natriumacetat ein Diacetyl-derivat, welches bei 178° unter Zersetzung schmelzen soll und bei der Analyse die richtigen Zahlen lieferte.

Es schien uns danach leicht, den Identitäts-Nachweis unseres aus dem Oxim erhaltenen Imids auf die Darstellung dieses Acetylderivates und dessen Vergleichung mit aus zweifellosem Imid dargestellten Acetylderivat zu gründen.

Allein gegen Erwarten erhielten wir aus Aminonaphtochinonimid kein Diacetylderivat, als wir genau nach Meerson's Angaben acetylierten, sondern bei wiederholten Versuchen stets ein Gemenge zweier Körper, einen gelben in vorwiegender und einen rothen in untergeordneter Menge, die sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol trennen liessen, und nichts anderes sind, als die beiden beschriebenen isomeren Acetaminochinone. Der gelbe ist 2-Acetamino-14-Chinon, der rothe 4-Acetamino-1.2-Chinon. Dieses Gemenge entstand auch dann als ausschliessliches Acetylierungsproduct, als unter Abkühlung operirt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 23, 130. Vergl. besonders S. 135 unten und folgende.

Die Einwirkung des Essigäthydrats hat daher, gerade wie diejenige siedenden Wassers, die Abspaltung eines Stickstoffatoms als Ammoniak zu Folge, während aber durch die mit Ammoniakbildung verbundene Einwirkung siedenden Wassers überwiegend das in Stellung 2 befindliche Stickstoffatom ersetzt wird (Entstehung von 95 pCt. der Gesamtausbeute von Imid) wird hier vorzugsweise das in Stellung 4 befindliche Stickstoffatom entfernt¹⁾. Dass Meerson sein vermeintliches Diacetylderivat durch Auflösen in rauchender Salpetersäure und Fällen mit Wasser in das gelbe Acetaminochinon übergeführt hat, erklärt sich wohl dadurch, dass beigemengtes Isomeres hierbei entfernt worden ist. Wie ihm aber die Analyse dieses Gemisches auf Diacetylderivat und 2 Stickstoffatome stimmende Zahlen geben konnte, vermögen wir nicht zu erklären. Die Stickstoffbestimmungen beider Substanzen gaben uns für 1 Stickstoffatom stimmende Zahlen

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NO_3$.

Procente: N 6.51,

Gef. » » 6.75, 6.68

β -Chinon α -Chinon.

Beide Präparate wurden zudem noch durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften identificirt.

Dieselben beiden Producte wurden nun auch durch Acetyliren des aus dem Oxim erhaltenen Imids dargestellt, wodurch dessen Identität mit dem Aminonaphtochinonimid aus Martiusgelb erwiesen ist.

Nach Meerson soll ferner sowohl Oxynaphtochinonimid, wie sein neues Aminonaphtochinon durch reducirende Acetylirung nach der Methode von Liebermann eine und dieselbe Triacetylverbindung liefern, welche durch Verseifung und Oxydation nur das dem neuen Aminonaphtochinon entsprechende Acetaminochinon geben soll.

Diese Angaben sind sämmtlich irrthümlich und erklären sich vielleicht dadurch, dass Meerson's zu diesem Versuche angewandtes Oxynaphtochinonimid zum grossen Theil aus dem gleichzeitig sich bildenden Isomeren bestand, und dass er durch das Umkrystallisiren das Derivat des Letzteren allein isolirte, während das dem Oxynaphtochinonimid entsprechende, weit leichter lösliche Triacetylderivat in der Mutterlauge verblieb. Ein solcher Irrthum ist um so leichter möglich, als die Analysen wegen der Isomerie der Substanzen keine Aufklärung bringen konnten.

Genf, Universitätslaboratorium.

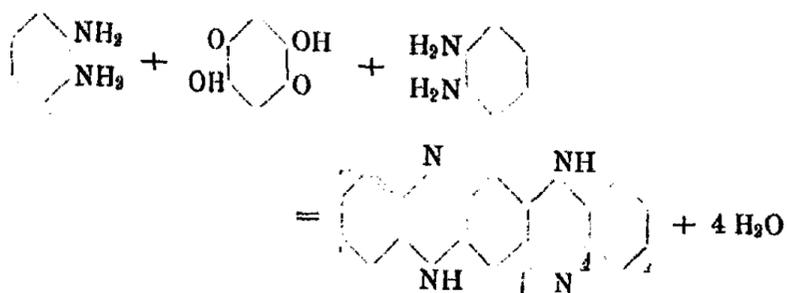
¹⁾ In ganz entsprechender Weise liefert Bromaminonaphtochinonimid nach Zincke und Gerland, diese Berichte, 20, 1510 beim Kochen mit Säuren Bromaminochinon, mit Alkalien dagegen das isomere Bromoxynaphtochinonimid.

616. F. Kehrman: Zur Constitution der Fluorindine und Rosinduline.

[Zwei vorläufige Mittheilungen.]

(Eingegangen am 5. Dezember.)

Chlordioxychinon liefert beim Zusammenschmelzen mit 2 Molekülen *o*-Phenylendiamin und Benzoëssäure ein Monochlorfluorindin. Desgleichen liefert Dioxychinon nach folgender Gleichung:



das von Caro¹⁾ entdeckte und von Fischer und Hepp²⁾ näher studirte einfachste Fluorindin, während alkylirte *o*-Diamine zu alkylirten Fluorindinen führen.

Die früher³⁾ beschriebenen Monocondensationsproducte aus Dioxychinonen und *o*-Diaminen liefern mit einem Molekül *o*-Diamin unter genannten Bedingungen ebenfalls Fluorindine, was die Darstellung beliebig alkylirter Mono- und Di-alkyl-Fluorindine ermöglicht.

Mit der Untersuchung genannter Fluorindine ist Herr Fühner beschäftigt.

Gegenüber den kürzlich⁴⁾ von Nietzki gegen die Fischer-Hepp'sche Fluorindin-Formel gemachten Einwürfen möchte ich betonen, dass genannte Formel in Uebereinstimmung mit vorstehenden Synthesen das Fluorindin als *p*-Diaminochinonderivat erscheinen lässt, und dass sich Körper vom Typus des Dioxychinons und Chloranilamids nicht zu sym. Dichinoylderivaten oxydiren lassen. Die Existenz-

fähigkeit von Substanzen mit dem Kern  und als Folge

davon die Para-Bindung zwischen Kohlenstoffatomen ist daher sehr zweifelhaft. Das Anthracen macht keine Ausnahme, da man dem-

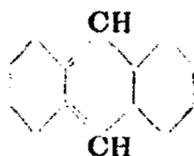
¹⁾ Fehling's Handwörterbuch, Art. Indulin.

²⁾ Diese Berichte 23, 2789.

³⁾ Diese Berichte 23, 2447; 24, 584, 2167; 24, 1337.

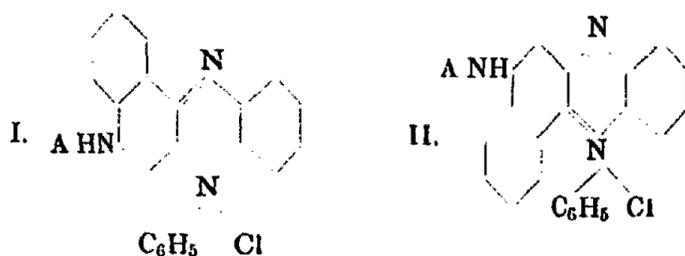
⁴⁾ Chemie d. org. Farbstoffe. II. Aufl., S. 231.

selben, gerade wie dem Acridin und Phenazin, eine chinoider Structur zuschreiben darf.



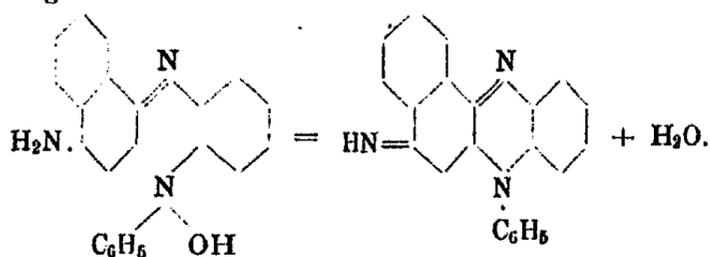
Die starke Gelbfärbung der Halogenderivate dieses Kohlenwasserstoffs, sowie dessen Verhalten bei der Addition von Wasserstoff und Halogenen sprechen deutlich zu Gunsten dieser Formel.

Das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene 4-Acetamino-1,2-Naphtochinon liefert mit Phenyl-*o*-phenylendiamin zwei isomere Azonium-Basen, die sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Chlorhydrate trennen lassen. Diese Chlorhydrate müssen folgende Structurformeln besitzen:



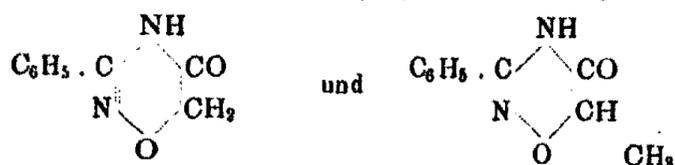
dieselben unterscheiden sich charakteristisch durch ihr Verhalten gegen verseifend wirkende Agentien.

Das schwerer lösliche Chlorhydrat entspricht der Formel I, da es durch Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Verlust des Acetyls durchaus glatt in Rosindulinchlorhydrat verwandelt wird. Die Salze des Rosindulins erscheinen hiernach als echte Azonium-Verbindungen, worauf die Eigenschaften derselben schon vorher hindeuteten, während der sauerstofffreien Base des Rosindulins nur die Indulin-Formel zukommen kann. Hiermit ist zum ersten Mal der schon lange vorausgesagte Zusammenhang zwischen Safraninen und Indulinen bestimmt nachgewiesen. Derselbe lässt sich kurz durch folgende Formelgleichung ausdrücken:



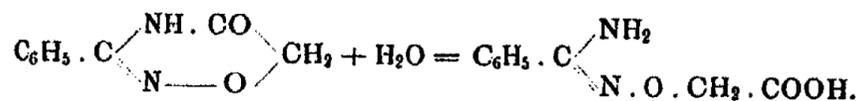
Hieraus folgt, dass es Safranine geben muss, welche einer mit Wasserabspaltung verbundenen Umlagerung in die Indulin-Form

Die Reactionen verlaufen glatt, doch entstehen stets als Nebenproduct Anhydride der Säuren, das Benzenylamidoximessigsäure-esoanhydrid und das α -Benzenylamidoximpropionsäure-esoanhydrid.



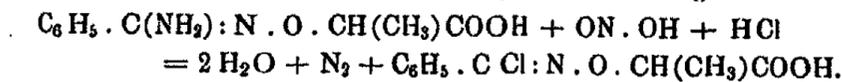
Diese Anhydride bilden sich in um so grösserer Menge, je wasserärmer die Lösung ist, in der die Reaction durchgeführt wird. In der Propionsäurereihe erhält man unter diesen Umständen bis 40 pCt. der Ausgangsmaterialien an Esoanhydrid. Um diese Esoanhydride in Verbindungen überzuführen, die im weiteren Verlauf der Untersuchung noch Verwendung finden konnten, haben wir mit Erfolg versucht, dieselben durch Anlagerung von Wasser in die Amidosäuren zurückzuverwandeln.

Die Reaction geht in der Essigsäurereihe nach folgender Gleichung vor sich:

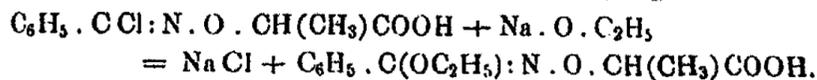


Der Process wird durch Erhitzen der Esoanhydride mit conc. Salzsäure in geschlossenen Röhren durchgeführt.

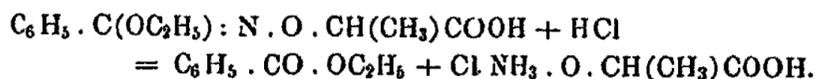
Sowohl die direct als auch die so gewonnenen Amidosäuren lassen sich durch Diazotiren in salzsaurer Lösung in die entsprechenden Chlorverbindungen überführen, nach folgender Gleichung:



Die Chlorosäuren werden dann weiter durch Einwirkung von Natriumäthylat in die zugehörigen Aethylbenzhydroximfettsäuren übergeführt, was durch folgende Formulirung klargelegt wird.



Aus diesen Verbindungen erhält man durch Spaltung mit Säuren die Salze der Hydroxylaminfettsäuren



Die eingehende Beschreibung der erhaltenen Verbindungen soll später im Zusammenhang mit derjenigen homologer Verbindungen, deren Untersuchung fast beendet ist, erfolgen. Im Folgenden sei nur eine Charakteristik der neuen Verbindungen gegeben.

Experimenteller Theil.

Salzsaure Hydroxylaminessigsäure, $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Cl}$.
COOH

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in derben weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt etwas höher liegt, als früher angegeben wurde, nämlich bei 156° statt bei $147 - 148^\circ$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{NCl}$.

Procente: C 18.3, H 4.7,
Gef. » » 18.3, » 4.9.

Hydroxylaminessigsäures Silber, $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOAg}$.

Salzsaure Hydroxylaminessigsäure wird in wässriger Lösung mit 2 Molekülen Silberoxyd behandelt, und vom Chlorsilber und überschüssigen Silberoxyd, abfiltrirt. Die Lösung wird vor Licht geschützt über Schwefelsäure eingedunstet. Es setzen sich derbe weisse Krystalldrusen ab. Die Verbindung ist sowohl gegen Licht als Wärme sehr empfindlich, indem sie sich unter Silberabscheidung schwärzt. Eine Analyse der direct gewonnenen Krystalle ergab.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{NAg}$.

Procente: Ag 54.—,
Gef. » » 53.12.

Hydroxylaminessigsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Aus einer Lösung von hydroxylaminessigsäurem Silber wird durch Schwefelwasserstoff das Silber ausgefällt und das Filtrat vom Schwefelsilberniederschlag auf dem Wasserbad eingedunstet. Der Rückstand ist ein fast farbloser Syrup, der beim Stehen über Schwefelsäure gummiartig eintrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$.

Procente: C 26.4, H 5.5,
Gef. » » 26.2, » 5.6.

Die Hydroxylaminessigsäure löst sich leicht in Wasser, die Lösung zeigt stark saure Reaction. Die Verbindung ist unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin.

Das Nitrat der Hydroxylaminessigsäure, durch doppelten Umsatz aus salzsaurer Hydroxylaminessigsäure und Silbernitrat gewonnen, bildet aus Wasser krystallisirt, weisse kugelige Krystallaggregate. Es schmilzt unter Gasentwicklung bei 128° . Das schwefelsaure Salz, analog dargestellt, krystallisirt nur langsam. Es bildet scharf zugespitzte Nadeln, die unscharf zwischen 107 bis 108° schmelzen.

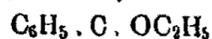
Aus Aether erhält man scharf zugespitzte Blätter, vom gleichen Schmelzpunkt. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in kaltem, erheblich in heissem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Analyse: Ber. $C_{10}H_{10}O_3NCl$.

Procente: C 52.7, H 4.4, N 6.15, Cl 15.6

Gef. » » 52.7, 4.4, » 53.0, 4.4, » 6.02, » 15.6.

α -Aethylbenzhydroximpropionsäure,



Wird aus α -Benzenylchloroxim-propionsäure durch Einwirkung von Natriumäthylat erhalten. Fast farbloses Oel, das jedoch nach langem Stehen im Exsiccator fast vollständig zu scharf zugespitzten Blättern erstarrt. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3$.

Procente: C 60.8, H 6.3.

Gef. » » 60.4, » 6.3.

Salzsaure α -Hydroxylamin-propionsäure, $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \cdot O \cdot NH_3Cl \\ | \\ COOH \end{array}$

Entsteht durch Erhitzen von α -Aethylbenzhydroxim-propionsäure mit conc. Salzsäure. Aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt bildet sie schön ausgebildete prismatische Krystalle, die unter Gasentwicklung bei 168° schmelzen, in Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol erheblich löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_3H_8O_3NCl$.

Procente: C 25.44, H 5.65.

Gef. » » 25.65, » 5.08.

α -Hydroxylaminpropionsäure, $CH_3 \cdot CH(O \cdot NH_2)COOH$.

Wird aus dem salzsauren Salze durch Behandeln mit Silberoxyd gewonnen. Die Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft. Sie stellt trocken eine weisse gummiartige Masse dar, die nicht fest wird. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, die Lösung reagirt stark sauer. In Alkohol ist sie ziemlich löslich, auch etwas in Benzol, unlöslich dagegen in Aether und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_3H_7O_3N$.

Procente: C 34.3, H 6.66.

Gef. » » 34.1, » 6.08.

Zürich. Chemisches Universitätslaboratorium.

617. Richard Meyer und Julius Schäfer: Ueber einige alkylirte Azokörper. Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.

(Eingegangen am 6. December.)

Dass die Vereinigung organischer Farbstoffe mit der thierischen Faser auf einer chemischen Wechselwirkung beider beruht, unterliegt wohl keinem Zweifel. Hierfür spricht zunächst die längst hervorgehobene Thatsache, dass im Allgemeinen nur solche Farbkörper, welche gewisse salzbildende Gruppen, wie Amid oder Hydroxyl enthalten, die thierischen Fasern direct anfärben; sie wird gewöhnlich in dem Sinne gedeutet, dass die genannten Fasern nach Art der Amidosäuren als Säuren oder Basen fungiren, und sich daher sowohl mit sauren wie mit basischen Farbstoffen zu salzartigen Verbindungen vereinigen können.

Eine exacte Bestätigung und zugleich eine weitere Ausführung hat diese Auffassung durch die schönen und sorgfältigen Untersuchungen von Edm. Knecht ¹⁾ erfahren.

Schwieriger ist es, sich eine bestimmte Vorstellung über den Vorgang zu bilden, welcher sich bei der Färbung der Pflanzenfaser durch die sogenannten substantiven Baumwollfarbstoffe abspielt. Die Cellulose besitzt eine nur wenig ausgesprochene Neigung zu chemischen Umsetzungen, so dass man ihr eine ähnliche Reactionsfähigkeit, wie der Wollen- und Seidenfaser, kaum zutrauen kann; und die als Lignin u. s. w. bezeichneten Begleiter der Cellulose treten bei der gebleichten Baumwolle zu sehr zurück, um ihnen eine active Rolle bei der Färbung dieses Faserstoffes zuzuschreiben. Eher wäre hier die durch den Bleichprocess entstandene Oxycellulose in Betracht zu ziehen; aber nach Versuchen von G. Saget ²⁾ hat gerade dieser Körper zu den die Baumwolle direct färbenden Disazokörpern keine Verwandtschaft.

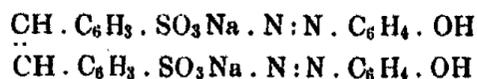
Hiernach scheint nichts anderes übrig zu bleiben, als die substantive Färbung der Baumwolle für eine Wirkung molecularer Kräfte zu erklären und chemische Einwirkung von Faser- und Farbstoff in diesem Falle auszuschliessen. Gegenüber einer solchen Auffassung muss es aber auffallen, dass auch die grosse Zahl der jetzt bekannten substantiven Baumwollfarbstoffe die den Farbstoffen im Allgemeinen zukommenden salzbildenden Hydroxyl- oder Amidgruppen gleichfalls enthalten.

Es schien deshalb von einigem Interesse, zu erfahren, ob es nicht Disazokörper giebt, welche keine freie Hydroxyl- oder Amidogruppe enthalten und gleichwohl im Stande wären, die Baumwollfaser direct zu färben.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1556; 22, 1120; Lehne's Färberztg. 5, 22.

²⁾ Lehne's Färberztg. 4, 41, nach Mon. scient.

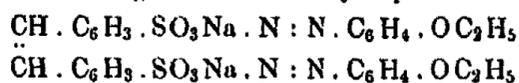
Die Durchsicht der Literatur schien diese Annahme zu begünstigen. Durch Diazotirung der Diamidostilbendisulfosäure und Combination der erhaltenen Tetrazoverbindung mit 2 Mol. Phenol entsteht ein, als Brillantgelb bezeichneter Farbstoff¹⁾, welchem nach seiner Bildungsweise die Formel



zu ertheilen ist. Durch Aethylirung wird aus demselben das Chrysophenin erhalten²⁾. Beide Producte färben Baumwolle direct gelb; die Färbungen des Chrysophenins sind von denen des Brillantgelbs durch eine grössere Beständigkeit gegen Alkalien ausgezeichnet.

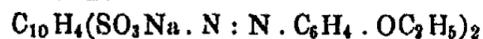
Auch durch Benzylirung entsteht aus dem Brillantgelb ein ähnlicher, gegen die Einwirkung von Alkalien, bezw. Seife unempfindlicher Farbstoff.

Die in der Patentbeschreibung für die Alkyilirung angegebenen Mengenverhältnisse entsprechen der Bildung neutraler Aether. Hiermit in Uebereinstimmung wird dem Chrysophenin die Formel



ertheilt³⁾.

Aehnliche Farbstoffe wie die Diamidostilbendisulfosäure liefert auch die durch Nitrirung und darauffolgende Amidirung der 2.6-Naphthalindisulfosäure zu erhaltende Diamidonaphthalindisulfosäure, $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2(\text{NH}_2)_2$. Diese lässt sich mittels salpetriger Säure in eine gelbe unlösliche Tetrazoverbindung überführen, welche sich mit den üblichen Componenten in normaler Weise zu Disazofarbstoffen verbindet⁴⁾. Durch Combination mit Phenol und Aethylirung des erhaltenen Oxyazokörpers entsteht so ein unter dem Namen Diamingoldgelb in den Handel gebrachter substantiver Baumwollfarbstoff. Derselbe ist offenbar dem Chrysophenin vollkommen analog und wäre demnach zu formuliren:



Für die Beurtheilung der Eingangs erwähnten Frage erschien es uns wünschenswerth, das Chrysophenin und Diamingoldgelb näher zu untersuchen. Das hierzu nöthige Material wurde uns von den Firmen A. Leonhardt & Co. bezw. L. Cassella & Co. in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt.

¹⁾ A. Leonhardt & Co., D. R.-P. 38735, 29. Januar 1886.

²⁾ Id. D. R.-P. 42466, 15. November 1886.

³⁾ G. Schultz u. P. Julius, Tabellon, II. Auflage S. 38; G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, II. Auflage 2, 277; R. Möhlau, Org. Farbstoffe S. 115.

⁴⁾ L. Cassella & Co., D. R.-P. 61174, 28. August 1890.

Chrysophenin.

Das Chrysophenin kommt in Form eines rothgelben, in kaltem Wasser ausserordentlich schwer löslichen Pulvers in den Handel. In Natronlauge ist es so gut wie unlöslich, wovon man bei seiner Darstellung Gebrauch macht, um es von dem, bei der Aethylirung unverändert gebliebenen Brillantgelb zu trennen. Durch Salzsäure wird aus ihm die freie Farbsäure in Form eines violettbraunen Niederschlages abgeschieden. Diese, sowie das Natriumsalz konnten nicht in krystallisirter Form erhalten werden. Dagegen lieferte die heisse verdünnte wässrige Lösung des letzteren mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge, von denen einige bei Siedehitze in sehr viel Wasser löslich sind und sich beim Erkalten krystallinisch abscheiden. Es gab:

Chlorbaryum: sofort einen rothgelben, amorphen Niederschlag;

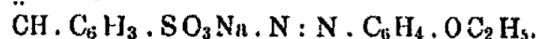
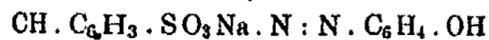
Magnesiumsulfat: nach einigem Stehen rothbraune mikroskopische Nadeln;

Zinksulfat: ähnlich dem vorigen, unter dem Mikroskop lange, zum Theil sternförmig gruppirte Nadeln;

Cadmiumsulfat: desgl.;

Kupfersulfat: olivbraune, mikroskopische Prismen.

Das Kupfersalz erschien zur Analyse am besten geeignet. Diese führte nun zu dem Ergebnisse, dass dem Chrysophenin nicht die Formel eines zweifach äthylirten Brillantgelb zukommt, sondern dass es vielmehr ein saurer Monoäthyläther ist:



Dem Kupfersalze einer solchen Verbindung entspricht die Gesamtformel $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Cu}$; demjenigen eines Diäthylbrillantgelb dagegen $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Cu}$.

Zur Analyse¹⁾ wurde das Salz im Xylolbade getrocknet. Dasselbe ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Cu}$

Procente: C 51.61, H 3.73, S 9.17, N 8.03, Cu 9.09.

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Cu}$

Procente: C 50.19, H 3.28, S 9.56, N 8.36, Cu 9.47

Gef. » » 50.28, 50.14, » 3.48, 3.65, » 9.88, » 8.48, » 9.12.

Ein Spaltungsversuch bestätigte das Ergebniss der Analyse: es wurden neben Diamidostilbendisulfosäure *p*-Amidophenetol und *p*-Amidophenol erhalten. Die Reduction wurde mittels Zinkstaub und Essigsäure ausgeführt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich nach einigem Stehen die Diamidostilbendisulfosäure aus; sie wurde

¹⁾ Bezüglich der Ausführung dieser und der folgenden Analysen: diese Berichte 26, 1275.

abfiltrirt und aus dem Filtrate das Zink mittels Schwefelwasserstoff entfernt. Die Lösung wurde dann mit Soda übersättigt und darauf sogleich mit einer Mischung von 2 Theilen Aether¹⁾ und 1 Theil Alkohol ausgeschüttelt, welche die beiden Amidokörper aufnimmt. Durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge kann der ätherisch-alkoholischen Lösung das Amidophenol, durch Salzsäure das Amidophenetol entzogen werden. Die letztere Lösung lieferte beim Eindampfen unmittelbar Krystalle von salzsaurem Amidophenetol. Dieselben schmolzen bei 236—237°; nach C. Liebermann und v. Kostanecki²⁾ liegt der Schmelzpunkt bei 234°. — Die alkalische Amidophenollösung wurde mit Essigsäure schwach übersättigt und darauf mit Soda das Amidophenol abgeschieden. Um es schnell unzeretzt in das salzsaure Salz überzuführen, kann man es zweckmässig wieder zunächst in Aetheralkohol aufnehmen, die ätherisch-alkoholische Lösung mit Salzsäure schütteln, und die so erhaltene Lösung des Chlorhydrates im Schwefelwasserstoffstrom eindampfen. Bei der ausserordentlichen Veränderlichkeit des Amidophenols, besonders im freien Zustande, müssen diese Operationen möglichst rasch ausgeführt werden.

Die Chlorhydrate der beiden Amidophenole sind schon durch ihr Aeußeres leicht zu unterscheiden. Zudem wird das Amidophenetol durch Natronlauge als Oel, Amidophenol durch Natriumcarbonat aus der concentrirten Lösung in den bekannten schimmernden Blättchen ausgefällt. Mit Eisenchlorid geben beide violette Färbung; als recht geeignet zur Erkennung des *p*-Amidophenols erwies sich die Thionolinreaction mittels Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, welche beim Amidophenetol ausbleibt. Am schärfsten konnte aber das Amidophenol durch Ueberführung in das Benzoat, $C_6H_4 \cdot OC_7H_5O \cdot NHC_7H_5O$ nach der Schotten-Baumann'schen Reaction charakterisirt werden. Dasselbe bildete, aus Alkohol umkrystallisirt, mikroskopische, büschelförmig gruppirte Nadeln. Es schmolz übereinstimmend mit einer Angabe von A. Ladenburg³⁾ und mit einem zu diesem Zwecke dargestellten Vergleichspräparate bei 231°. — Die Menge des aus dem Chrysophenin erhaltenen *p*-Amidophenols war übrigens nur gering.

Diamingoldgelb.

Dieser Farbstoff ist dem Chrysophenin durchaus ähnlich. Er löst sich in Wasser sehr schwer; Salzsäure scheidet aus der rothgelben Lösung des Natriumsalzes die freie Farbsäure in Form eines olivbraunen Niederschlages ab. Metallsalze erzeugen ähnliche Fällungen wie beim Chrysophenin, doch sind dieselben noch schwerer löslich

¹⁾ Es wurde für diesen Zweck ein als Aether absol. puriss. Ph. G. III, d. 0.720 bezeichnetes Product benutzt; bei Anwendung eines weniger reinen Aethers wird das Amidophenol schnell verharzt.

²⁾ Diese Berichte 17, 884.

³⁾ Diese Berichte 9, 1529.

und kaum krystallinisch. Dagegen konnte aus dem Dextrin-haltigen Handelsproducte das Natriumsalz durch Extraction mit Alkohol in feinen, gelbrothen Nadelchen erhalten werden. Die Analyse dieses Salzes führte, übereinstimmend mit dem beim Chrysophenin erhaltenen Resultate, zu der Formel eines einseitig äthylirten Disazokörpers



Die Gesamtformel dieser Verbindung ist $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}_2$; diejenige der Diäthylverbindung wäre $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}_2$. — Das im Xylolbade getrocknete Natriumsalz ergab folgende Zahlen:

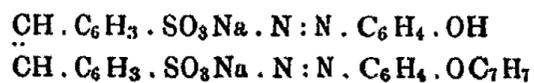
Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}_2$.					
Procente:	C 49.68,	H 3.50,	N 8.91,	Na 7.32.	
Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}_2$					
Procente:	C 48.00,	H 3.00,	N 9.33,	Na 7.67.	
Gef. »	» 48.18, 48.07, 48.18,	» 3.27, 3.32, 3.22,	» 9.61,	» 7.88.	

Die reducirende Spaltung führte auch bei dem Diamingoldgelb zum Amidophenol und Amidophenetol.

Nachdem sich so die beiden technisch bereiteten Farbstoffe als Monoalkylderivate erwiesen hatten, erschien es uns nothwendig, den Verlauf der Alkylierung bei mehrfach hydroxylirten Azokörpern von symmetrischem Bau durch eigene Erfahrung kennen zu lernen. Zu diesem Behufe wurde zunächst das Brillantgelb benzylirt. Wir verfahren dabei nach den Angaben der oben angeführten Patentschrift; nur wurde für die Operation nicht ohne Weiteres das technische Brillantgelb verwendet, sondern dieses erst durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. Der Farbstoff wurde so in kleinen, glänzenden, gelben Prismen erhalten.

Zum Zwecke der Benzylirung wurde das gereinigte Brillantgelb in der, den beiden Hydroxyl-Gruppen entsprechenden Menge 30 procentiger Natronlauge gelöst, mit Alkohol und einem Ueberschusse von Benzylchlorid $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht; darauf filtrirt, zur Entfernung von überschüssigem Benzylchlorid mit Alkohol und von unverändertem Brillantgelb mit Natronlauge gewaschen.

Die Salze des benzylirten Brillantgelb sind sehr schwer löslich und meist amorph. Auch das Natriumsalz löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem. Durch Natronlauge wird aus der letzteren Lösung ein rothgelber, flockiger Niederschlag abgeschieden, welcher sich auch beim Verdünnen und Kochen der Flüssigkeit nicht wieder löst. — Aus Alkohol konnte das Natriumsalz in feinen, glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden. Dieselben wurden zur Analyse verwendet. Auch in diesem Falle wurden Zahlen erhalten, welche zur Formel einer Monobenzylverbindung



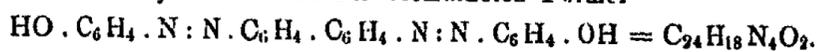
stimmen. Die Gesamtformel derselben ist $C_{33}H_{24}S_2N_4O_8Na_2$; diejenige der Dibenzylverbindung wäre $C_{40}H_{30}S_2N_4O_8Na_2$. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{40}H_{30}S_2N_4O_8Na_2$.			
Procente: C	59.70,	H 3.73,	N 6.96, Na 5.72.
Ber. für $C_{33}H_{24}S_2N_4O_8Na_2$.			
Procente: C	55.46,	H 3.36,	N 7.84, Na 6.44.
Gef. »	» 55.53, 55.13,	» 3.58, 3.35,	» 7.65, » 6.54.

Ein mit dem benzylirten Brillantgelb ausgeführter Spaltungsversuch ergab ein den früheren analoges Resultat; es konnte, neben Benzylamidophenol, gewöhnliches *p*-Amidophenol nachgewiesen werden.

Schliesslich erschien es uns wünschenswerth, auch das Verhalten eines nichtsulfurirten Dioxy-Disazokörpers bei der Alkylierung kennen zu lernen. Wir wählten dazu das Diphenyldisazophenol. Dasselbe wurde aus Benzidin (durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt) durch Diazotiren und Combiniren mit Phenol in der üblichen Weise dargestellt. Da sich über den Körper in der Literatur keine näheren Angaben finden, haben wir zunächst seine Zusammensetzung und Eigenschaften festgestellt. Bei seiner Darstellung scheidet sich das Natronsalz aus der alkalischen Lösung in broncefarbenen Blättchen ab. Dieselben sind in reinem Wasser leicht löslich; sie wurden durch Coliren gesammelt und durch Essigsäure zerlegt. Die freie Farbsäure scheidet sich dann als dunkel olivfarbener, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab. Durch Umkrystallisation aus Alkohol wurde sie in grünen, metallisch glänzenden Täfelchen erhalten.

Die Analyse führte zu der vermutheten Formel

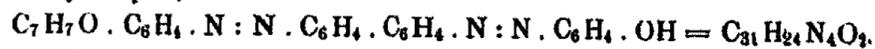


Ber. Procente: N 14.21.

Gef. » » 14.52.

Das Diphenyldisazophenol wurde nun in die Benzylverbindung übergeführt. Zu diesem Zwecke wurden 0.8 Theile des Farbstoffes mit 0.49 Theilen 30procentiger Natronlauge, 0.7 Theilen Benzylchlorid und 10 Volumen Alkohol 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. (Für die Aufnahme von 2 Benzylgruppen berechnen sich 0.48 Theile 30procentiger Natronlauge und 0.496 Theile Benzylchlorid.) — Das Reactionsproduct wurde auch in diesem Falle durch Waschen mit Alkohol und Natronlauge von nicht benzylirtem Farbstoff und überschüssigem Benzylchlorid befreit, schliesslich noch mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Benzylderivat wurde so direct im freien Zustande erhalten. Es ist in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel schwer löslich, etwas leichter in Toluol und Xylol; zum Umkrystallisiren eignete sich am besten heisses Nitrobenzol, woraus sich der Körper beim Erkalten in feinen, flimmernden, gelbrothen Blättchen abscheidet.

Die Analyse führte auch in diesem Falle zur Formel eines Mono-benzylkörpers,



Einem zweifach benzylirten Diphenyldisazophenol würde die Formel $C_{38}H_{30}N_4O_2$ zukommen.

Die aus Nitrobenzol umkrystallisirte, mit kaltem Alkohol gewaschene und bei 110° getrocknete Verbindung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{38}H_{30}N_4O_2$

Procente: C 79.44, H 5.22, N 9.75.

Ber. für $C_{31}H_{24}N_4O_2$

Procente: C 76.85, H 4.95, N 11.57.

Gef. » » 77.11, » 5.27, » 11.93.

Demnach haben sich in den untersuchten Fällen die Alkylderivate symmetrisch constituirter Dioxyazokörper als unsymmetrische Monoäther erwiesen. Sie enthalten noch eine Hydroxylgruppe und machen in diesem Punkte durch ihr Verhalten zur Textilfaser keine Ausnahme von den bisherigen Erfahrungen. Auffallend ist immerhin, dass die Anwesenheit der Hydroxylgruppe diesen Verbindungen kaum saure Eigenschaften ertheilt. Indessen steht diese Thatsache doch nicht vereinzelt da, ebenso wenig wie die Bildung der Monoäther an Stelle der zu erwartenden Biderivate. So konnte Baeyer aus dem Fluoresceïn mittels Bromäthyl und Kali nur ein Monoäthyl-derivat erhalten, welches sowohl in Sodalösung, wie in verdünnter Natronlauge unlöslich ist¹⁾. Diese letztere Thatsache ist gleich merkwürdig, ob man für das Fluoresceïn die bisher übliche, oder die neuerdings discutirte chinoïde Formel annimmt. — Ferner erinnern die mitgetheilten Erfahrungen an das Verhalten der Hydrazo-mesoxalsäure (Benzolazomalonsäure), eine zweibasische, symmetrisch gebaute Säure, welche ebenfalls nur einen sauren Monoäthyl-ester liefert²⁾ etc. Die Unlöslichkeit in Alkali theilen die besprochenen Farbstoffe auch mit den Azoderivaten des β -Naphthols, insofern diese keine Sulfogruppe enthalten. Wie bei den letzteren, so könnte man auch hier geneigt sein, die auffallende Erscheinung auf chinoïde Structur zurückzuführen. Die Frage wird freilich in diesem Falle ebenso schwer zu entscheiden sein, wie in den bereits untersuchten; die Bildung von Amidophenetol bei der Spaltung des Chrysophenins und des Diamingoldgelbs zeigt aber, dass wenigstens die alkylirte Seite des Moleküls dieser Körper normale Azostructur besitzt.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche werden von uns noch nach verschiedenen Richtungen weiter verfolgt.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Laborat. für analytische und technische Chemie.

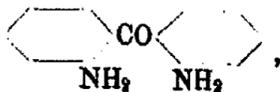
¹⁾ Ann. d. Chem. 183, 15.

²⁾ R. Meyer, diese Berichte 24, 1241.

618. W. Staedel: *s*-Di-*o*-diamidobenzophenon.

(Eingegangen am 7. December.)

Aus den jüngst in diesen Berichten 27, 2109 kurz beschriebenen Versuchen über »Abkömmlinge des Diphenylmethans und Benzophenons« ergab sich, dass die früher¹⁾ als γ -Diamidobenzophenon bezeichnete Substanz das *s*-Di-*o*-diamidobenzophenon,



ist. Die nahen Beziehungen dieses Körpers zum Acridon und Acridin, in welche beide er, wenn auch nicht leicht, überführbar ist, verleihen ihm ein besonderes Interesse.

Die Entstehung von Acridin als Nebenproduct, bei der Darstellung von *o*-Nitrodiphenylmethan, aus *o*-Nitrobenzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, ist zuerst von W. Königs und J. U. Nef²⁾ beobachtet worden. O. Fischer und H. Schütte³⁾ nehmen an, dass das Acridin hierbei aus zunächst gebildetem *o*-Amidodiphenylmethan entstanden sei und zeigten, dass in der That aus diesem Körper, wenn man ihn über schwach glühendes Bleioxyd destillirt, Acridin entstehe. In neuester Zeit hat M. Schöpff⁴⁾ gezeigt, dass Tetranitrobenzophenon⁵⁾ bei der Reduction durch Zinnchlorür und Salzsäure in ein Diamidoderivat des von C. Graebe und K. Lagodzinski⁶⁾ entdeckten Acridons übergeht. Sodann hat J. Gram⁷⁾ aus Tetranitrodiphenylmethan⁸⁾ durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° das *s*-Diamidoacridin erhalten.

Diesen letzteren Umwandlungen von Diphenylmethan- und Benzophenonderivaten in Acridin- bzw. Acridonderivate reiht sich nun die Ueberführung des *s*-Di-*o*-diamidobenzophenons in Acridin und Acridon selbst an.

Erhitzt man die Base mit Zinkstaub, so entsteht unter Anderem Acridin, welches zuerst an seinem Geruch, sodann durch das so sehr schwer lösliche Pikrat⁹⁾ erkannt wurde. Die Ueberführung der Base in Acridon findet statt beim Erhitzen derselben mit concentrirter Salzsäure, oder mit Chlorzink. Auch beim Erwärmen der Base mit concentrirter Schwefelsäure scheint Acridon oder wahrscheinlicher eine Sulfosäure desselben gebildet zu werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 349. ²⁾ Diese Berichte 19, 2431.

³⁾ Diese Berichte 26, 3085. ⁴⁾ Diese Berichte 27, 2316.

⁵⁾ Staedel, Ann. d. Chem. 218, 339. ⁶⁾ Diese Berichte 25, 1733.

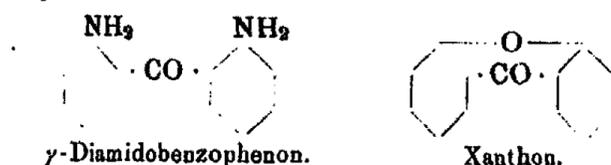
⁷⁾ Siehe die citirte Mittheilung von Schöpff.

⁸⁾ Staedel, Ann. d. Chem. 218, 341.

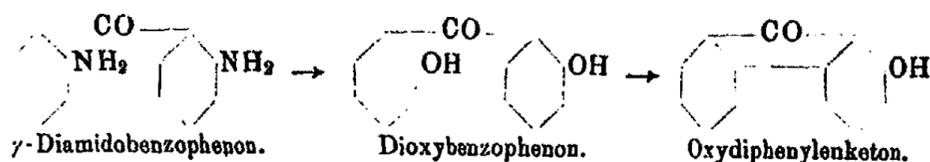
⁹⁾ Anschütz, Diese Berichte 17, 438.

Angesichts der Leichtigkeit, mit welcher sich aus dem Tetranitrobenzophenon nach M. Schöpf ein Diamidoacridon, offenbar aus zunächst entstandenem Tetramidobenzophenon durch Ammoniakabspaltung, bildet, ist die Beständigkeit des *s*-Di-*o*-diamidobenzophenons recht bemerkenswerth.

Dass aus dem γ -Dinitrobenzophenon das durch C. Graebe's Arbeiten bekannt gewordene Xanthon entstehe, ist bereits in meiner oben citirten Mittheilung erwähnt. Es bildet sich neben einem Isomeren bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die siedende, stark schwefelsaure Lösung des γ -Diamidobenzophenons. Aus dieser Thatsache habe ich für diese Base die oben gegebene Formel abgeleitet und stellt sich somit die Beziehung des Xanthons zum γ -Diamidobenzophenon in einfachster Weise dar:



Die stets neben Xanthon hierbei entstehende isomere Verbindung möchte ich als ein Oxydiphenylenketon ansprechen, dessen Entstehung durch folgendes Schema veranschaulicht werden könnte.



Die Entstehung eines Oxydiphenylenketons auf diesem Wege wäre analog der Bildung von Fluoren aus *o*-Amidodiphenylmethan, welche kürzlich von O. Fischer und H. Schmidt¹⁾ beobachtet worden ist. In analoger Reaction entsteht aus *o*-Amidobenzophenon Diphenylenketon selbst und zwar in reichlicher Menge.

Auch aus dem *s*-*o*-*m*-Diamidobenzophenon entstehen bei der Diazotirung und sofortiger Zersetzung des Productes durch siedendes Wasser zwei Substanzen, wovon eine *s*-*o*-*m*-Dioxybenzophenon ist, die andere voraussichtlich ein isomeres Oxydiphenylenketon.

Mit der näheren Untersuchung der isomeren Diamidobenzophenone und ihrer Zersetzungsproducte bin ich dermalen beschäftigt.

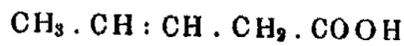
¹⁾ Diese Berichte 27, 2788.

619. Th. Zincke: Nachträgliche Bemerkungen
zu der Mittheilung V über die Einwirkung von Chlor
auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Ringingangen am 10. December.)

In der letzten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand haben Küster und ich gezeigt, dass die aus den beiden Hexachlorketo-*R*-pentenen, C_6Cl_6O entstehenden, an sich sehr verschiedenen Säuren C_4Cl_6COOH , bei der Reduction ein und dieselbe Säure C_4H_7COOH liefern, und dass diese Säure ihrem Verhalten nach Aethylidenpropionsäure



sein muss, identisch mit einer aus Propionaldehyd und Malonsäure erhaltenen, früher als Propylidenessigsäure bezeichneten Säure.

Wir haben aber nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass einige unserer Beobachtungen im Widerspruch ständen mit den Beobachtungen anderer Chemiker, namentlich mit denen Fittig's. So haben wir weder die aus Malonsäure und Propionaldehyd dargestellte Säure — die frühere Propylidenessigsäure — noch unsere aus den Ketonen erhaltene Säure in Valerolacton überführen können. Die Addition von Bromwasserstoff gelang leicht, die erhaltene Bromvaleriansäure war, nach der Brombestimmung zu urtheilen, ausreichend rein, gab aber beim Kochen mit Wasser nur Spuren eines lactonartigen Körpers. Fittig hatte dagegen seine Aethylidenpropionsäure auf die angegebene Weise ohne Schwierigkeiten in Valerolacton überführen können.

Da wir unsere Säure für Aethylidenpropionsäure halten mussten, so erschien es uns möglich, dass Fittig's Säure noch Allylessigsäure enthalten habe (nicht wie es irrthümlicher Weise in unserer Mittheilung heisst: »gewesen sei«). Die Möglichkeit, dass sich bei der Zersetzung der Methylparaconsäure²⁾ die beiden eben genannten Säuren bilden können, wird man nicht in Abrede stellen wollen, doch theilt Fittig mir mit, dass seine Aethylidenpropionsäure ganz sicher rein gewesen sei und keine Allylessigsäure enthalten habe. Unsere Misserfolge mussten demnach dadurch hervorgerufen worden sein, dass wir die richtigen Bedingungen zur Umwandlung der Bromvaleriansäure in Valerolacton nicht getroffen hatten. Einer brieflichen Mittheilung Fittig's verdanken wir jetzt die Kenntniss der einzuhaltenden Bedingungen; es ist nöthig, die durch Kochen der Bromvaleriansäure mit Wasser erhaltene Lactonlösung sofort zu verarbeiten, man muss rasch ab-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2104. ²⁾ Ann. d. Chem. 255, 24.

kühlen, mit Soda alkalisch machen und dann gleich mit Aether ausschütteln. Das haben Küster und ich nicht beachtet und so ist uns das Lacton bis auf Spuren, welche wir auf Beimengungen zurückführen wollten, entgangen ¹⁾).

Bei genauer Einhaltung obiger Bedingungen gelingt es in der That, die aus dem Keton von 31° Schmelzpunkt dargestellte Säure $C_5H_8O_2$ mit guter Ausbeute in Valerolacton überzuführen; zu dem gleichen Resultat gelangt man, wenn man die Säure mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volumen Wasser und Säure) kocht ²⁾; die Lactonbildung erfolgt leicht. Bei der ungesättigten Säure aus dem isomeren Keton (Schmelzpunkt 92°), welche weniger leicht zugänglich ist, wurde nur die letztere Methode benutzt und zwar ebenfalls mit gutem Erfolg.

Beide Säuren verhalten sich demnach genau so wie die Aethylidenpropionsäure.

Inzwischen sind die Säuren, um welche es sich hier handelt und deren Identificirung so viel Mühe machte, von Fittig durch Darstellung der Dibromide scharf charakterisirt worden ³⁾, es ist jetzt ein Leichtes, zu entscheiden, welche der drei normalen Säuren $C_5H_8O_2$ vorliegt.

Es ist daher auch nicht unterlassen worden, die aus den Ketonen C_5Cl_6O dargestellten Säuren in die Dibromide überzuführen und diese unter sich und mit einem von Fittig erhaltenen Präparat zu vergleichen.

Die aus Petroleumäther umkrystallisirten Dibromide der beiden Säuren schmelzen etwas über 65° und denselben Schmelzpunkt zeigte unter gleichen Bedingungen die Dibromäthylidenpropionsäure Fittig's.

Diese Versuche sind ausreichend, um den durch unsere früheren Untersuchungen hervorgerufenen Zweifel zu beseitigen, was wir jetzt beobachtet haben, stimmt mit den Folgerungen, welche aus dem Verhalten der Säuren bei der Oxydation gezogen wurden ⁴⁾, durchaus überein.

Bei der Darstellung der Säuren aus den Ketonen wurde Alles vermieden, was zu einer Umlagerung hätte führen können. Die Reduction wurde in der Kälte soweit wie möglich vor sich gehen gelassen und erst gegen Ende kurze Zeit auf 40–50° erwärmt, ganz

¹⁾ Diese Berichte 24, 908.

²⁾ Diese Methode war zur Zeit unserer ersten Versuche noch nicht bekannt.

³⁾ Diese Berichte 26, 2079. Die betreffende Mittheilung ist gleichzeitig mit unserer Abhandlung erschienen.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2117.

ohne Erwärmen kommt man nicht zum Ziel, da etwas Chlor hartnäckig zurückgehalten wird.

Die aus dem Keton von 31° Schmelzpunkt erhaltene Säure wurde durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt, wobei sich ergab, dass ihr in reichlicher Menge eine feste, schön krystallisierende Säure beigemischt war, diese wurde nach starkem Abkühlen abgesaugt, die flüssige Säure nochmals destilliert und dann in das Baryumsalz übergeführt. Beim Umkrystallisieren dieses Salzes zeigte es sich, dass bei der Reduction keine Propylidenessigsäure entstanden war; gummiartiges Baryumsalz wurde nicht erhalten.

Bei der Säure aus dem Keton von 92° Schmelzpunkt geschah die erste Reinigung durch Destillation mit Wasserdämpfen, dann wurde das Baryumsalz dargestellt und durch Umkrystallisieren gereinigt. Auch hier wurde keine Propylidenessigsäure beobachtet.

Die aus den Baryumsalzen dargestellten Säuren kochten zwischen 194 und 195° (Quecksilberfaden fast ganz im Dampf).

Was die erwähnte feste Säure angeht, so ist dieselbe identisch mit der Säure, welche wir in kleinen Mengen bei der Reduction der Säure C_4Cl_5COOH aus bei 92° schmelzendem Keton erhielten; wir glauben ihr die Formel C_4H_5COOH zusprechen zu dürfen und haben jetzt soviel Material in Händen, um dieses entscheiden zu können.

620. Georg W. A. Kahlbaum und C. G. von Wirkner:
Das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen; Hr.
U. Dühring zur Antwort:

(Eingegangen am 3. Dezember.)

In seiner Polemik gegen unsere Mittheilung vom 5. Juli d. J., die uns heute zugekommen ist, glaubt Hr. Dühring mit vielen Worten beweisen zu können, dass unsere Zahlen falsch seien, dagegen das von ihm aufgestellte Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen allgemeine Gültigkeit habe.

Wir wollen ihm nicht mit Worten, sondern mit Zahlen antworten. Wir haben die Behauptung aufgestellt, dass seinem Gesetze eine Allgemeingültigkeit nicht zukomme, dass die Formel dagegen in einzelnen Fällen zur Interpolation sich empfehlen dürfte, und als solche Interpolationsformel haben wir das Dühring'sche Gesetz thatsächlich zur Berechnung der Siedekurven der fetten Säuren benutzt.

Wie wir schon auf Seite 1899 dieser Zeitschrift sagten, lässt sich das Dühring'sche Gesetz einfach folgendermaassen aussprechen: »Die gleichen Druckabnahmen entsprechenden Siedetemperaturnahmen verhalten sich proportional«.

Darnach lässt sich also die unbekannte Siedecurve eines beliebigen Stoffes aus der bekannten Curve eines anderen berechnen, wenn von der ersteren die Siedetemperaturen für nur zwei Drucke bekannt sind.

Hätte Dübring's Gesetz thatsächliche Gültigkeit, so müssten die beiden aus zwei verschiedenen Stoffen berechneten Siedecurven eines dritten vollkommen mit einander übereinstimmen.

Aus der »Handvoll« uns zu Gebote stehender selbst bestimmter Zahlen wählen wir zunächst die normalen fetten Säuren C_1 — C_{10} , indem wir voraussetzen, dass für alle die Siedetemperaturen bei 760 mm und 15 mm Druck bekannt sind. Als Bezugstoffe wählen wir Wasser und Propionsäure, die letztere aus dem Grunde, weil nach allen Beobachtern diese unter den normalen Fettsäuren für gleiche Druckabnahme die geringste Siedetemperaturabnahme zeigt. Wir wählen die Siedetemperaturen in dem Druckintervall 10 bis 50 mm, weil nur dafür uns Beobachtungen an allen Säuren vorliegen.

Lassen wir nun die Zahlen folgen:

Ameisensäure, C_1 ¹⁾.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H_2O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C_3	Differenz
50	28.5°	29.5°	+ 1.0	28.5°	28.7°	+ 0.2
40	23.7	24.7	+ 1.0	23.7	23.9	+ 0.2
30	17.8	18.9	+ 1.1	17.8	18.2	+ 0.4
25	14.3	15.2	+ 0.9	14.3	14.7	+ 0.4
20	10.3	11.1	+ 0.8	10.3	10.4	+ 0.1
10	— 1.0	— 1.7	— 0.7	— 1.0	— 1.4	— 0.4
Gesamt-Differenz:			5.5			1.7
Mittlere Differenz:			0.91			0.29

Essigsäure, C_2 ²⁾.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H_2O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C_3	Differenz
50	47.2°	48.2°	+ 1.0	47.2°	47.5°	+ 0.3
40	42.5	43.6	+ 1.1	42.5	42.7	+ 0.2
30	37.1	37.8	+ 0.7	37.1	37.1	0.0
25	33.7	34.2	+ 0.5	33.7	33.6	— 0.1
20	29.5	30.1	+ 0.6	29.5	29.4	— 0.1
10	18.1	17.5	— 0.6	18.1	17.8	— 0.3
Gesamt-Differenz:			4.5			1.0
Mittlere Differenz:			0.75			0.17

¹⁾ Für die »beobachteten« Zahlen vgl. Kahlbaum, Studien über Dampfspannungsmessungen, Bd. 1, Basel 1893, S. 182.

²⁾ A. a. O., S. 187.

Buttersäure, C₄¹⁾.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H ₂ O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C ₃	Differenz
50	93.1°	94.0°	+ 0.9	93.1°	93.3°	+ 0.2
40	88.6	89.5	+ 0.9	88.6	88.8	+ 0.2
30	83.1	83.9	+ 0.8	83.1	83.1	0.0
25	79.8	80.3	+ 0.5	79.8	79.7	- 0.1
20	75.8	76.3	+ 0.5	75.8	75.6	- 0.2
10	64.7	64.0	- 0.7	64.7	64.3	- 0.4
Gesamt-Differenz:			4.3			
Mittlere Differenz:			0.72	1.1		
				0.18		

Valeriansäure, C₅²⁾.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H ₂ O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C ₃	Differenz
50	110.5°	112.1°	+ 1.6	110.5°	111.3°	+ 0.8
40	106.2	107.3	+ 1.1	106.2	106.4	+ 0.2
30	100.7	101.4	+ 0.7	100.7	100.6	- 0.1
25	97.2	97.7	+ 0.5	97.2	97.1	- 0.1
20	93.0	93.4	+ 0.4	93.0	92.7	- 0.3
10	80.8	80.5	- 0.3	80.8	80.8	0.0
Gesamt-Differenz:			4.6	1.5		
Mittlere Differenz:			0.77	0.25		

Capronsäure, C₆³⁾.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H ₂ O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C ₃	Differenz
50	129.9°	130.9°	+ 1.0	129.9°	130.1°	+ 0.2
40	125.2	125.9	+ 0.7	125.2	125.1	- 0.1
30	119.2	119.9	+ 0.7	119.2	119.1	- 0.1
25	115.5	116.0	+ 0.5	115.5	115.4	- 0.1
20	111.1	111.6	+ 0.5	111.1	110.9	- 0.2
10	99.0	98.3	- 0.7	99.0	98.6	- 0.4
Gesamt-Differenz:			4.1	1.1		
Mittlere Differenz:			0.68	0.18		

¹⁾ Für die beobachteten Zahlen vgl. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen, Bd. 1, Basel 1893, S. 197.

²⁾ A. a. O., S. 204.

³⁾ A. a. O., S. 210.

Heptylsäure, C₇¹⁾.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H ₂ O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C ₃	Differenz
50	143.8°	145.3°	+ 1.5	143.8°	144.4°	+ 0.6
40	138.8	140.2	+ 1.4	138.8	139.3	+ 0.5
30	132.9	134.1	+ 1.2	132.9	133.3	+ 0.4
25	129.3	130.1	+ 0.8	129.3	129.5	+ 0.2
20	125.1	125.7	+ 0.6	125.1	125.0	- 0.1
10	113.2	112.2	- 1.0	113.2	112.6	- 0.6
Gesamt-Differenz:			6.5			
Mittlere Differenz:			1.08	2.4 0.40		

Caprylsäure, C₈²⁾.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H ₂ O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C ₃	Differenz
50	156.4°	158.0°	+ 1.6	156.4°	157.3°	+ 0.9
40	151.3	152.7	+ 1.4	151.3	151.8	+ 0.5
30	144.9	146.3	+ 1.4	144.9	145.4	+ 0.5
25	141.1	142.1	+ 1.0	141.1	141.5	+ 0.4
20	136.6	137.4	+ 0.8	136.6	136.7	+ 0.1
10	124.6	123.3	- 1.3	124.6	123.7	- 0.9
Gesamt-Differenz:			7.5			
Mittlere Differenz:			1.25	3.3 0.55		

Pelargonsäure, C₉³⁾.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H ₂ O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C ₃	Differenz
50	170.3°	171.6°	+ 1.3	170.3°	170.7°	+ 0.4
40	165.5	166.2	+ 0.7	165.5	165.3	- 0.2
30	159.0	159.6	+ 0.6	159.0	158.7	- 0.3
25	154.9	155.3	+ 0.4	154.9	154.7	- 0.2
20	150.0	150.6	+ 0.6	150.0	149.8	- 0.2
10	136.9	136.0	- 0.9	136.9	136.3	- 0.6
Gesamt-Differenz:			4.5			
Mittlere Differenz:			0.75	1.9 0.32		

¹⁾ Für die »beobachteten« Zahlen vgl. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen, Bd. I, Basel 1893, S. 216.

²⁾ A. a. O., S. 223.

³⁾ A. a. O., S. 228.

Caprinsäure, C₁₀¹⁾.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H ₂ O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus C ₃	Differenz
50	184.8°	186.9°	+ 2.1	184.8°	186.0°	+ 1.2
40	179.8	181.4	+ 1.6	179.8	180.5	+ 0.7
30	173.5	174.8	+ 1.3	173.5	174.0	+ 0.5
25	169.9	170.6	+ 0.7	169.9	169.9	0.0
20	165.0	165.8	+ 0.8	165.0	165.1	+ 0.1
10	152.0	151.3	- 0.7	152.0	151.7	- 0.3
Gesamt-Differenz:			7.2			2.8
Mittlere Differenz:			1.20			0.47

Wie aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich, lassen sich die sämtlichen von uns beobachteten Curven aus der experimentell von uns bestimmten Siedecurve der Propionsäure erheblich besser berechnen als aus den von Regnault bestimmten Wasserzahlen. Die Abweichungen von den beobachteten Zahlen sind aus dem Wasser berechnet rund viermal so gross, als aus der Propionsäure.

Dühring's Gesetz hat also auch da, wo wir es unter den günstigsten Bedingungen zur Berechnung verwenden, keine absolute Gültigkeit, denn sonst müsstes, wie schon gesagt, die beiden berechneten Curven zusammenfallen.

Wie man sieht, stimmen die von uns beobachteten Zahlen mit den aus Propionsäure berechneten vorzüglich überein. Ein einziges Mal nur nimmt, bei den 54 von uns mitgetheilten Zahlen die Differenz den Werth von einem Grad an; im Mittel beträgt dieselbe 0.3°.

Mit dieser ganz vorzüglichen Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten Zahlen sind alle Angriffe des Hrn. Dühring gegen unsere »problematischen« Werthe vollkommen widerlegt und abgeschlagen. In der von uns gegebenen Fassung ist die Dühring'sche Formel geeignet, aus der Siedecurve der Propionsäure die der anderen fetten Säuren zu berechnen. Wir haben hier also einen solchen Fall vor uns, in dem, wie wir in unserer letzten Veröffentlichung²⁾ sagten, »sich die Formel zur Interpolation ihrer Einfachheit wegen empfehle«. Die Einwendungen, die Hr. Dühring, der unseres Wissens Versuche niemals angestellt hat, gegen unsere Methode macht, rühren übrigens keineswegs von ihm selbst her. Auf S. 62 ff. und S. 153 ff. der »Studien über Dampfspannkraftsmessungen« hat Kahlbaum, und zwar zuerst von allen Forschern, auf den Einfluss des Höhendruckes der Flüssigkeit auf sich selbst bei Anwendung der dynamischen Methode aufmerksam gemacht und mit Zahlen belegt, desgleichen auch den

¹⁾ Für die »beobachten« Zahlen vgl. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen, Bd. 1, Basel 1893, S. 235.

²⁾ Diese Berichte 27, 1902.

Vorgang beim Kochen des Längeren auseinandergesetzt, wodurch er (S. 154) mit Nothwendigkeit zur Annahme der factischen Uebereinstimmung der Resultate statischer und dynamischer Messungen geführt wurde. Nur der Einwand, dass eine unter erheblich vermindertem Druck kochende Flüssigkeit durch aufgelösten Sauerstoff und Stickstoff verunreinigt sei, blieb Hrn. Dühring vorbehalten.

Aus dem vorher gegebenen Beweismaterial könnte abgeleitet werden, dass zwar dem Dühring'schen Gesetze eine Allgemeingültigkeit nicht zukomme, dass es aber für chemisch verwandte Individuen ohne weiteres als Interpolationsformel verwendet werden könne. Wir greifen deshalb noch einmal in die »Handvoll« unserer Zahlen um auch dies zu widerlegen.

Wir wählen dazu Methylanilin, Dimethylanilin und Aethylanilin, die wir aus Wasser und aus Anilin als Bezugsflüssigkeiten berechnen und mit unseren Beobachtungen vergleichen werden.

Methylanilin ¹⁾.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H ₂ O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus Anilin	Differenz
50	112.5°	114.3°	+ 1.8	112.5°	112.2°	- 0.3
40	107.4	109.0	+ 1.6	107.4	107.2	- 0.2
30	101.0	102.5	+ 1.5	101.0	101.2	+ 0.2
25	97.2	98.1	+ 1.1	97.2	97.3	+ 0.1
20	92.8	93.5	+ 0.8	92.8	93.0	+ 0.2
10	79.6	79.3	- 0.3	79.6	79.4	- 0.2
Gesamt-Differenz:			7.1			1.2
Mittlere Differenz:			1.19			0.20

Dimethylanilin ¹⁾.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H ₂ O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus Anilin	Differenz
50	108.2°	109.3°	+ 1.1	108.2°	107.1°	- 1.0
40	102.8	103.7	+ 0.9	102.8	101.9	- 0.9
30	96.3	97.0	+ 0.7	96.3	95.6	- 0.7
25	92.3	92.6	+ 0.3	92.3	91.6	- 0.7
20	87.5	87.7	+ 0.2	87.5	87.1	- 0.4
10	73.1	72.8	- 0.3	73.1	72.8	- 0.3
Gesamt-Differenz:			3.5			4.1
Mittlere Differenz:			0.58			0.68

¹⁾ Die »beobachteten« Zahlen für Anilin wurden von den Verfassern, die für die Anilinderivate von Kahlbaum in Gemeinschaft mit C. Wichrowski und Th. Tesse bestimmt. Dieselben werden mit einer »Handvoll« anderer in dem unter der Presse befindlichen II. Bande der »Studien u. s. w.« veröffentlicht werden.

Aethylanilin¹⁾.

Druck mm	Beobachtet	Berechnet aus H ₂ O	Differenz	Beobachtet	Berechnet aus Anilin	Differenz
50	119.4°	120.1°	+ 0.7	119.4°	117.9°	* 1.5
40	114.1	114.5	+ 0.4	114.1	112.6	- 1.5
30	107.7	107.7	0.0	107.7	106.3	- 1.4
25	103.6	103.4	- 0.2	103.6	102.4	- 1.2
20	98.0	98.5	+ 0.5	98.0	97.9	- 0.1
10	84.0	83.6	- 0.4	84.0	83.6	- 0.4
	Gesamt-Differenz:		2.2			6.1
	Mittlere Differenz:		0.37			1.02

In diesem Falle lässt sich also, wie Differenzen zeigen, das Methylanilin besser aus dem Anilin als aus dem Wasser berechnen, das Dimethylanilin verhält sich zu beiden Bezugstoffen etwa gleich, dagegen ist das Aethylanilin wesentlich besser aus dem Wasser als aus dem Anilin zu berechnen, und doch dürfte es wohl Niemandem beikommen, dem Aethylanilin eine grössere Verwandtschaft zum Wasser zuzusprechen als zum Anilin.

Damit ist also nachgewiesen, dass die Dühring'sche Formel, auch in ihrer günstigsten Fassung, nicht ohne weiteres zur Berechnung einer noch unbekanntenen Curve dienen kann.

Hr. Dühring beansprucht, worauf wir schon S. 1900 dieser Zeitschrift hinwiesen, dass nach seinem »überall sonst bewährten Gesetz« die Beobachtungen geprüft und gesichtet werden sollten. Kann dieser Anspruch nach den von uns mitgetheilten Zahlen wirklich noch aufrecht erhalten werden? Gewiss nicht in dem Sinne, dass die Zahlen mit den berechneten in Uebereinstimmung gebracht würden; denn, fragen wir wieder, nach welchen Zahlen soll verbessert werden, nach Wasser oder der anderen Bezugssäufigkeit? Und sollte das Gesetz nur in dem Sinne gelten, dass gewisse kleine Abweichungen dadurch zu Tage treten, so käme demselben doch eine recht herzlich geringe Bedeutung zu, denn das ist ohne weitere Rechnung aus dem blossen Vergleich zweier Siedecurven ebenso leicht möglich. Vergleichen wir z. B. die Curve des Anilins mit denen seiner Derivate, so wird sich aus den Schwankungen des regelmässigen Ganges der Differenzen ein solcher Fehler alsbald verrathen.

So wenig wir die Einwendungen des Hrn. Dühring gegen unsere Werthe und Methoden gelten lassen können, ebenso wenig kann das bezüglich der von uns in unserer letzten Veröffentlichung gewählten Berechnungsweise geschehen. Wir haben die Constanz der specifischen Factoren für eine Reihe von Stoffen zu prüfen unternommen;

¹⁾ Siehe die Note auf S. 3371.

dazu mussten dieselben für die beiden gleichen Stoffe aus verschiedenen Druckintervallen berechnet werden. Wir gingen in allen Fällen von 760 mm aus und dann von 700 mm bis 50 mm, stets um 50 mm fortschreitend, weiter. Diese Methode ist für den gesetzten Zweck die gegebene und völlig unangreifbar, wenn, wie das der Verfasser beansprucht, dem Gesetze wirklich Allgemeingiltigkeit zukommt. Das Gesetz aber hat sich damals, als wir es zuweilen, durchaus nicht immer, — unter besonders ungünstigen Voraussetzungen zur Berechnung verwandten, so wenig bewährt als heute, wo wir es nur in seiner vortheilhaftesten Fassung zu unseren Berechnungen benutzten; vielmehr sind wir wiederum dahin gelangt, die »Verlautbarung des Schriftstellers auf dem Gebiete der physikalischen Chemie« des Hrn. Nernst vollauf bestätigt zu finden, dass das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen den Anspruch, ein strenges Naturgesetz zum Ausdruck zu bringen, nicht erheben darf, sondern nur als Interpolationsformel seiner Einfachheit wegen in einzelnen Fällen sich empfehle.

Hr. Dühring schliesst seine Mittheilung mit den Worten: »Die Behauptung der Herren Kahlbaum und von Wirkner, ich hätte ursprünglich die unter einem Drucke von 4.6 mm beobachteten Siedetemperaturen als Ausgangspunkte vorgeschlagen, ist einfach nicht richtig«. Es ist uns nicht ganz verständlich, wie Hr. Dühring zu dieser Behauptung kommen kann, denn in Wiedemann's Annalen, Bd. 11, S. 164 sagt er wörtlich: »Diese Factoren sind auf irgend eine beliebige Flüssigkeit als Einheit zu beziehen; wählt man, wie es ja auch bei der Dichtigkeit, der specifischen Wärme 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 Wasser und t' der Siedepunkt der Flüssigkeit mit den Constanten r und q bei demselben Druck ist«. Da das Wasser unter 4.6 mm bei 0° siedet, so scheint uns doch unsere Auffassung, dass dieser Druck als Ausgangspunkt vorgeschlagen sei, einfach richtig zu sein. Dass dem thatsächlich so ist, beweist weiter die bezügliche Stelle aus Ostwald's Stöchiometrie, der von dem Dühring'schen Gesetze sagt: »Der algebraische Ausdruck dieser Beziehung ist:

$$t' = r + qt,$$

wo t' die Siedetemperatur des fraglichen Stoffes unter irgend einem Druck, r seine Siedetemperatur, unter einem Druck, welcher gleich dem Dampfdruck des Wassers bei 0° ist, nämlich 4.6 mm und t endlich die Siedetemperatur des Wassers bei dem erstgenannten Druck bezeichnet«¹⁾.

Basel, den 30. November 1894.

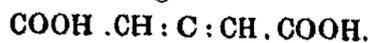
¹⁾ Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 318.

621. N. Zelinsky und A. Doroschewsky: Ueber Allentetra-carbonsäureester.

(Eingegangen am 8. December.)

Seit einiger Zeit haben wir uns die Untersuchung einer Säure zur Aufgabe gestellt, welche um ein Kohlenstoffatom reicher als Fumar- und Maleinsäure, in ihren Isomerieverhältnissen aber denselben sehr nahe kommen müsste.

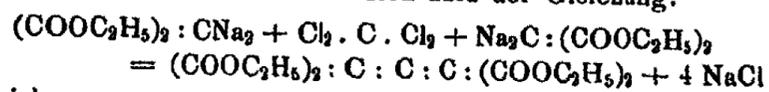
Eine derartig constituirte Säure würde in der Allendicarbonsäure (Propadiensäure) vorliegen:



Wenn zwar die Untersuchung derselben von uns noch nicht völlig abgeschlossen ist, so erscheint es uns doch von Interesse, einige Ergebnisse unserer Arbeit schon heute mitzuthellen.

Nach vielen Vorversuchen mit negativem Resultate, glaubten wir durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Dinatriummalonsäureester zu unserem Ziele gelangen zu können. Unsere Erwartung bestätigte sich in der Folge, wie aus Nachstehendem ersichtlich ist.

Lässt man auf eine alkoholische Lösung von Dinatriummalonsäureester die entsprechende Menge Tetrachlorkohlenstoff einwirken, so erfolgt alsbald Reaction, welche nach 1—1½ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade beendet ist. Schon nach kurzem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit gelb, wird dunkel, wobei sich ein Niederschlag abscheidet. Die Reaction sollte sich nach der Gleichung:



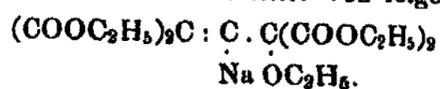
abspielen.

Zur Aufarbeitung wurden der Alkohol und der nicht in Reaction getretene Tetrachlorkohlenstoff abdestillirt und das Reactionsproduct nach dem völligen Erkalten vorsichtig mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von Wasser versetzt. Hierbei schied sich der Ester in körnigen gelben Krystallmassen oder als schweres Oel ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurden die Krystalle abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und mehrmals mit Aether gewaschen. Die Verbindung war in Wasser und Aether unlöslich, dagegen ziemlich löslich in heissem Alkohol, aus dem sie zur Reinigung wiederholt umkrystallisirt wurde.

Der erhaltene Körper erwies sich als vollständig chlorfrei, enthielt aber noch Natrium. In völlig reinem Zustande stellt das Reactionsproduct einen sehr leichten, krystallinischen nur wenig gelblich gefärbten, an der Luft beständigen Körper dar.

Die Natriumbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab: 5.5 pCt. Natrium.

Für uns lag nun die Vermuthung nahe, dass der untersuchte Körper ein Additionsproduct von Natriumäthylat zu dem erwarteten Allentetracarbonsäureester vorstellte von folgender Constitution:



Die Verbrennung der mit Bleichromat und Kaliumbichromat überschichteten Substanz, sowie ihr übriges Verhalten bestätigten unsere Annahme.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_9\text{Na}$.

Procente: C 51.51, H 6.31, Na 5.80.
Gef. » » 51.36, 51.65, » 6.56, 6.40, » 5.49.

Zur weiteren Untersuchung wurde eine analysenreine Probe dieses Additionsproductes ¹⁾ mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Zersetzung erfolgte schon bei gewöhnlicher Temperatur und konnte durch schwaches Erwärmen bei gleichzeitigem Umschütteln beschleunigt werden. Der freigemachte Ester schied sich dabei als farbloses Oel an der Oberfläche ab, wurde geschieden, filtrirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Zusammensetzung von Aethoxypropylentetracarbonsäureester: $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ stimmten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_9$.

Procente: C 54.54, H 6.95.
Gef. » » 54.39, 54.46, » 6.72, 6.73.

Beim Versuch, den Ester im luftverdünnten Raum zu destilliren, trat bei 30 mm Druck schon bei schwachem Erwärmen eine Abspaltung von Alkohol ein, welche beendet schien, als die Temperatur langsam auf 90° gesteigert wurde. Beim weiteren Erwärmen gingen die ersten Tropfen erst bei circa 200° über und erstarrten sofort krystallinisch. Die Destillation wurde daher unterbrochen, der Rückstand ergab beim Erkalten eine feste krystallinische Masse. Dieselbe wurde abgesogen, mit wenig Aether gewaschen und stellte ein ziemlich reines Product vor. Die Krystalle waren fast unlöslich in Wasser und in kaltem Aether, schwer löslich in siedendem Aether und leicht löslich in heissem Alkohol, siedendem Schwefelkohlenstoff, kaltem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Nach Umkrystallisiren aus heissem Aether stellte die Verbindung farblose nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 93 — 95° dar. Die Analyse der exsiccatorrocknen Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$.

Procente: C 54.77, H 6.09.
Gef. » » 54.72, 54.74, 54.74, » 5.84, 5.76, 5.81.

¹⁾ Die Ausbeute ist ziemlich gut: aus 192 g Malonsäureester wurden 50 g reines, aus Alkohol umkrystallisirtes Product erhalten.

Auf Grund der Analyse und des Ganges der Synthese unterliegt es keinem Zweifel, dass wir es mit Allentetracarbonsäureester,
 $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$

zu thun hatten. Die alkoholische Lösung dieses Esters wird durch Eisenchlorid schön dunkelblau gefärbt. Eine ähnliche Reaction giebt bekanntlich der Dicarboxyglutaminsäureester von Coarad und Guthzeit¹⁾, mit welchem unser Körper in naher Beziehung steht.

Allentetracarbonsäureester zeigte ein in mancher Beziehung interessantes Verhalten, mit dessen Studium wir gegenwärtig beschäftigt sind. Unter Anderem besitzt der Ester die Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur Wasser zu addiren. Lässt man denselben in analysenreinem Zustande über Wasser unter einer Glasglocke längere Zeit stehen, so verflüssigen sich die Krystalle, wobei eine syrupartige farblose Flüssigkeit resultirt.

Dieselbe wurde analysirt:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 41.21, H 6.6.

Gef. » » 41.30, » 6.9.

Unsere weiteren Versuche sollen entscheiden, ob die freien Allendicarbonsäuren existenzfähig sind.

Bekanntlich hat P e c h m a n n²⁾ gelegentlich seiner Arbeit über Glutinsäure die Ansicht geäußert, dass eine Säure, in welcher ein Kohlenstoffatom gleichzeitig mit zwei anderen Kohlenstoffatomen doppelt gebunden ist, wahrscheinlich nicht existenzfähig sein wird.

M o s k a u, November 1894. Universitäts-Laboratorium.

622. Richard Möhlau: Ueber die Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester.

(Eingegangen am 8. December.)

Die durch Einwirkung von Ammoniak³⁾, Methylamin und Diäthylamin⁴⁾ auf Acetessigester zufolge gleicher Reactionsweise entstehenden Verbindungen werden gegenwärtig als Amido-, Methylamido- und Diäthylamidocrotonsäureester aufgefasst.

Nach der Theorie von Le Bel und van 't Hoff sollten derartige Körper in zwei stereomeren Formen darstellbar sein, indessen sind

¹⁾ Ann. d. Chem. 222, 250; diese Berichte 22, 1415.

²⁾ Diese Berichte 20, 147.

³⁾ Procht, diese Berichte 11, 1193; Duisberg, Ann. d. Chem. 213, 166; Collie, Ann. d. Chem. 226, 296.

⁴⁾ Kuckert, diese Berichte 18, 618.

die in Rede stehenden Substanzen in einer zweiten Form entweder thatsächlich nicht zu isoliren, oder man hat bisher die zu deren Isolirung geeigneten Bedingungen noch nicht gefunden.

Vielleicht ist in dieser Hinsicht die Moleculargrösse des mit Acetessigester sich condensirenden Amins von Bedeutung, denn es hat sich gezeigt, dass der Benzyl- β -amidocrotonsäureester, in welchem ein höher molecularer Kohlenwasserstoffcomplex mit Stickstoff verbunden ist, in zwei isomeren Formen existiren kann.

Benzylamin und Acetessigester vereinigen sich zunächst mit einander zu einem krystallinischen Additionsproduct, aus welchem dann durch Wasserabspaltung die beiden geometrisch isomeren Formen des Benzyl- β -amidocrotonsäureesters, unter gewissen Bedingungen gleichzeitig, hervorgehen.

Dass die neben der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ebenfalls discutirbare und die Isomerie der Verbindungen gleichfalls erklärende Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ des Benzyl- β -imidobuttersäureesters der Zusammensetzung derselben nicht entspricht, dass mit anderen Worten ihre Existenz — wenigstens aller Wahrscheinlichkeit nach — auf Kohlenstoff- und nicht auf Stickstoffisomerie zurückzuführen ist, ergibt sich bei der gleichen Moleculargrösse der Körper aus dem Umstande, dass Benzylamin und Diäthylacetessigester selbst bei Wasserbadtemperatur nicht unter Wasserbildung auf einander reagiren.

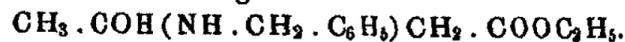
Man könnte ferner an die Möglichkeit denken, es sei der eine Körper als Benzyl- β -amidocrotonsäureester, der andere als Benzyl- β -imidobuttersäureester zu betrachten. Aber dieser Annahme steht die Beobachtung entgegen, dass beide, übrigens optisch inactive Verbindungen, durch Temperaturerhöhung bzw. Lichtwirkung in einander überführbar sind.

Nachstehend sind dieselben durch die Praefixe α und β unterschieden.

Experimenteller Theil.

Gleichzeitige Bildung von α - und β -Benzyl- β -amidocrotonsäureester.

In eine auf -5° abgekühlte Lösung von 39 g (1 Mol.) Acetessigester in 100 g Aether lässt man unter Rühren 32 g (1 Mol.) Benzylamin eintropfen. Die Flüssigkeit erstarrt allmählich zu einem Brei feiner Nadeln des nicht isolirbaren Additionsproductes von der mathematischen Zusammensetzung



Während etwa einstündigem Stehen verschwinden diese Nadeln und an ihrer Statt erscheinen compactere Krystalle, welche die Hälfte des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens erfüllen. Die davon ab-

filtrirte ätherische Lösung scheidet beim vorsichtigen Eindunsten im Exsiccator bis auf die Hälfte des Volumens noch einige Gramm desselben Körpers aus, sodass die Gesamtausbeute 25 g beträgt.

Diese Verbindung, welche ich als α -Benzyl- β -amidocrotonsäureester bezeichne, krystallisirt in Prismen vom Schmp. 79–80°. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Aether, leicht löslich in Benzol. Sie ist vollkommen geschmacklos.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NO_2$.

Procente: C 71.2, H 7.8, N 6.4.

Gef. » » 71.4, » 8.0, » 6.8.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Benzol ergab
Berechnet 219, Gefunden 212.

Von verdünnter Salzsäure wird der Körper in der Kälte leicht gelöst. Die Lösung ergiebt auf Zugabe von Platinchlorid eine ölige, orangegelbe Fällung eines Platindoppelsalzes, welches aus wenig absolutem Alkohol in orangegelben Blättchen krystallisirt. Nach der

Analyse: Ber. für $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 31.1.

Gef. » » 31.0.

ist dasselbe das Platindoppelsalz des Benzylamins. Daneben entsteht Acetessigester. In der Hitze treten die Spaltungsproducte des letzteren, Aceton, Alkohol und Kohlensäure auf. Desgleichen bilden sich beim Erwärmen mit Natronlauge neben Benzylamin die normalen Zersetzungsproducte des Acetessigesters.

Der α -Benzyl- β -amidocrotonsäureester verwandelt sich während des Schmelzens und Erhitzens bis zu 10° über den Schmelzpunkt in den isomeren β -Ester.

Letzterer bildet neben dem α -Ester den quantitativ ungefähr gleichen zweiten Bestandtheil der vorerwähnten ätherischen Lösung, kann aber von diesem nicht vollständig getrennt werden. Für seine Reindarstellung bietet die leichte Umwandlung des α -Esters beim Schmelzen die Handhabe. Man dunstet die ätherische Lösung ab, trocknet den Rückstand im Exsiccator und erwärmt ihn allmählich auf 90°, währenddessen er sich schon meist unter dieser Temperatur verflüssigt. Im Exsiccator erstarrt die schwach gelbliche Flüssigkeit zu Krystallen, welche zur Reinigung mit verdünntem Alkohol gewaschen werden. Man erhält 35 g derselben, sodass die Gesamtausbeute an beiden Estern 60 g gegenüber 65.7 g der theoretischen Ausbeute beträgt.

Der β -Benzyl- β -amidocrotonsäureester krystallisirt in tafelförmigen Prismen und schmilzt, im Exsiccator bei Lichtabschluss getrocknet, bei 21–21.5°.

Er ist sehr wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser und ist mit Wasserdämpfen flüchtig; er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Er schmeckt intensiv süß und zugleich pfefferartig.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NO_2$.

Procente: C 71.2, H 7.8, N 6.4.

Gef. » » 71.1, » 7.9, » 6.7.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Benzol ergab
Berechnet 219, Gefunden 210.

Salzsäure und Natronlauge gegenüber verhält sich der β -Ester dem α -Ester vollständig gleich.

Bei Lichtabschluss bleibt er gänzlich unverändert. Unter dem Einfluss des Lichtes wandelt er sich allmählich in den höher schmelzenden α -Ester um.

Weder der β - noch der α -Ester ist unzersetzt destillirbar. Beim Erhitzen derselben auf $270-300^\circ$ (Thermometer in der Flüssigkeit) entweicht ein aus Methan, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehendes Gasmisch, während ein dunkelgelbes Oel überdestillirt, in welchem sich Essigäther, Aceton und Alkohol nachweisen lassen. Letztere sind in dem die geringere Menge bildenden niedriger siedenden Theil enthalten. Der die grössere Menge ausmachende über 360° siedende Theil bildet ein dunkelgelbes, grün fluorescirendes Oel, welches mit der Zeit farblose Krystalle absetzt. Dieselben wurden mit Salzsäure und Natronlauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, bei 167° schmelzenden Nadeln erwiesen sich nach allen Eigenschaften als Dibenzylharnstoff.

Analyse: Ber. für $CO(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$.

Procente: C 75.0, H 6.7.

Gef. » » 74.9, » 6.8.

Das Oel enthält ferner einen basischen Körper. Ob derselbe seine Entstehung einer analogen Reaction verdankt, wie das γ -Oxy-chinaldin bei der Condensation des Phenyl- β -amidocrotonsäureesters¹⁾, ist bisher ebensowenig festgestellt wie untersucht ist, ob der dritte, in Säuren und Alkalien unlösliche Bestandtheil eine dem Phenyl-lutidoncarbonsäureester entsprechend zusammengesetzte Verbindung repräsentirt.

Bildung von β -Benzyl- β -amidocrotonsäureester.

Werden 39 g (1 Mol.) Acetessigester und 32 g (1 Mol.) Benzylamin bei gewöhnlicher Temperatur mit einander vereinigt, so erwärmt sich das Gemisch alsbald bis auf 70° und es tritt plötzlich eine Trübung in Folge Wasserabscheidung ein. Die Temperatur steigt bis 90° und darüber. Zur besseren Abtrennung des Wassers setzt man

¹⁾ Conrad u. Limpach, diese Berichte 20, 944.

zu einem Drittel des Volumens geglühte Potasche hinzu und stellt noch kurze Zeit aufs Wasserbad. Nach dem Erkalten wird das klare, flüssige Reactionsproduct von der Potasche abgesaugt. Es erstarrt im Exsiccator alsbald zu grossen Krystallen des β -Benzyl- β -amidocrotonsäureesters vom Schmp. 21—21.5°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NO_2$.

Procente: C 71.2, H 7.8.

Gef. » » 71.4, » 7.9.

Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester bei höherer Temperatur unter Druck.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, dass die Wechselwirkung zwischen Benzylamin und Acetessigester zu einem anderen Resultat führt, wenn dieselbe unter Druck bei höherer Temperatur erfolgt.

Werden die molecularen Mengen beider Verbindungen im geschlossenen Gefässe 3 Stunden auf 150° erhitzt, so enthält das dunkelrothe, flüssige Reactionsproduct Aethylalkohol, nach dessen Abdunsten im Vacuum der grösste Theil zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

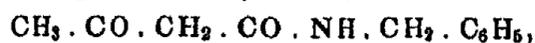
Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung bildet farblose Nadeln und ist entweder als Benzyl- β -amidocrotonsäurebenzylamid, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, oder als Benzyl- β -imidobuttersäurebenzylamid,



aufzufassen.

Dies ergibt sich einerseits aus ihrem Zerfall in Benzylamin und Acetessigsäurebenzylamid beim Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure, andererseits aus ihrer Synthese durch Condensation von Benzylamin mit Acetessigsäurebenzylamid bei Wasserbadtemperatur.

Das Acetessigsäurebenzylamid,



besitzt keine basischen Eigenschaften. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmp. 96—97°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$.

Procente: C 69.1, H 6.8.

Gef. » » 68.9, » 6.9.

Bei Anstellung dieser Versuche bin ich von Hrn. E. v. Hornbostel in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Dresden, im December 1894.

628. R. Nietzki und E. Braunschweig:
 Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Orthonitrophenyl-
 hydrazin.

(Eingegangen am 10. Dezember.)

Als vor einigen Jahren Noelting und Grandmougin ihre schöne Darstellungsmethode der Stickstoff-Wasserstoffsäure aus dem Dinitrodiazobenzolimid publicirten, versuchte der Eine von uns (R. Nietzki) in ähnlicher Weise aus einem nitrirten Phenylhydrazin das von Curtius entdeckte Hydrazin zu erhalten. Als Ausgangsmaterial diente die leicht zugängliche, von Nietzki und Lerch¹⁾ beschriebene *o*-Nitrophenylhydrazinsulfosäure.

Dieselbe entwickelte jedoch beim Kochen mit Alkalilauge keine Spur von Hydrazin und die diesbezüglichen Versuche wurden daher nicht weiter verfolgt. Hr. Grandmougin theilte uns bei Gelegenheit mit, dass er diesen Versuch ebenfalls mit demselben negativen Erfolg angestellt, beim Uebersättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Säure jedoch einen farblosen, schön krystallisirenden Körper erhalten hätte. Da Hr. Grandmougin nicht in der Lage war, seine Beobachtung weiter zu verfolgen, hatte er die Freundlichkeit, uns ein Präparat der neuen Substanz zu übermitteln und uns die weitere Untersuchung derselben zu überlassen, wofür wir ihm hier unsern verbindlichsten Dank abstatten.

Da uns die Untersuchung der hier vorliegenden Sulfosäure einen sicheren Aufschluss über die Constitution der Verbindung, welche offenbar einer neuen Körperklasse angehörte, nicht ergab, bemühten wir uns, den einfachsten Repräsentanten dieser Klasse darzustellen und benutzten als Ausgangsmaterial das von Bischler beschriebene *o*-Nitrophenylhydrazin.

A z i m i d o l.

Orthonitrophenylhydrazin wird durch Alkalilauge, sogar durch wässriges Ammoniak, beim Erwärmen sehr schnell verändert. Es geht in Lösung, die Flüssigkeit entfärbt sich fast völlig und beim Uebersättigen mit Säure scheidet sich das Reactionsproduct in fast farblosen Nadeln ab. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol wird der neue Körper rein erhalten und zeigt einen Schmelzpunkt von 157°. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_5N_3O$. Der Körper war mithin durch Wasseraustritt aus dem Nitrophenylhydrazin nach der Gleichung $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_5N_3O + H_2O$ entstanden.

Analyse: Ber. Procente: C 52.59, H 3.70, N 31.11.

Gef. » » 52.58, » 4.62, » 31.12.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3222.

Der Körper zeigt die Eigenschaft einer ziemlich starken Säure, er bildet mit Alkalien leicht lösliche, mit den Erdalkali- und Schwermetallen meist schwerer lösliche Salze. Das Bleisalz zeichnet sich durch Krystallisationsfähigkeit aus. Es bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, farblose, glänzende, bei 270° verpuffende Blättchen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_4N_3O)_2Pb$.

Procente: C 30.31, H 1.68, N 17.68, Pb 43.57.

Gef. » » 30.20, » 2.10, » 17.36, » 43.34.

Der Körper zeichnet sich im Allgemeinen durch grosse Beständigkeit und geringe Reactionsfähigkeit aus. Essigsäureanhydrid ist ohne Einwirkung, auch durch Reductionsmittel wird es nicht angegriffen, ein Beweis, dass die Nitrogruppe hier als solche nicht mehr vorhanden ist.

Jodäthyl ist selbst bei ziemlich hoher Temperatur ohne Einwirkung. Als wir das Bleisalz mit diesem Reagens im geschlossenen Rohr erhitzten, fand zu Anfang keine Reaction statt, diese trat erst ein, als die Temperatur gegen 180° gesteigert wurde.

Der Röhreninhalt hatte sich durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbt, er wurde mit Alkohol verdünnt und von Bleijodid getrennt. Beim Verdunsten der Lösung schieden sich dunkle, metallisch schimmernde Krystalle aus.

Die Substanz roch stark nach Jod, entwickelte schon bei gelindem Erwärmen violette Dämpfe und zeigte alle Eigenschaften der aus den Jodiden der Ammoniumbasen häufig entstehenden Perjodide. Die grosse Unbeständigkeit machte diese Verbindung für die Analyse ungeeignet, wir versuchten daher zunächst das Jod daraus zu entfernen. Es gelang dieses durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit gefälltem Chlorsilber, welchem etwas reducirtes Silber beigemischt war. Das erhaltene Chlorid ist in Wasser und Alkohol äusserst löslich und nicht zur Krystallisation zu bringen, wir stellten deshalb das Platindoppelsalz dar. Dasselbe scheidet sich in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages aus und lässt sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren.

Die Analyse ergab das überraschende Resultat, dass hier ein sauerstofffreies Salz vorlag, sie führte zu der Formel



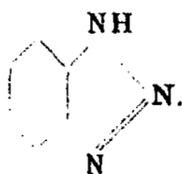
Ber. Procente: C 31.49, H 3.66, N 11.02, Pt 25.85, Cl 27.95,

Gef. » » 30.93, » 4.07, » 11.25, » 25.75, 25.56, » 27.96, 27.95.

Die neue Base musste aus der ursprünglichen Verbindung durch Austritt eines Sauerstoffatoms und Eintritt zweier Aethylgruppen entstanden sein.

Alle Eigenschaften der Base sprechen für das Vorhandensein einer quaternären Ammoniumgruppe.

Zieht man von einem Chlorid der Formel $C_{10}H_{14}N_3Cl$, wie es in dem Platindoppelsalz vorliegt, 1 Molekül Chloräthyl und eine weitere Aethylgruppe ab, so gelangt man zu einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_5N_3$. Eine solche ist das von Ladenburg entdeckte Azimidobenzol:



Ist nun der entstandene Körper ein Derivat des Azimidobenzols, so lag die Vermuthung nahe, dass es aus diesem durch Aethylirung zu erhalten sei.

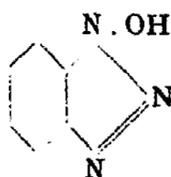
Azimidobenzol, nach Ladenburg's Vorschrift aus *o*-Phenylen-diamin dargestellt, wurde mit Jodäthyl unter Zusatz von 1 Molekül Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf ca. 150° erhitzt.

Versetzte man die alkoholische Lösung des Einwirkungsproductes mit Jodlösung, so schieden sich Krystalle aus, welche das Aussehen und Verhalten des oben erwähnten Perjodids zeigten und nach dem Entjoden ein Platinsalz von den Eigenschaften des oben beschriebenen bildeten.

Der Plattingehalt desselben wurde zu 25.57 gefunden (ber. 25.85).

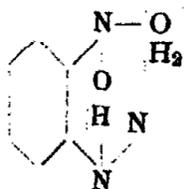
Es war mithin aus dem zuerst beschriebenen Körper unter Sauerstoffaustritt ein Derivat des Azimids entstanden. Die starke Jodausscheidung bei dieser Reaction liess vermuthen, dass hier Jodäthyl, ähnlich wie Jodwasserstoffsäure, reducirend gewirkt hatte.

Jedenfalls aber muss der ursprüngliche Körper zum Azimidobenzol in naher Beziehung stehen, und wenn man seine Eigenschaften und Bildung in Berücksichtigung zieht, ist es zweifellos, dass er ein Hydroxyderivat desselben von der Constitution



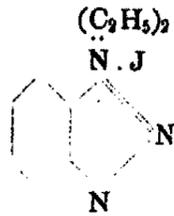
ist. Wir schlagen vor, diese Körperklasse mit dem Namen »Azimidole« zu bezeichnen.

Die Bildung des einfachsten Azimidols erfolgt nach dem Schema:

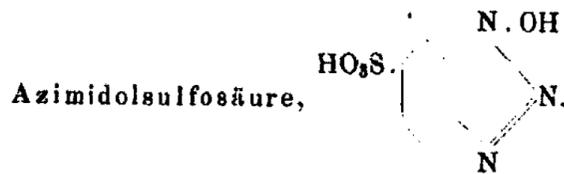


Da der Wasserstoff der Azimidogruppe schon leicht durch Metalle vertretbar ist, so wird es verständlich, dass beim Austausch desselben gegen Hydroxyl Körper von stark sauren Eigenschaften entstehen.

Dem sowohl aus Azimidol als aus dem Azimid entstehenden Ammoniumjodid muss die nachstehende Constitution zukommen:



Wir haben nachträglich noch eine Analyse des oben erwähnten Perjodide ausgeführt und constatirt, dass dasselbe keinen Sauerstoff enthält. Da es schon beim Liegen an der Luft Jod verliert, konnten allerdings keine für eine bestimmte Formel stimmenden Zahlen erhalten werden.



Diese Constitution muss nach obigem der zuerst von Grandmougin aus der *o*-Nitrophenylhydrazinsulfosäure dargestellten Substanz zukommen.

Erwärmt man die Nitrohydrazinsulfosäure mit überschüssiger Natronlauge, so erstarrt bei genügender Concentration die Flüssigkeit mit dem Erkalten zu einem Brei von farblosen Nadeln. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol werden dieselben rein erhalten.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Binatriumsalz von der Formel $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ vorlag.

Ber. Procente: C 25.99, H 1.80, N 15.16, S 11.55, Na 16.60.
Gef. » » 25.91, 25.90, » 2.28, 2.28, » 15.00, » 11.75, » 16.45.

Die Azimidolsulfosäure ist mithin zweibasisch.

Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheiden sich nadelförmige Krystalle eines schwieriger löslichen Körpers aus. Derselbe ist jedoch nicht die freie Sulfosäure, sondern ein saures Natriumsalz von der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{SO}_4\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$.

Analyse: Ber. Procente: Na 9.01.
Gef. » » 8.88.

Wir haben die freie Sulfosäure bis jetzt nicht dargestellt. Ihre Salze zeigen im Allgemeinen die geringe Reactionsfähigkeit und grosse Beständigkeit des einfachsten Azimidols.

Basel. Universitätslaboratorium.

624. L. Olgiati: Beiträge zur Kenntniss der Diphenylbenzole.

(Eingegangen am 12. Dezember.)

Von den drei nach der Theorie möglichen Diphenylbenzolen, $C_{18}H_{14}$, sind bisher zwei bekannt, das *p*-Diphenylbenzol und das Isodiphenylbenzol, indessen beide nur wenig untersucht.

Die Constitution des ersteren ergibt sich daraus, dass es durch Einwirkung von Natrium auf das Gemenge von *p*-Dibrombenzol und Brombenzol entsteht¹⁾ und dass es bei der Oxydation *p*-Diphenylcarbonsäure und Terephtalsäure liefert²⁾.

Das Isodiphenylbenzol wurde zuerst von G. Schultz³⁾ unter den Producten, welche beim Durchleiten von Benzol durch ein glühendes Rohr entstehen, aufgefunden und später noch von P. Adam⁴⁾ erhalten, in beiden Fällen neben der *p*-Verbindung. Die Bestimmung seiner Constitution ist nicht so einfach wie bei letzterer, da bei der Oxydation Benzoösäure entsteht, was keinen Schluss auf die Stellung der Phenylgruppen am mittleren Kerne gestattet. Bei Oxydation grösserer Mengen des Kohlenwasserstoffs erhielten G. Schultz und H. Schmidt⁵⁾ neben dem Hauptproducte, Benzoösäure, noch erhebliche Mengen *p*-Diphenylcarbonsäure und Terephtalsäure und ausserdem noch eine geringe Menge einer Säure vom Schmp. 160°, deren Baryumsalz analysirt wurde und sie als eine Diphenylcarbonsäure erscheinen liess. Eine Säure von denselben Eigenschaften wurde später bei anderer Gelegenheit von Barth und Schreder⁶⁾ beobachtet und als *m*-Diphenylcarbonsäure erkannt. Selbst bei Annahme der vollen Identität beider war man nicht berechtigt zu schliessen, dass der fragliche Kohlenwasserstoff das *m*-Diphenylbenzol sei, denn die Säure entstand bei der Oxydation nur in sehr geringer Menge und ausserdem ist die viel reichlichere Bildung von *p*-Diphenylcarbonsäure und Terephtalsäure nicht ohne Weiteres erklärlich.

Es war unter Anderem wünschenswerth, dass das Verhalten der Diphenylbenzole zu Halogen untersucht werde, umsomehr als sich dabei die Aussicht auf sichere Ermittlung der Constitution des Isodiphenylbenzols eröffnete.

Darstellung und Trennung des *p*- und Isodiphenylbenzols.

Benzol wurde durch ein rothglühendes eisernes Rohr geleitet und das Rohproduct zur Trennung vom Diphenyl fractionirt.

¹⁾ Riese, Ann. d. Chem. 164, 165.

²⁾ G. Schultz, Ann. d. Chem. 174, 230 ff.

³⁾ Ann. d. Chem. 174, 233.

⁴⁾ Ann. de chim. et de phys. Ser. VI, Tome 15, 241.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 203, 129; diese Berichte 11, 1755.

⁶⁾ Monatshefte 3, 799; Jahresber. 1883, 1133.

Die Fraction 320—420° besteht wesentlich aus *p*- und Isodiphenylbenzol. Bei der Reindarstellung des ersteren verfuhr ich genau nach Schmidt und Schultz, für die des letzteren, welche in Folge der grösseren Löslichkeit in allen Lösungsmitteln viel umständlicher ist, bewährte sich folgendes Verfahren:

Von den alkoholischen Mutterlaugen des *p*-Diphenylbenzols wurde das Lösungsmittel abdestillirt, der Rückstand nach dem Erstarren gepulvert, mit wenig abgekühltem Ligroin digerirt und von der die öligen Producte grossentheils enthaltenden Ligroinlösung durch scharfes Absaugen getrennt. Den nach dem Abdestilliren des Ligroins aus dem Auszuge hinterbleidenden Rückstand unterwirft man der fractionirten Destillation und fängt die Fraction 350—400° gesondert auf, aus welcher beim Stehen beträchtliche Mengen festen Kohlenwasserstoffs sich abscheiden. Die Behandlung mit Ligroin und eventuell die fractionirte Destillation werden nochmals wiederholt. Es gelingt so nahezu alles Isodiphenylbenzol dem ursprünglichen Destillate zu entziehen.

Alles mit Ligroin soweit gereinigte Product wird mit verdünntem warmen Alkohol ausgezogen, wobei etwas *p*-Diphenylbenzol zurückbleibt, und das beim Erkalten sich Ausscheidende einmal umkrystallisirt. Das so gewonnene Product löst man in kaltem Schwefelkohlenstoff, fügt die für eine Monobromverbindung berechnete Menge Brom hinzu, lässt 3 Tage stehen und erhitzt schliesslich noch einige Zeit am Rückflusskühler, bis die Reaction zu Ende ist. Hierbei geht, wie später gezeigt wird, der grösste Theil des Isodiphenylbenzols in ein öliges Monobromderivat über, das *p*-Diphenylbenzol bleibt unverändert. Das vom Schwefelkohlenstoff und Brom befreite und getrocknete Oel wird in etwa der doppelten Menge warmen Ligroins aufgelöst und die Lösung in einer Kältemischung mehrere Stunden stehen gelassen. Es tritt bald eine Krystallisation von *p*-Diphenylbenzol ein, welche rasch von der Lösung befreit wird. Dann verjagt man das Ligroin, löst in heissem Alkohol, fügt 3 procentiges Natriumamalgam hinzu und kocht ca. 2 Stunden am Rückflusskühler.

Durch Eingiessen der vollständig erkalteten Lösung in viel Wasser erhält man das Isodiphenylbenzol als rein weisse Fällung, die nach dem Umkrystallisiren constant bei 84—85° schmilzt. — Dass das nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene Isodiphenylbenzol wirklich rein sei, dafür habe ich folgende Anhaltspunkte: Ich oxydirte einmal etwa 20 g des wie oben gereinigten Bromisodiphenylbenzols im Oxydationsproducte vermochte ich *p*-Diphenylcarbonsäure und Terephtalsäure, d. h. die wohl charakterisirten Oxydationsproducte des *p*-Diphenylbenzols, absolut nicht nachzuweisen. Sämmtliche Analysen von der Bromdiphenylcarbonsäure und von Derivaten derselben lieferten sofort vollkommen befriedigende Zahlen.

Schmidt und Schultz haben, wie schon Eingangs erwähnt, bei der Oxydation grösserer Mengen des Isodiphenylbenzols unter Anderem beträchtliche Mengen jener zwei Säuren erhalten. Da sie ihren Kohlenwasserstoff einfach durch Umkrystallisiren des Gemisches aus Alkohol reinigten, steht es ausser Zweifel, dass dieses Resultat auf beigemengtes *p*-Diphenylbenzol zurückzuführen ist. Nach meinen Erfahrungen ist diese Methode zur Gewinnung der Hauptmasse des im Gemische enthaltenen Isodiphenylbenzols in reinem Zustande nicht anwendbar.

I. Derivate des m-Diphenylbenzols.

Brom-*m*-diphenylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot C_6H_5$.

Darstellung durch Einwirkung von Brom auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff nach dem im vorigen Kapitel angegebenen Verfahren. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels und nach Entfernung des Broms mittels Natronlauge löste ich das dickflüssige Reactionsproduct in so viel verdünntem Alkohol, dass sich beim Erkalten noch nichts ausschied. Beim langsamen Verdunsten bei niedriger Aussentemperatur setzten sich kleine weisse Nadeln neben öligen Tropfen ab. Erstere wurden zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}Br$.

Procente: Br 25.88, C 69.90, H 4.22.

Gef. » » 26.13, » 70.36, » 3.96.

Silberglänzende, sehr weiche Nadeln, mitunter kugelig gruppirt. Schmp. 31° . Sehr leicht löslich in Ligroin und Benzol, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol, dem einzigen Lösungsmittel, aus dem ich den Körper krystallisirt erhalten konnte. — Ausbeute sehr befriedigend. — Einziges Product der Bromirung; nach isomeren oder höher bromirten Derivaten habe ich vergeblich gesucht. Die Trennung von dem unveränderten Kohlenwasserstoff bereitete Schwierigkeiten, weil die Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen und im Siedepunkt ganz unerheblich sind und das Bromderivat überdies in Folge des niedrigen Schmelzpunktes nur sehr schwer zum Krystallisiren gebracht werden kann. Für den folgenden Oxydationsversuch kann auch das kohlenwasserstoffhaltige Product verwendet werden, da das Oxydationsproduct des Isodiphenylbenzols, Benzoesäure, keinerlei Complicationen veranlasst.

Brom-*m*-diphenylcarbonsäure, $C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot COOH$.

Bromisodiphenylbenzol wird in so viel warmem Eisessig gelöst, dass sich beim Abkühlen auf 0° noch nichts ausscheidet. Dann wird eine ebenfalls abgekühlte Eisessiglösung von $1\frac{1}{2}$ mal der für Bildung einer Bromdiphenylcarbonsäure berechneten Menge Chromsäure hinzu-

gefügt und alles gut durchgemischt. Man lässt einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt schliesslich noch einige Zeit auf dem Wasserbade. Wenn die Lösung rein grün geworden ist, giesst man eine Probe in Wasser und versucht, ob die hierdurch entstandene ausgewaschene Fällung sich in Ammoniak leicht und vollständig auflöst. Ist dies nicht der Fall, so setzt man noch etwas Chromsäurelösung hinzu und erwärmt weiter. Die Vorsichtsmaassregeln haben den Zweck, weitergehende Oxydation, welche äusserst leicht eintritt, zu verhindern. Ist ein Theil des Bromderivates unangegriffen geblieben, so bereitet die Reinigung der Säure viel grössere Schwierigkeiten.

Die erkaltete Reaktionsmasse wird hierauf in viel Wasser gegossen, der Niederschlag gut ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt, wobei eine feinkrystallinische Fällung eintritt.

Durch Digeriren mit viel Wasser geht das Salz unter Hinterlassung brauner Schmierer in Lösung, diese wird filtrirt, angesäuert und der weisse Niederschlag nach dem Trocknen einmal aus Benzol und dann bis zum constanten Schmelzpunkt aus Alkohol krystallisirt. — Die ganze ursprüngliche Säurefällung ist einheitlich.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9BrO_2$.

Procente: C 56.32, H 3.26, Br 28.87.

Gef. » » 56.34, » 3.09, » 28.78.

Kleine, durchwegs gleichgeformte Blättchen von rhomboëdischem Umriss. Schmp. 242° . Sublimirbar. Aeusserst wenig löslich in kaltem und warmem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leichter in Aether und Benzol.

Das essigsäure Filtrat von der Fällung, die aus Bromdiphenylcarbonsäure bestand, wurde theilweise neutralisirt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Der Auszug enthielt ein Gemisch von letzterer mit einer in Wasser ziemlich leicht löslichen Säure vom Schmp. 121° . Alle Eigenschaften wiesen auf Benzoësäure hin, ebenso die

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot COOH$.

Procente: C 68.84, H 4.93.

Gef. » » 68.42, » 4.64.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot COOAg$.

Procente: Ag 47.14.

Gef. » » 47.21.

Das Auftreten einer geringen Menge Benzoësäure war erklärlich, da das angewandte Bromderivat etwas Isodiphenylbenzol enthielt.

Zur weiteren Charakterisirung der bei 242° schmelzenden Bromdiphenylcarbonsäure wurden folgende Salze und Ester dargestellt.

Baryumsalz, $(C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot COO)_2Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$.

Nadlige Fällung. In Wasser ziemlich schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 16.53, Ba 16.38.
Gef. » » 16.63, » 16.44.

Calciumsalz, $(C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot COO)_2Ca + 4H_2O$.

Amorphe Fällung. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich, daraus in langen, sehr feinen Nadeln nach längerem Stehen krystallisirend.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 10.85, Ca 6.02.
Gef. » » 11.31, » 5.75.

Silbersalz, $C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot COO Ag$.

Amorphe Fällung, die beim Stehen krystallinisch wird. Wenig lichtempfindlich. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und aus dieser Lösung beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirbar.

Analyse: Ber. Procente: Ag 28.12.
Gef. » » 28.41.

Bleisalz: Weisse amorphe Fällung, etwas löslich in heissem Benzol und daraus krystallisirbar.

Kupfersalz: Blaugrüner, amorpher Niederschlag, in heissem Wasser nur sehr wenig löslich.

Sehr bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der das Silbersalz mit Alkyljodiden unter Bildung von Estern reagirt.

Methylester, $C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot COO \cdot CH_3$.

Trockenes Silbersalz wurde mit überschüssigem kaltem Methyljodid übergossen. Es trat sofort vollständige Lösung ein. Nach Verlauf einiger Secunden schied sich dann plötzlich unter starker Erwärmung Jodsilber als gelbes Pulver aus, von dem der Ester durch Ausziehen mit Aether getrennt wurde.

Dicke kurze Prismen, aus Alkohol, die sich federartig an einander legen. Schmelzpunkt 67° . Leicht löslich in Benzol und Aether, ziemlich leicht in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: H 3.79, C 57.73.
Gef. » » 3.76, » 57.66.

Aethylester, $C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot COO \cdot C_2H_5$.

Ebenso aus Aethyljodid und Silbersalz. Syrup. Erstarrt in einer Kältemischung zu nadligen Krystallen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Analyse: Ber. Procente: H 4.27, C 59.02.
Gef. » » 4.44, » 58.93.

Reduction der Bromdiphenylcarbonsäure.

Die Entbromung der beschriebenen Säure liess sich mittels Zinkstaub und Natronlauge leicht und glatt bewerkstelligen.

Die Säure wurde in 25procentiger Natronlauge gelöst, mit Zinkstaub versetzt und ca. 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Beim Ansäuern der verdünnten und filtrirten Lösung entstand eine weisse Fällung, die sich vollkommen einheitlich verhielt, in Alkohol viel leichter löslich war und daraus in ziemlich grossen, glänzenden Blättchen krystallisirte und bei 160° schmolz. Diese und andere Eigenschaften bewiesen, dass *m*-Diphenylcarbonsäure vorlag, ebenso die Elementaranalyse des Silbersalzes.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COOAg$.

Procente: C 51.15, H 2.96, Ag 35.39.

Gef. » » 50.92, » 2.88, » 35.27.

Da nun das Bromisodiphenylbenzol als einziges Oxydationsproduct mittels Chromsäure eine Bromdiphenylcarbonsäure liefert, welche sich durch Reduction glatt in die *m*-Diphenylcarbonsäure überführen lässt, so ist es unzweifelhaft, dass das sogenannte Isodiphenylbenzol in die Metareihe gehört.

Weitere Oxydation und Nitrirung der Brom-*m*-diphenylcarbonsäure.

Die Gewinnung des weiteren, einkernigen, gebromten Oxydationsproductes war für die Ermittlung der Constitution wünschenswerth. Zahlreiche diesbezügliche Versuche ergaben, dass alle Oxydationsmittel, welche die Säure überhaupt angreifen, dieselbe vollständig verbrennen¹⁾.

Wäre ein Wasserstoffatom des nicht carboxylirten Kernes durch Brom ersetzt, so hätte man bei weiterer Oxydation eine Brombenzoesäure zu erwarten. Die drei Brombenzoesäuren sind aber unter Anderem durch Oxydation von Bromderivaten des Diphenyls²⁾ resp. Toluols³⁾ mittels Chromsäure erhalten worden, werden also durch letztere nicht ohne weiteres zerstört. Es ist daher der Schluss berechtigt, dass das Bromatom in der Brom-*m*-diphenylcarbonsäure am carboxylirten, im Brom-*m*-diphenylbenzol also am mittleren Kerne sitzt.

Bemerkenswerth ist ferner die grosse Beständigkeit der Brom-*m*-diphenylcarbonsäure gegen Salpetersäure. Trotz grossem Ueberschusse und andauernder Einwirkung selbst der stärksten Nitrirungs-

¹⁾ Näheres siehe Dissertation, Zürich 1893, pag. 26.

²⁾ Schultz, Ann. d. Chem. 174, 209; Schultz, Schmid, Strasser, Ann. d. Chem. 207, 353.

³⁾ Wroblewsky, Ann. d. Chem. 168, 156.

mittel konnte nur eine mehr oder weniger starke Verschmierung beobachtet werden; die Hauptmasse blieb bei allen Versuchen unverändert.

Tetrabrom-*m*-diphenylbenzol, $C_6H_3Br_2 \cdot C_6H_3Br \cdot C_6H_4Br$.

Einziges Endproduct der Einwirkung flüssigen Broms auf *m*-Diphenylbenzol. — Wird der Kohlenwasserstoff in Wasser suspendirt, einige Tropfen Brom hinzugefügt und geschüttelt, so schmilzt die Masse sofort zu öligen Tropfen zusammen. Man setzt Brom im Ueberschuss zu und lässt einen Tag stehen. Dann löst man das Brom durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge, wobei eine krystallinische Masse gefällt wird, welche man gut auswäscht und trocknet. Sie wird hierauf etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler mit überschüssigem Brom gekocht. Nach abermaliger Entfernung des Broms löst man in heissem Eisessig, aus welcher Lösung beim Erkalten fast alles Bromderivat sich in Blättchen abscheidet, während die Verunreinigungen zurückbleiben; dann krystallisirt man aus Benzol um.

Aus Eisessig feine Blättchen, aus Benzol und Ligroïn radiär, seltener büschelförmig gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 181° . Leicht löslich in Ligroïn und besonders in Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{10}Br_4$.

Procente: C 39.57, H 1.84, Br 58.59.

Gef. » » 39.96, » 1.86, » 58.71.

Oxydation des Tetrabrom-*m*-diphenylbenzols.

Das Bromderivat wurde in heissem Eisessig gelöst und in kleinen Portionen Chromsäure eingetragen, für Oxydation eines Benzolkernes berechnet. Nach jedem neuen Zusatz wurde gekocht, bis eine rein grüne Lösung entstanden war. Die Oxydation geht nur langsam vor sich. Ausbeute nicht befriedigend.

Die beim Verdünnen mit Wasser entstehende Fällung und die aus den Aetherauszügen des Filtrats erhaltene Substanz verhielten sich gleich, doch keineswegs einheitlich. Hingegen war das durch Reduction des Gemisches mit Zinkstaub und 25procentiger Natronlauge gewonnene Product durchaus einheitlich und erwies sich nach Eigenschaften und Analyse als Benzoësäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot COOAg$.

Procente: Ag 47.14.

Gef. » » 46.99.

Es bestand demnach das Oxydationsproduct aus Bromsubstitutionsproducten der Benzoësäure. Es liess sich ohne grosse Schwierigkeiten in zwei Säuren scheiden. Ich versetzte die ammoniakalische Lösung mit Chlorbaryum, filtrirte und wusch den hierbei entstehenden Niederschlag; derselbe wurde hierauf mit viel kaltem Wasser mehrere

Stunden stehen gelassen, wobei ein beträchtlicher Theil in Lösung ging. Der ungelöste Theil wurde immer dunkler und hielt sämtliche Schmierer zurück. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wurden die Baryumsalzlösungen angesäuert und ich erhielt eine rein weisse Fällung, die ein einheitliches Verhalten zeigte. Die Säure krystallisirte aus Alkohol in kleinen Blättchen, mitunter auch Nadeln, war kaum löslich in kaltem Wasser, etwas in heissem, und sublimirte in seideglänzenden, moosartig verzweigten Nadeln. Schmp. 230—231°. Das Baryumsalz ist schwer löslich in Wasser. Diese Eigenschaften wiesen mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die von Hübner und Burghard¹⁾ beschriebene *mp*-Dibrombenzoësäure hin, was durch Analysen sich bestätigen liess.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Br_2 \cdot COOH$.

Procente: H 1.43, C 30.01.

Gef. » » 1.33, » 29.74.

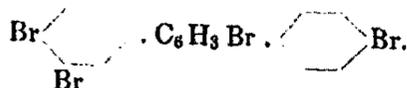
Die von der ersten Fällung mit Chlorbaryum abfiltrirte Lösung wurde angesäuert; der Niederschlag, der sich als ein Gemisch erwies, wurde in Ammoniak gelöst und mit Chlorbaryum gefällt, und dies mehrmals wiederholt, bis aus einer ziemlich concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes auf Zusatz von Chlorbaryum nichts mehr ausfiel. Die jetzt beim Ansäuern entstehende rein weisse Fällung wurde aus Alkohol umkrystallisirt, die erste Krystallisation zeigte sich einheitlich. Die Säure schmolz bei 251°, war nur sehr wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Aether und Alkohol, woraus sie in Blättchen odern Nadeln krystallisirte, und durch starke Sublimationsfähigkeit ausgezeichnet. Nach diesen Eigenschaften lag *p*-Brombenzoësäure²⁾ vor, was auch durch das Verhalten der Salze bekräftigt wurde.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Br \cdot COOAg$.

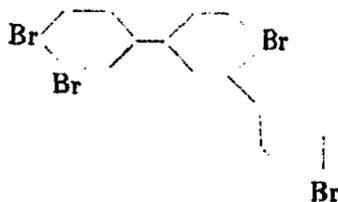
Procente: Ag 35.05.

Gef. » » 35.28.

Aus diesen Resultaten ergibt sich die Constitution des Tetra-brom-*m*-diphenylbenzols. Sie würde dem Schema entsprechen:



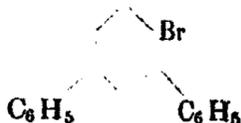
Am wahrscheinlichsten wäre wohl folgende Constitution:



¹⁾ Diese Berichte 8, 560.

²⁾ loc. cit.

Für das Monobrom-*m*-diphenylbenzol vom Schmp. 31° hatte sich aus seinem Verhalten bei der Oxydation ergeben, dass das Brom am mittleren Kerne sitzen müsse. Durch einen besonderen Versuch konnte festgestellt werden, dass der genannte Körper durch Einwirkung von überschüssigem Brom dasselbe Tetrabromderivat liefert. Es ist demnach in beiden Körpern dasselbe Wasserstoffatom des mittleren Kerns durch Brom ersetzt, so dass sich für das Brom-*m*-diphenylbenzol folgende Constitution als sehr wahrscheinlich ergibt:



II. Derivate des *p*-Diphenylbenzols.

p-Brom-*p*-diphenylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \langle \text{Br} \rangle$.

Der Kohlenwasserstoff wird zum Unterschied von der Metaverbindung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung nur spurweise angegriffen.

Setzt man *p*-Diphenylbenzol in einer zugedeckten Schale der Einwirkung von Bromdampf aus, so findet reichliche Absorption statt und es resultirt eine grünlich-graue, compacte Masse. Letztere wird zur Beförderung der Absorption von Zeit zu Zeit herausgenommen, zur Austreibung des Bromwasserstoffs auf 150° erhitzt und fein pulverisirt.

Es bildet sich hierbei als End- und zugleich stets als Hauptproduct ein Dibrom-, daneben, ca. 15—20 pCt., ein Monobromderivat. Die Trennung vom unveränderten Kohlenwasserstoff geschah durch wiederholtes Auskochen mit verdünntem Alkohol, worin die gebromten Producte nahezu unlöslich sind. Das Monobromderivat konnte nur durch Sublimation in reinem Zustande gewonnen werden.

Das Reactionsproduct wird zwischen Uhrgläsern auf dem Sandbade unter sehr langsamer Steigerung der Temperatur erhitzt. Zuerst sublimiren grosse, glänzende, sehr dünne Blättchen von unregelmässigem Umriss. Diese werden von Zeit zu Zeit sorgfältig entfernt. Die Temperatur muss auf einer solchen Höhe erhalten werden, dass noch keine matten federartigen Krystalle — Dibrom-*p*-diphenylbenzol — im Sublimate auftreten. Die so erhaltene Fraction wurde durch nochmalige Sublimation bei möglichst niedriger Temperatur und dann durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}$.

Procente: C 69.90, H 4.22, Br 25.88.

Gef. » » 69.35, » 4.38, » 26.29.

Aus Eisessig, Benzol und Alkohol glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 228°. Sehr schwer löslich in Aether, Ligroin und Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig, leicht in heissem Benzol.

Durch weitere Behandlung mit Bromdampf entsteht *pp*-Dibrom-*p*-diphenylbenzol, das eben beschriebene Derivat ist also Zwischenproduct.

p-Brom-*p*-diphenylcarbonsäure.

Zur Lösung von *p*-Brom-*p*-diphenylbenzol in heissem Eisessig liess ich allmählich eine Eisessiglösung der berechneten Chromsäuremenge zufließen. Die Fällung beim Verdünnen mit Wasser und der Rückstand aus dem Aetherauszuge des Filtrats waren identisch. Die Säure wurde dem Reactionsproducte durch verdünnte Natronlauge entzogen, das Baryumsalz gefällt und nach dem Abfiltriren mit Salzsäure zersetzt. Die alkoholische Lösung der Säure liess sich durch Kochen mit etwas Thierkohle leicht entfärben. Beim Erkalten setzten sich kleine Nadeln ab, welche umkrystallisirt wurden.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9BrO_2$.

Procenta: Br 28.87.

Gef. » » 28.64.

Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, etwas in heissem Wasser.

In Ammoniak löst sich die Säure in der Hitze reichlich auf. Beim Erkalten scheidet sich dann das sehr charakteristische, in Wasser schwer lösliche Ammoniumsalz in sehr dünnen Täfelchen vom Umrisse eines Rhombus mit mehr oder weniger tief eingebuchteten Seiten aus. Baryum- und Silbersalz sind schwer löslich.

Die Säure liess sich durch Zinkstaub und Natronlauge zu der erwarteten *p*-Diphenylcarbonsäure reduciren.

pp-Dibrom-*p*-diphenylbenzol,



Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von flüssigem Brom oder von Bromdampf auf den Kohlenwasserstoff, in letzterem Falle neben *p*-Brom-*p*-diphenylbenzol. Zur Darstellung eignet sich das letztere Verfahren.

Der unveränderte Kohlenwasserstoff wird durch Auskochen mit Alkohol entfernt. Zur Reinigung von schmierigen Substanzen wird der Rückstand, eventuell nachdem man *p*-Brom-*p*-diphenylbenzol durch Sublimation grossentheils daraus entfernt hat, mit der etwa doppelten Menge Benzol erwärmt, dann von der tiefbraunen Lösung befreit und gewaschen. Hierauf kocht man ihn mit der etwa zehnfachen Menge Benzol ca. 3 Tage ununterbrochen am Rückflusskühler. Es wird so das Monobromderivat vollständig ausgezogen. Unmittel-

bar vor dem Abfiltriren verdünnt man mit viel heissem Benzol, um zu verhindern, dass sich während des Filtrirens etwas abscheide, und wäscht rasch mit heissem Benzol nach. Was sich nämlich aus einer heissen Lösung des Gemisches von viel Dibrom- und wenig Monobrom-*p*-diphenylbenzol beim Erkalten ausscheidet, ist trotz der viel grösseren Löslichkeit des letzteren stets wieder ein Gemisch beider. Ich vermochte selbst durch zehnmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol die Dibromverbindung nicht rein zu bekommen.

Die bei obiger Behandlung ungelöst gebliebene Substanz soll bei 304° scharf schmelzen. Ist dies nicht der Fall, so wiederholt man das Auskochen mit Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}Br_2$.

Procente: C 55.67, H 3.10, Br 40.22.

Gef. » » 55.83, » 3.48, » 40.00.

Weisses, schweres Krystallpulver, aus Benzol; reifähliche Krystalle, aus Petroleum (Fraction 170—250°). Dieselben Formen entstehen beim Sublimiren. Schmp. 304°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroin; schwer löslich in Benzol, etwas leichter in Toluol.

Oxydation des Dibrom-*p*-diphenylbenzols.

10 g werden in ca. 200 ccm Eisessig suspendirt, gekocht und allmählich unter zeitweisem Aufkochen die für die Oxydation eines Kernes berechnete Menge Chromsäure eingetragen. Das Oxydationsproduct, das in guter Ausbeute entsteht und durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten werden kann, erwies sich nach Analyse, Schmelzpunkt und andern Eigenschaften als *p*-Brombenzoësäure¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Br.COOH$.

Procente: C 41.80, H 2.49, Br 39.79.

Gef. » » 41.86, » 2.39, » 39.46.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Br.CO_2Ag$.

Procente: Ag 35.05.

Gef. » » 35.11.

Ueberdies konnte die Säure durch Zinkstaub und Natronlauge glatt in Benzoësäure übergeführt werden.

Ein quantitativer Oxydationsversuch ergab folgendes Resultat: Angewandte Substanz 1 g, unverändert geblieben 0.19 g, also oxydirt worden 0.81 g. Gebildete Brombenzoësäure 0.6 g.

Es folgt aus diesen Zahlen, dass das Bromderivat unter Zerstörung des mittleren Kernes und Bildung zweier Moleküle *p*-Brombenzoësäure oxydirt wird. Denn im Falle der Bildung nur eines Moleküls der letzteren hätten aus 0.81 g nicht mehr als höchstens 0.42 g Säure entstehen können.

¹⁾ Hübner, Ohli und Philipp, Ann. d. Chem. 143, 247.

Im Anschluss an diese Versuche habe ich noch einige neue Derivate der *p*-Brombenzoesäure dargestellt:

Bleisalz $(C_6H_4Br \cdot COO)_2Pb + H_2O$.

Krystallinischer Niederschlag, löslich in Alkohol, sehr schwer in heissem Wasser und daraus in glänzenden Blättchen erhältlich. Analyse der ursprünglichen Fällung:

Analyse: Ber. Procente: H_2O 2.90, Pb 33.11.
Gef. » » 2.84, » 33.43.

Cadmiumsals: krystallinische Fällung, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Kupfersalz: krystallinischer blaugrüner Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser; aus heisser Lösung blaugrüne Blättchen.

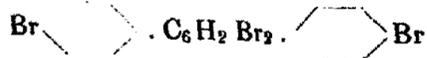
Methylester, $C_6H_4Br \cdot COO \cdot CH_3$.

Aus trockenem Silbersalz durch Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid am Rückflusskühler. Nach dem Verdunsten des Auswaschäthers und Jodmethyls erhielt ich den Ester als schwach gelbliches Oel, das bald erstarrte und aus verdünntem Alkohol krystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Proc.: C 44.66, H 3.27.
Gef. » » 44.97, » 3.25.

Blättchen von anisartigem Geruch, leicht flüchtig, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 74° .

Tetrabrom-*p*-diphenylbenzol,



Dasselbe bildet sich beim Behandeln von *p*-Diphenylbenzol, *p*-Brom-*p*-diphenylbenzol und *pp*-Dibrom-*p*-Diphenylbenzol mit überschüssigem Brom. Es wurde genau wie Tetrabrom-*m*-diphenylbenzol dargestellt und aus Benzol krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{10}Br_4$.

Procente: C 39.57, H 1.34, Br 58.59.
Gef. » » 38.87, » 1.68, » 58.39.

Centimeterlange, sehr dünne Nadeln. Schmp. 245° . Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, ziemlich leicht in heissem Benzol.

Oxydation des Tetrabrom-*p*-diphenylbenzols.

Verfahren genau wie bei Tetrabrom-*m*-diphenylbenzol. Das Oxydationsproduct, das in schlechter Ausbeute entsteht, erwies sich als *p*-Brombenzoesäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Br \cdot COOH$.

Procente: C 41.80, H 2.49.
Gef. » » 42.07, » 2.51.

Auch hier gelang die Reduction zu Benzoësäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot COOAg$.

Procente: Ag 47.14.

Gef. » » 46.75.

Quantitativer Oxydationsversuch: Angewandte Substanz 0.97 g, unverändert geblieben 0.47 g, also oxydirt worden 0.50 g. Gebildete *p*-Brombenzoësäure 0.225 g.

Würde das Tetrabrom-*p*-diphenylbenzol unter Bildung nur eines Moleküls *p*-Brombenzoësäure oxydirt, so hätten aus 0.5 g bei quantitativer Reaction nur 0.184 g Säure entstehen können. Die nicht gute Ausbeute ist begreiflich angesichts der Thatsache, dass das Bromderivat sich nur sehr wenig in Eisessig löst und von der Chromsäure nur sehr schwer angegriffen wird, sodass schon vorhandenes Oxydationsproduct jedenfalls stark der Gefahr ausgesetzt ist, durch überschüssige Chromsäure verbrannt zu werden. Es geht demnach aus dem Versuche hervor, dass das Tetrabrom-*p*-diphenylbenzol durch Oxydation 2 Moleküle *p*-Brombenzoësäure liefert. Die zwei zuletzt eintretenden Bromatome gehen an den mittleren Kern.

Zürich, Universitätslaboratorium, Abtheilung des Hrn. Prof. Abeljanz.

625. Max Bodenstein: Kalischmelze der Stearol- und Behenolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Liebermann.)

Nachdem durch die Arbeiten von Liebermann und Sachse¹⁾ und von Holt und Baruch²⁾ die dreifache Bindung im Molekül der Stearolsäure und durch Baruch³⁾ der Ort derselben in der Mitte des Moleküls unzweifelhaft nachgewiesen sind, war es von Interesse, neuen Einblick in eine Beobachtung von Marasse⁴⁾ zu gewinnen, welcher aus Stearolsäure durch die Kalischmelze bei mässiger Reaction unter Abspaltung eines Moleküls Essigsäure Hypogäasäure $C_{15}H_{30}O_2$ und bei stärkerer Einwirkung des schmelzenden Kalis durch nochmalige Essigsäureabspaltung Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ erhalten hatte. Lässt sich auch der Schluss, den Marasse aus dieser Thatsache zog und ziehen durfte, dass im Molekül der Stearolsäure zwei Doppelbindungen vorhanden seien, schon deshalb nicht mehr aufrecht erhalten, weil heute die Unbrauchbarkeit der Kalischmelze zur Con-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2589 und 4116.

²⁾ Diese Berichte 26, 838.

³⁾ Diese Berichte 26, 1867; 27, 172.

⁴⁾ Diese Berichte 2, 359.

stitutionsbestimmung in vielen Fällen nachgewiesen ist, so schien eine Wiederholung der Marasse'schen Versuche doch von mehreren Gesichtspunkten aus wünschenswerth: einmal nach der Seite des Thatsächlichen hin, da Marasse das erhaltene Glied der Oelsäurereihe nicht unzweifelhaft mit der Hypogäasäure hatte identificiren können, dann aber auch in theoretischer Hinsicht, da man hier einen Einblick erhoffen dürfte in das Verhalten der dreifachen Bindung bei der Kalischmelze, in ihre Zerlegung in zwei Doppelbindungen, und die Wanderung der letzteren, oder einer von ihnen innerhalb des Moleküls, ohne welche eine Entstehung der Hypogäasäure aus Stearolsäure nicht wohl denkbar wäre.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Liebermann unternahm ich daher von diesen Gesichtspunkten aus die in Nachstehendem beschriebene Arbeit, indem ich dieselbe gleichzeitig auf die Behenolsäure ausdehnte, für welche Vorhandensein und Stellung der dreifachen Bindung von denselben Autoren in gleicher Weise nachgewiesen war, wie für die Stearolsäure.

Dass durch kräftige Kalischmelze der Stearolsäure Myristinsäure entsteht, hatte bereits Marasse überzeugend dargethan und es gelang auch mir leicht, diese Säure durch Erhitzen der Stearolsäure mit Kali auf etwa 250—300° zu erhalten. Die so gebildete Säure krystallisirte gut aus Alkohol, schmolz bei 54°, addirte kein Brom und ergab bei der

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{28}O_2$.

Procente: C 73.69, H 12.28.

Gef. » » 73.52, » 12.33.

Grössere Schwierigkeiten machte es, die Reaction in ihrem ersten Stadium anzuhalten und so zur Hypogäasäure zu gelangen, da immer ein Theil der Stearolsäure noch unverändert bleibt, während ein anderer schon in Myristinsäure übergegangen ist. Am zweckmässigsten erwies sich folgendes Verfahren: Ich liess die Temperatur allmählig auf 210—240° steigen, erhielt dieselbe etwa eine halbe Stunde lang auf der Höhe, bei welcher die ersten Wasserstoffblasen sich entwickelten, und nahm dann die tüchtig durchgeknetete schwammige Seifenmasse aus dem klar geschmolzenen Kaliüberschuss heraus. Dies Kalisalz wurde zur Entfernung unveränderter Stearolsäure und mitgebildeter Myristinsäure ins Bleisalz übergeführt, das letztere gründlich mit trockenem Aether extrahirt, und aus dem ätherlöslichen Theil desselben mit heisser verdünnter Salzsäure die Säure abgeschieden. Sie bildete so zuerst ein Oel, das, durch Vacuumdestillation von braunen Oxydationsproducten getrennt, bald Krystalle von Hypogäasäure abschied. Vom Oel gänzlich befreit zeigten die letzteren den Schmelzpunkt 33—34°, addirten glatt Brom in der Kälte unter Bildung eines halbfesten Dibromids und ergaben bei der

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{30}O_2$.

Procente: C 75.59, H 11.81.

Gef. » » 75.29, 75.77, » 12.09, 11.55.

Das Baryumsalz der Säure, aus absolutem Alkohol krystallisirbar, lieferte:

Analyse: Ber. für $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$.

Procente: Ba 22.31.

Gef. » » 22.36.

Unter einem Druck von 10 mm siedete die Hypogäasäure bei 230° (i. D.) unter 15 mm bei 236° (i. D.).

Die bei der Kalischmelze entstandene Essigsäure liess sich leicht aus der sauren Flüssigkeit, mittels dorer die Hypogäasäure aus ihrem Kalisalz in Freiheit gesetzt war, abscheiden und in Form ihres Aethyl-esters identificiren.

Um nun die bei dieser Reaction auftretende eigenartige Verschiebung der mehrfachen Bindungen näher verfolgen zu können, nahm ich mit der Hypogäasäure die gleichen Versuche vor, welche Holt und Baruch in so befriedigender Weise zur Constitutionsbestimmung der Stearol- und Behenolsäure hatten gelangen lassen. Die hierzu nöthige Hypogäasäure hoffte ich zunächst aus dem Erdnussöl zu gewinnen, in welchem sie zuerst von Gössmann und Scheven¹⁾ und von Schröder²⁾ aufgefunden wurde. Allein in Uebereinstimmung mit neueren Versuchen von Schön³⁾ konnte ich als einziges Glied der Oelsäurereihe in jenem Oele nur die Oelsäure selbst auffinden, welche durch Extraction der Bleisalze mit Aether gewonnen, bei 12° (statt 14°) schmolz, bei 227° (i. D.) unter 10 mm siedete⁴⁾ bei der

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}O_2$.

Procente: C 76.60, H 12.06.

Gef. » » 76.33, » 11.93.

ergab, ins Baryumsalz verwandelt einen Baryumgehalt von 19.85; 19.41 pCt Ba statt 19.60 pCt Ba zeigte und endlich leicht in Stearolsäure, Schmelzpunkt 48° , übergeführt werden konnte.

Ich musste also zur Ausführung der erwähnten Versuche die Hypogäasäure wieder aus Stearolsäure darstellen, ein Verfahren, welches bei der Schwierigkeit, die richtige Temperatur und Dauer der Schmelze zu treffen, immer nur mässige Ausbeuten liefert. Die so gewonnene Hypogäasäure wurde nun zur Darstellung der Säure $C_{16}H_{28}O_2$, der schon von Schröder (l. c.) beschriebenen Palmitolsäure, in wässriger Suspension bromirt. Das entstehende halb feste Dibromid wurde mit einem reichlichen Ueberschuss 20procentigen alkoholischen Kalis zwei bis drei Tage im Autoclaven auf $170-180^\circ$

¹⁾ Ann. d. Chem. 94, 230.

²⁾ Ann. d. Chem. 143, 22.

³⁾ Ann. d. Chem. 244, 253.

⁴⁾ cf. Krafft und Nördlinger, diese Berichte 22, 816.

erhitzt, da sich herausgestellt hatte, dass selbst sehr langes Kochen der Lösung im offenen Gefäß den Bromwasserstoff nur theilweise abspaltet. Aus Alkohol krystallisirt zeigte diese Palmitolsäure den Schmelzpunkt 47° (Schröder l. c. 42°), sie siedete unter 15 mm Druck bei 240° (i. D.) und gab bei der

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{32}O_2$.

Procente: C 76.19, H 11.11.

Gef. » » 76.25, » 11.33.

Das Vorhandensein der dreifachen Bindung wurde durch Addition von Jod in Schwefelkohlenstofflösung, unter Mitwirkung von Eisenjodür und Sonnenlicht nachgewiesen; eine nach Liebermann und Sachse ¹⁾ für dreifache Kohlenstoffbindung charakteristische Reaction. Die jodirte Säure schmolz, aus Alkohol krystallisirt, bei 51° und ergab einen Gehalt von 48.53 pCt Jod statt 50.20 pCt Jod, war also eine, freilich noch nicht ganz reine Säure $C_{16}H_{28}J_2O_2$.

Zur Constitutionsbestimmung wurde die Palmitolsäure ganz analog behandelt, wie Stearol- und Behenolsäure in Baruch's Arbeiten. Durch Eintragen in concentrirte Schwefelsäure wurde Ketopalmitinsäure erhalten, vom Schmelzpunkt 74° und denen der Ketostearin- und Ketobehensäure vollkommen analogen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{30}O_2$.

Procente: C 71.11, H 11.11.

Gef. » » 71.04, » 11.10.

Dieselbe wurde durch zweistündiges Kochen mit 3 Molekülen Aetznatron und 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung oximirt, das entstandene Oxim, ein hellgelbes Oel, durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure umgelagert, und das gebildete Umlagerungsproduct — welches, aus Eisessig krystallisirt, einen Schmelzpunkt von $57.5-58^{\circ}$ zeigte — mehrere Stunden mit rauchender Salzsäure im Rohr auf $180-200^{\circ}$ erhitzt.

Die Trennung der dabei entstandenen Spaltungsproducte wurde ebenfalls ganz in derselben Weise ausgeführt, wie bei der Stearolsäure. Das aus saurer Lösung im Dampfstrom übergehende Oel erwies sich als Pelargonsäure, und zwar durch den Schmelzpunkt 11.5° (statt 12.5°), den Siedepunkt 154° und durch die

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}O_2$.

Procente: C 68.36, H 11.39.

Gef. » » 68.43, » 11.50.

Aus der nunmehr mit Natronlauge versetzten Lösung destillirte im Dampfstrom ein stark alkalisch reagirendes und höchst charakteristisch riechendes Oel, welches aus Oktylamin bestand; dasselbe

¹⁾ Diese Berichte 24, 2589 und 4116.

siedete bei etwa 185°, gab in Salzsäure gelöst mit Platinchlorid ein schön gelbes Doppelsalz, und dieses lieferte bei der

Analyse: Ber. für $(C_8H_{17} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 29.14, C 28.76, H 6.00, N 4.19.

Gef. » 28.85, » 30.70, ¹⁾ » 6.33, » 4.23.

Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit krystallisirte nach dem Ansäuern mit Salzsäure beim Erkalten eine zweibasische Säure, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 140° zeigte und sich hierdurch wie durch die

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_4$.

Procente: C 55.17, H 8.16.

Gef. » » 55.05, » 8.03.

als Korksäure erwies.

Die Mutterlauge hiervon wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Aceton extrahirt. Aus demselben krystallisirt das salzsaure Salz der Aminoheptylsäure, Schmelzpunkt 96—99°, das in wässriger Lösung mit Platinchlorid ein gelbes, nur mässig schwer lösliches Doppelsalz liefert. Das letztere zeigte — von Spuren beigemengter Korksäure mit Aether befreit — einen Plattingehalt von 27.43 und 27.59 statt 27.81 pCt. Pt.

Die Ausbeuten bei der Spaltung waren fast quantitativ zu nennen, so dass die angenommenen Reactionen als glatt und ausschliesslich verlaufende betrachtet werden können. Aus den vier Spaltungsproducten lässt sich nun die Constitution der Hypogäasäure und der aus derselben dargestellten Körper in folgender Weise ableiten:

I.	II.
$C_8H_{17} \cdot NH_2$, Oktylamin	$C_8H_{17}COOH$, Pelargonsäure
und	und
$C_6H_{12} \cdot (COOH)_2$, Korksäure	$NH_2C_6H_{12} \cdot COOH$, Aminoheptylsäure

sind die Spaltungsproducte der nach Beckmann umgelagerten stereoisomeren Ketoximpalmitinsäuren. Für die Umlagerungsproducte ergeben sich daraus die Schemata:

I.	II.
$C_8H_{17} \cdot NH \cdot CO(CH_2)_6COOH$	$C_8H_{17}CO \cdot NH(CH_2)_6COOH$

für die Ketoximpalmitinsäuren selbst also:

I.	II.
$C_8H_{17}C \cdot (CH_2)_6COOH$	$C_8H_{17}C(CH_2)_6COOH$
N . OH	HO . N

Demnach ist die Formel der Ketopalmitinsäure:



¹⁾ Wohl infolge des hohen Chlorgehalts, der im Rohr nicht völlig absorbiert wurde.

Aus dieser lassen sich für die Palmitolsäure zwei Formeln ableiten, einmal

1. $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \text{C} \equiv \text{C} (\text{CH}_2)_6 \text{COOH}$, welche durch Addition von $\text{H}_2 - \text{O}$, und zweitens

2. $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \text{C} \equiv \text{C} (\text{CH}_2)_5 \text{COOH}$, welche durch Addition von $\text{O} - \text{H}_2$ in obige Ketosäure übergegangen sein

würde.

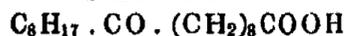
Hypogäasäure ist danach entweder

1. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ oder

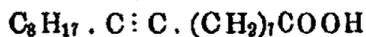
2. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$.

Aus Formel 1 würde sich für den Vorgang der Entstehung von Hypogäasäure durch die Kalischmelze der Stearolsäure die Thatsache ergeben, dass dabei die dreifache Bindung der letzteren sich in zwei doppelte zerlegt hätte, von denen die eine nach dem Carboxylende des Moleküls hinwandernd, die Abspaltung von Essigsäure ermöglichte, während die andere um ein Kohlenstoffatom vom ursprünglichen Ort der dreifachen Bindung nach dem Methylende des Moleküls hin sich verschob. Diese zweite Doppelbindung würde bei Annahme der Formel 2 einfach an Stelle der dreifachen Bindung getreten sein, ein Gedanke der viel plausibler ist als der obige, und mit ähnlichen Beobachtungen weit besser im Einklang steht, weshalb er die Formel 2 wesentlich wahrscheinlicher erscheinen lässt als die andere.

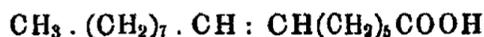
Für die Formel 2 spricht auch die vollkommene Analogie meiner Versuche mit denen von Baruch über die Constitution der Stearolsäure. Dieser konnte aus seiner Ketosäure:



ohne Bedenken für die Stearolsäure die Formel



ableiten — die meiner Formel 2 für Palmitolsäure entspricht — weil nur diese Formel mit den von Overbeck ¹⁾ und Limpach ²⁾ bei der Oxydation der Stearolsäure gemachten Erfahrungen übereinstimmt, und ich glaube daher der Hypogäasäure mit grosser Sicherheit die Formel



zuschreiben zu dürfen. Danach verschiebt sich also von den aus der dreifachen Bindung der Stearolsäure bei der Kalischmelze entstehenden Doppelbindungen lediglich die eine nach dem carboxylirten Ende der Kohlenstoffkette zu, während an der Stelle der früher dreifachen eine doppelte Bindung bestehen bleibt.

Im Anschluss an die beschriebenen Versuche habe ich später auch die Behenolsäure der Kalischmelze unterworfen und bin, soweit

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 49.

²⁾ Ann. d. Chem. 190, 294.

ich die Arbeit fortführen konnte, zu vollständig analogen Ergebnissen gelangt, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Schwierigkeit, die Reaction in ihrem ersten Stadium festzuhalten und das betreffende Glied der Oelsäurereihe zu isoliren hier ungleich grösser war als bei der Stearolsäure, wohl weil die Temperaturen, bei welchen die Abspaltung der einzelnen Essigsäuremoleküle aus der Behenolsäure glatt erfolgt, zu nahe aneinander liegen. Es wurde daher immer überwiegend unveränderte Behenolsäure, neben dem Endproducte der Reaction, der Stearinsäure erhalten.

Die letztere entsteht so gut wie ausschliesslich, wenn man Behenolsäure bei etwa 280—300° mit Kali schmilzt; sie wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch den Schmelzpunkt 69°, den Siedepunkt 232° unter 15 mm und durch die

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{36}O_2$.

Procente: C 76.06, H 12.68.

Gef. » » 75.77, » 13.01.

charakterisirt.

Bei gemässiger Reaction, bei einer Temperatur der Schmelze von etwa 250—270°, gelang es jedoch, auch die gewünschte Säure $C_{20}H_{38}O_2$, die als Eikosensäure zu bezeichnen ist, zu erhalten, allerdings wie erwähnt nur in recht mässiger Ausbeute. Zu ihrer Reinigung wurde wieder die Aetherlöslichkeit ihres Bleisalzes benutzt, nachdem fractionirte Vacuumdestillation oder Krystallisation aus Alkohol nicht zum Ziele geführt hatten. Die so erhaltene Säure konnte schliesslich aus Alkohol bei 0° leidlich umkrystallisirt werden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 50° und ihr Siedepunkt bei 267° (i. D.) unter 15 mm. Ihre Analyse bereitete unerwartete Schwierigkeiten, da die Verbrennung mit Kupferoxyd selbst bei mehrstündigem starken Glühen im Sauerstoffstrom nicht vollständig war. Von derselben Substanzprobe erhielt ich mit Kupferoxyd:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{38}O_2$.

Procente: C 77.42, H 12.26.

Gef. » » 69.49, 71.48, 75.48, » 12.01, 12.01, 12.34,

und erst mit Bleichromat

Gef. Procente: C 77.54, H 12.34.

Die Salze der Eikosensäure sind denen der Oelsäure in hohem Maasse ähnlich.

Das Natronsalz, aus Alkohol krystallisirbar:

Analyse: Ber. für $Na(C_{20}H_{37}O_2)$.

Procente: Na 6.93.

Gef. » » 6.46.

Das Baryumsalz, aus viel heissem absolutem Alkohol krystallisirbar:

Analyse: Ber. für $\text{Ba}(\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_2)_2$.

Procente: Ba 18.15.

Gef. » » 18.02.

Das Silbersalz, als voluminöser weisser Niederschlag abgeschieden, der im Licht bald schwarz wird.

Analyse: Ber. für $\text{Ag}(\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_2)$.

Procente: Ag 25.90.

Gef. » » 26.03.

Das Bleisalz endlich bildet ein weisses Pulver, das unter heissem Wasser zum Oele schmilzt und bei Zimmertemperatur in etwa 6 Th. trocknen Aethers sich löst.

Mit Brom verbindet sich die Eikosensäure wie Oelsäure glatt zu einem halbfesten Dibromid, welches mit überschüssigem alkoholischen Kali bei $170-180^\circ$ im Autoclaven, nicht vollständig bei mehrtägigem Kochen am Rückfluss, den Bromwasserstoff abspaltet und in die entsprechende Stearolsäure, die Eikosinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$ übergeht. Von dieser erhielt ich eine geringe Menge, welche bei 69° schmolz, bei etwa 270° unter 15 mm siedete und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$.

Procente: C 77.92, H 11.69.

Gef. » » 77.43, » 12.04.

Die geringe Menge der Substanz und Mangel an Zeit hinderten mich, mit dieser Säure den obigen analoge Versuche zur Constitutionsbestimmung durchzuführen.

Allerdings macht schon die höchst weitgehende Analogie der ausgeführten Kalischmelzen für die Eikosensäure eine der Hypogäasäure entsprechende Formel



wahrscheinlich, doch kann dieser Schluss eben nur den Werth eines Analogieschlusses beanspruchen und würde zur Sicherstellung weitere Arbeiten nöthig machen.

Was diese Analogie der Glieder C_{16} , C_{18} , C_{20} und C_{22} in der Oelsäurereihe, und ebenfalls in der Stearolsäurereihe anlangt, so habe ich beobachtet, dass die Paare C_{16} und C_{20} und andererseits C_{18} und C_{22} unter sich im höchsten Grade übereinstimmend, von einander merklich abweichen. Das tritt bei den Gliedern der Oelsäurereihe hervor:

1. In der Fähigkeit, nach Addition von Brom zwei Mol. Bromwasserstoff abzuspalten, um in Stearolsäuren überzugehen: C_{16} und C_{20} geben den Bromwasserstoff nur schwierig vollständig (erst bei $170-180^\circ$ in mehreren Tagen), C_{18} und C_{22} leicht ab, schon beim Kochen der alkoholischen Kalilösung.

2. In der Fähigkeit, durch salpetrige Säure in die isomeren Säuren überzugehen, was bekanntlich bei C_{16} und C_{22} sehr leicht und

glatt eintritt; C_{16} geht schwierig und mit schlechter Ausbeute in eine bei 39° schmelzende Isomere über¹⁾, von C_{20} konnte ich trotz Anwendung der verschiedensten Einwirkungsformen der salpetrigen Säure keine höher schmelzende Isomeres erhalten.

3. In einigen physikalischen Eigenschaften, welche auch in der Reihe der Stearolsäuren die gleiche doppelte Periodicität zeigen; ich habe dieselben in einer kleinen Tabelle zusammengestellt und bemerke in Betreff der Siedepunkte, dass sich alle verwendeten Säuren vollkommen glatt und ohne Zersetzung unter vermindertem Druck destillieren liessen.

	Schmelzpunkt		Siedepunkt 15 mm	
	Oel-	Stearol-	Oel-	Stearolsäuren
C_{16}	39°	47°	236°	240°
C_{18}	(45°) ²⁾ 14°	48°	232.5° ³⁾	237.5°
C_{20}	50°	69°	267°	ca. 270°
C_{22}	(60°) ²⁾ 33°	57.5°	264° ³⁾	273°

Die hohen Schmelzpunkte der durch Kalischmelze erhaltenen Glieder der Oelsäurereihe, die Schwierigkeit aus ihren Dibromiden auch das zweite Molekül Bromwasserstoff ganz abzuspalten, endlich die Schwierigkeit oder Unmöglichkeit, diese Säuren mit salpetriger Säure umzulagern, lassen es denkbar erscheinen, dass in den dargestellten Säuren die Homologen der Brassidin- und Elaïdinsäure vorlägen. Gegen diese Annahme spricht allerdings die Thatsache, dass es Schröder (loc. cit.) gelungen ist, aus der Hypogäasäure mit salpetriger Säure die Isomere zu gewinnen, und ferner der Umstand, dass die Siedepunkte der erhaltenen Säuren das sprungweise Ansteigen der Schmelzpunkte mitmachen, während Elaïdin- und Brassidinsäure fast genau die gleichen Siedepunkte zeigen wie Oel- und Erucasäure. Auf eine Entscheidung der Frage muss also zur Zeit verzichtet werden.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Schröder, loc. cit. ²⁾ Elaïdin- bzw. Brassidinsäure.
³⁾ Krafft und Nördlinger, diese Berichte 22, 316.

626. N. Zelinsky: Notiz über Natrium- und Kaliumnitromethan.

(Eingegangen am 8. December.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ hat V. Meyer eine Notiz über die Darstellung von Natriumnitromethan veröffentlicht, aus welcher hervorgeht, dass diese Verbindung in reinem Zustande beim Erhitzen mit ausserordentlicher Heftigkeit explodirt.

Gelegentlich einer Arbeit hatte ich in diesem Semester Natriumnitromethan in grösseren Quantitäten darzustellen und machte dabei die Erfahrung, dass genannte Verbindung bei weitem explosiver und unbeständiger ist, als aus den Versuchen von V. Meyer hervorzugehen scheint.

Die nach der Vorschrift von V. Meyer (loc. cit.) durch Fällen einer Lösung von Nitromethan in (absolutem) Aether mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung dargestellte Verbindung wurde abgesaugt, mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise wurden von mir 25 g Natriumnitromethan gewonnen. Um dieses Salz in ganz trockenem Zustande zu erhalten, hatte ich die Absicht, es auf dem Wasserbade zu trocknen. Glücklicherweise verwandte ich zu diesem Versuche nicht die gesammte Quantität, sondern höchstens 1 g Substanz. Diese Menge wurde auf einem Uhrglase ausgebreitet und auf ein Wasserbad gebracht. Schon nach kurzer Zeit war fast jeder Geruch nach Alkohol und Aether verschwunden; als jedoch noch der Sicherheit halber das Uhrglas circa 3—5 Minuten auf dem Wasserbade gehalten wurde, erfolgte plötzlich heftige Detonation, wobei das Glas völlig zerschmettert und das Wasserbad umgeworfen wurde.

Die Unbeständigkeit des Natriumnitromethans lässt sich auch durch folgendes, als Vorlesungsversuch sich vorzüglich eignendes Experiment aufs Glänzendste demonstrieren. Eine dicke Glasglocke, besser noch eine Metallfläche wird mit Wassertröpfchen überspritzt und alsdann ein kleines Stück des Nitrosalzes auf die Platte gebracht. Nach wenigen Secunden erfolgt, sofern die in Anwendung gekommene Wassermenge keine grosse gewesen, laute, betäubende Detonation unter Feuererscheinung und unter Ausstossung einer dicken Rauchwolke. Auch durch einen kräftigen Schlag kann das Natriumnitromethan zur Explosion gebracht werden.

Vor kurzem hat P. Nef²⁾ in seiner schönen Arbeit »über die Constitution der Salze der Nitroparaffine« auf die deutlich ausgeprägte Unbeständigkeit des Natriumnitromethans hingewiesen. Ich möchte nur hinzufügen, dass die von Nef erwähnte, zuweilen eintretende

¹⁾ Diese Berichte 27, 1601.

²⁾ Ann. d. Chem. 280, 273.

Explosion, jedesmal erfolgt, wenn das exsiccatorrockene Präparat mit einer Spur Wasser in Berührung kommt. Als in meinem Laboratorium ein Praktikant 5 g Natriumnitromethan in ein feuchtes Glas brachte, erfolgte sofort überaus heftige Explosion unter völliger Zerkümmerng sämtlicher auf dem Tisch befindlichen Apparate, wobei durch den Luftdruck alle Brenner im Saale verlöschten. Glücklicherweise trug der betreffende Herr keine wesentlichen Verletzungen davon. Dieser Umstand beweist, wie vorsichtig mit Natriumnitromethan hantirt werden muss.

Es war nicht uninteressant, auch Kaliumnitromethan darzustellen und auf seine explosiven Eigenschaften hin zu prüfen.

Auf meine Veranlassung hat Hr. N. Schilow dieses Salz analog der Natriumverbindung in hiesigem Laboratorium dargestellt. Das Salz schied sich zuerst krystallinisch aus, verlor aber augenscheinlich allmählich diese Beschaffenheit. Saugte man nunmehr die Verbindung rasch ab, so erfolgte jedesmal schon auf dem Filter heftige Explosion.

Auch unter absolutem Aether lässt sich diese Verbindung nicht lange Zeit ohne Veränderung aufbewahren, indem sie schon nach einem Tage sich etwas gelblich färbt, hierbei aber ihre explosiven Eigenschaften nicht einbüsst.

Die Unbeständigkeit von Kaliumnitromethan bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich sehr gut als Vorlesungsversuch demonstrieren. Man versetzt die ätherische Lösung von Nitromethan mit Kaliumäthylatlösung, giesst schnell die überstehende Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlag ab, trocknet denselben möglichst rasch zwischen Filtrirpapier und lässt die Substanz auf Papier ruhig liegen. Nach wenigen Minuten erfolgt alsbald lebhaftere Verpuffung.

Durch diese kleine Notiz möchte ich die Fachgenossen darauf hinweisen, dass es nicht ungefährlich ist, grössere Mengen Natriumnitromethan selbst bei 100° nicht ganz erreichenden Temperaturen zu trocknen.

Moskau, Universitätslaboratorium, November 1894.

627. Edmund O. von Lippmann: Ueber zwei merkwürdige
Zersetzungsproducte des Rohrzuckers.

(Eingeg. am 13. December.)

Beim Auseinandernehmen einer seit längerer Zeit nicht mehr benutzten Zweigleitung für Deckkläre in der Fabrik N. zeigte sich eine auffällige Erscheinung: die Rohre waren nämlich theilweise mit einer dichten, schwarzen, geruch- und geschmacklosen, fast trockenen Masse angefüllt, die sich ohne Schwierigkeit aus ihnen entfernen liess, alle Eigenschaften der sog. Huminstoffe aufwies und offenbar durch allmähliche Umbildung aus der zuletzt im Rohrstrange stehen gebliebenen, concentrirten, reinen Zuckerlösung, bei ziemlich hoher Temperatur (35—40° C.), hervorgegangen war.

Versuche, aus der schwarzen Masse eine einheitliche Substanz zu isoliren, etwa eine der sog. Huminsäuren, lieferten kein Ergebnis; dagegen wurde zufälliger Weise beobachtet, dass Alkohol aus ihr einen löslichen und krystallisirbaren Stoff auszog, aus dem, nach wiederholtem Umkrystallisiren, fractionirten Füllen mit Bleiessig, Lösen und Entfärben mit Knochenkohle u. s. f. zwei Säuren rein gewonnen werden konnten. Die Eine erwies sich als Mellithsäure oder Benzolhexacarbonsäure, $C_6(COOH)_6$; sie krystallisirte in feinen, seidenglänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln, ergab beim Erhitzen mit Kalk Benzol und lieferte ein Baryumsalz $C_{12}Ba_3O_{12} + 3H_2O$, das in Wasser und Alkohol unlöslich war, ein weisses glänzendes Pulver darstellte und nach Untersuchung Hrn. O. Hahn's, Chemikers der hiesigen Raffinerie, 51.29 pCt. Ba enthielt (ber. 51.39 pCt.); die andere Säure war Pyromellithsäure oder Benzoltetracarbonsäure, $C_6H_2(COOH)_4$, krystallisirte in weissen Tafeln, die bei 265° schmolzen, löste sich leicht in Wasser und Alkohol und gab ein Baryumsalz, das vorsichtig getrocknet der Formel $C_{10}H_2Ba_2O_8$ entsprach und 52.35 pCt. Ba enthielt (ber. 52.29 pCt.). Bekanntlich spaltet sich Pyromellithsäure bei der trockenen Destillation der Mellithsäure ab.

Seit Schulze die Mellithsäure als Oxydationsproduct des Kohlenstoffs beobachtete (diese Berichte 4, 802), ist ihre Entstehung wiederholt bei ähnlichen Vorgängen festgestellt worden, z. B. bei der Elektrolyse von Alkalien mittels Retortenkohle, bei der Behandlung von Kohle mit Natriumhypochlorid (Bartoli und Papisogli, Gazz. 12, 113; 15, 446), und bei der Entwicklung schwefliger Säure durch Kochen von Kohle oder Zucker im Ueberschuss mit Schwefelsäure (Gautier, Bull. III, 11, 389). Dass aber ein analoger Oxydationsprocess auch bei mittlerer Temperatur und ganz allmählich vor sich gehen kann, war meines Wissens bisher nicht bewiesen, wenn auch auf Grund des Vorkommens mellithsaurer Verbindungen

in Kohlenlagern sehr wahrscheinlich; aromatische Stoffe, z. B. Brenzcatechin und Protocatechusäure, sind zwar, wie aus den Kohlenhydraten selbst, so auch aus den Huminstoffen erhalten worden (Hoppe-Seyler, Z. phys. Chem. 18, 66; Demel, Mon. f. Chem. 8, 769), jedoch nur bei sehr hohen Wärmegraden und unter der Einwirkung schmelzender Alkalien.

628. Edmund O. von Lippmann: Ueber ein Vorkommen von Vanillin.

(Eingegangen am 13. December.)

An den steilen Felsenabhängen der Schiltalp oberhalb Mürren (Lauterbrunner Thal) tritt die Orchidee *Nigritella suaveolens*, die man sonst in zwar zahlreichen, aber vereinzelt Exemplaren findet, an manchen Stellen in Form eines dichten Rasens auf, so dass die überhängenden schwarzvioletten Blüthenköpfchen den Boden völlig bedecken; während in der Niederung der Duft ihrer Blüthen nur schwach, zuweilen selbst kaum merklich ist, strömen sie auf diesen Höhen ein intensives Aroma aus, das weithin merklich wird und ganze Schaaren von Schmetterlingen und Netzflüglern anlockt. Der ausgesprochene Vanillegeruch der Pflanze munterte zum Versuche auf, das Vorhandensein von Vanillin festzustellen, und es wurde daher eine grössere Menge der Blüthenköpfchen gesammelt; obwohl es sich erst nach einigen Tagen, als dieselben schon ziemlich verwelkt waren, möglich erwies, sie zu zerkleinern und mit Alkohol und Aether zu extrahiren, wurde doch ein namhafter, herrlich nach Vanille riechender Rückstand erhalten, der, mit Bleizucker und zuletzt mit wenig Bleiessig geklärt und sodann mit heissem Ligroin behandelt, mit ausnehmender Leichtigkeit eine allerdings nur geringe Krystallisation von Vanillin lieferte. Die Substanz krystallisirte in zarten weissen Nadeln, schmolz nach Bestimmung Hrn. O. Hahn's bei 81.5°, löste sich leicht in Alkohol und Aether, wirkte reducirend und gab mit Eisenchlorid die bekannte blaue Färbung; die Baryumverbindung entspricht der Formel $(C_8H_7O_3)_2 \cdot Ba$ und enthielt 31.39 pCt. Ba.

Ausser dem Vanillin ist im Extracte der *Nigritella* noch eine andere, entschieden nach Heliotropin oder Piperonal riechende Substanz vorhanden, die zu fassen jedoch nicht gelang.

629. Hugo Eckenroth und Karl Kook:
Zur Kenntniss des thiokohlensauren Diphenylesters und seiner
Homologen. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 14. December.)

Zur weiteren¹⁾ Charakterisirung des Diphenylthiocarbonats wurde noch die Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe studirt. Einige Vorversuche zeigten, dass die Salpetersäure auf das Diphenylthiocarbonat in intensiver Weise einwirkte unter Entwicklung starker rother Dämpfe von Untersalpetersäure und unter Bildung eines in Nadeln krystallisirenden Productes. Da die erhaltenen Nadeln keinen constanten Schmelzpunkt zeigten, wurden die Versuchsbedingungen mehrfach geändert und erhielten wir schliesslich schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 78° (unc.). Die Substanz zeigte sich sowohl schwefel- wie stickstofffrei.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_3$.

Procente: C 72.89, H 4.67.

Gef. » » 73.12, 73.07, » 5.40, 5.23.

Die Salpetersäure hatte demnach das Diphenylthiocarbonat nur entschweifelt unter Bildung des analogen Diphenylcarbonats.

Anschliessend an unsere Untersuchungen über den thiokohlensauren Diphenylester war es uns von Interesse, zu erfahren, ob die homologen Thioester ein ähnliches Verhalten zeigten. Dieselben wurden dargestellt durch Einwirkung von Thiophosgen auf die homologen Natronverbindungen des Phenols in wässriger Lösung.

I. *p*-Dikresylthiocarbonat.

5 g *p*-Kresol, welche in etwas Natronlauge und Wasser aufgelöst waren, wurden tropfenweise unter starkem Schütteln mit Thiophosgen versetzt. Es entstand ein gelblich gefärbter Niederschlag, welcher abgesogen, ausgewaschen und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmp. 132° C. (unc.) ergab.

Der Körper ist in Alkohol und Eisessig in der Hitze ziemlich leicht löslich, in Aether schon in der Kälte sehr leicht löslich und leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}O_2S$.

Procente: C 69.76, H 5.42, S 12.40.

Gef. » » 69.25, 69.42, » 5.60, 5.76, » 12.13.

Analog dem Diphenylthiocarbonat hat das *p*-Dikresylthiocarbonat folgende Constitutionsformel: $C_7H_7O \cdot CS \cdot OC_7H_7$.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1368—1371.

II. Dithymylthiocarbonat.

Dieser Körper wurde in analoger Weise dargestellt wie der vorhergehende, nur dass statt *p*-Kresol Thymol verwendet wurde. Der weissgraue Niederschlag krystallisierte aus Alkohol in weissen Blättchen aus. Mehrmals umkrystallisiert zeigten diese den constanten Schmp. 110° C. (unc.).

Der Körper ist in Benzin und Eisessig in der Wärme ziemlich leicht, in Tetrachlorkohlenstoff und Aether sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{26}O_2S$.

Procente: C 73.68, H 7.60, S 9.35.

Gef. » » 73.49, 73.61, » 7.93, 7.89, » 9.18.

Analog dem *p*-Dikresylthiocarbonat hat das Dithymylthiocarbonat folgende Constitutionsformel: $C_{10}H_{13}O \cdot CS \cdot OC_{10}H_{13}$.

III. β -Dinaphtylthiocarbonat.

Ungefähr 5 g β -Naphtol wurden in Natronlauge gelöst und die Lösung mit destillirtem Wasser stark verdünnt. Auf Zusatz von Thiophosgen entstand ein grün gefärbter Niederschlag, der bei weiterem Thiophosgenzusatz die mannichfachsten Farbenreactionen zeigte. Dieser sehr voluminös und stark ausfallende Niederschlag wurde rasch abgesogen, ausgewaschen und getrocknet, worauf er sich in Form eines röthlichen Pulvers darstellte. Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig vermögen nur geringe Antheile dieses Pulvers aufzulösen. Dagegen erwies sich Benzol als ein sehr gutes Lösungsmittel. Die Gesamtausbeute wurde daher mit kochendem Benzol behandelt und die Lösung filtrirt. Es krystallisirten schneeglänzende Blättchen aus vom Schmp. 212° C. (unc.).

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{24}O_2S$.

Procente: C 76.37, H 4.24, S 9.69.

Gef. » » 76.22, 76.28, » 4.49, 4.55, » 9.23.

Nach Analogie des Dithymylthiocarbonats hat das β -Dinaphtylthiocarbonat folgende Constitutionsformel: $H_{10}H_7O \cdot CS \cdot OC_{10}H_7$.

IV. Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf das β -Dinaphtylthiocarbonat.

Um die Analogie dieses Körpers mit dem Diphenylthiocarbonat klarzulegen, wurden einige Hauptreactionen, welche das Diphenylthiocarbonat charakterisiren, auch mit dem β -Dinaphtylthiocarbonat ausgeführt.

Bei der Einwirkung von Aminbasen auf den Naphtylester stellte es sich heraus, dass die Reactionen in völlig analoger Weise verlaufen wie beim Phenylester. Zum Beispiel wird bei Einwirkung von Anilin auf das β -Dinaphtylthiocarbonat Thiocarbanilid erhalten unter Regenerirung des β -Naphtols.

V. Dibrom- β -dinaphtylthiocarbonat.

Zu 3 g β -Dinaphtylthiocarbonat wurden in einer Bombenröhre ca. 3 ccm Brom gefügt und zur Bindung der frei werdenden Bromwasserstoffsäure etwas Wasser zugesetzt. Das Gemenge wurde im Schiessofen 10 Stunden lang bei 150° C. erhitzt. Hierauf wurde der Röhreninhalt mit Wasser behandelt, abgezogen, ausgewaschen und getrocknet. Es resultirte ein schwach röthliches Pulver. Der Körper löst sich ziemlich schwer in Alkohol, Aether, Aceton, Benzin und Benzol, am besten in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig krystallisirten mikroskopisch kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 171° C. (unc.).

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{13}O_2SBr_2$.

Procente: C 51.63, H 2.45, Br 32.78.

Gef. " " 51.14, " 2.60, " 32.89.

690. Eug. Bamberger: Ueber den *p*-Nitrodiazobenzolmethylester.

(Eingegangen am 13. December.)

[XV. Mittheilung über Diazokörper.]

In einer kürzlich erschienenen Publication hält Hantzsch¹⁾ an seinem Ausspruch fest, dass der v. Pechmann'sche *p*-Nitrodiazobenzolmethylester, $NO_2 \cdot C_6H_4N_2 \cdot OCH_3$, ein »Isodiazoeester« sei. Ich habe in Folge dessen meine Versuche — obwohl ich keinen Augenblick an ihren Resultaten irre geworden war — abermals wiederholt und erkläre, dass ich meine früheren Behauptungen in vollem Umfange aufrecht erhalte. Bedauerlicher Weise muss ich meinen bisherigen Vorwürfen sogar noch neue hinzufügen.

Nach Hantzsch »verhält sich der Ester in alkoholischer Lösung gegen eine möglichst wenig freies Alkali enthaltende Lösung von Naphtolnatrium fast genau so, wie das *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium unter gleichen Bedingungen etc.«. Als Antwort theile ich folgende Versuche²⁾ mit, bei welchen die Kupplung des Esters in Folge der

¹⁾ Diese Berichte 27, 2968.

²⁾ Unter Alkohol ist käuflicher absoluter verstanden. » β -Naphtolnatrium« bedeutet eine aus überschüssigem β -Naphtol und 10procentiger, wässriger Lauge hergestellte Lösung. Das »alkohol. β Naphtolnatrium« wurde aus 1.5 g Naphtol und 10 ccm 4procentigem alkoholischen Natron hergestellt. Angewandt wurde jedesmal etwa 0.03 g Substanz, gelöst in 3 ccm Alkohol. Unter Ester ist stets (1) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OCH_3$ (4) unter Na-Salz (1) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NNa \cdot NO$ (4) verstanden.

Anwendung alkoholischer Lösungen sogar besonders langsam erfolgt, sehr viel langsamer, als wenn man wässrigen Alkohol benutzt:

1) Eine alkoholische Lösung des Esters, mit 3 Tropfen β -Naphtholnatrium versetzt, ist nach einigen Minuten rothviolett, nach 10 Min. undurchsichtig; nach 1 Std. bereits reichliche Krystallabscheidung.

1a) Na-Salz, ebenso behandelt, zeigt auch nach 36 Std. keine Farbstoffbildung (rothbraun wie am Anfang).

2) Ester, wie unter 1) behandelt; ausserdem noch 10 Tropfen alkoholisches Kali (4 pCt.) hinzugefügt. Resultat ähnlich wie bei 1); nur die Menge der auch erheblich langsamer ausgeschiedenen Krystalle ist geringer.

2a) Na-Salz, ebenso behandelt, zeigt auch nach 36 Std. keine Farbbildung (rothbraun wie am Anfang).

3) Eine alkoholische Lösung des Esters wurde mit 8 Tropfen alkoholischem β -Naphtholnatrium versetzt. Nach circa 5 Min. rothvioletter Ton, nach 20 Min. undurchsichtig violett. Nach 24 Std. Abscheidung von Krystallen.

3a) Na-Salz — ebenso behandelt — nach 36 Std. noch unverändert (rothbraun wie am Anfang).

4) Eine alkoholische Lösung des Esters, wie unter 3) behandelt; ausserdem 10 Tropfen alkoholisches Kali (4 pCt.) hinzugefügt. Nach ca. 5 Min. schwach rothviolett, nach 20 Min. undurchsichtig violett. Nach 24 Std. noch keine Krystallabscheidung.

4a) Na-Salz — ebenso behandelt — nach 36 Std. noch unverändert.

Der Ester kuppelt also — bald schneller, bald langsamer — unter den verschiedenartigsten Bedingungen, unter welchen das Natriumsalz unverändert bleibt. Wie Hantzsch seine Behauptung von dem »fast genau gleichen Verhalten« beider aufstellen und sogar wiederholen konnte, ist mir nicht verständlich.

Während der Ester nach Hantzsch's früherer Behauptung (S. 1865) »an sich nicht kuppelt«, sondern erst, nachdem er mit Eisessig in Berührung war und dadurch gedreht wurde, giebt er jetzt (S. 2971) »in alkoholischer Lösung auch mit stark alkalischem β -Naphthol fast augenblicklich eine violette Lösung, die rasch an Intensität zunimmt.« Kurz vorher (S. 2970) heisst es, dass er »in alkoholischer Lösung mit Natriumnaphtholatlösung anfangs keinen Farbstoff« erzeugt¹⁾. Es ist schwer, aus diesen widerspruchsvollen Behauptungen den wahren Sachverhalt herauszufinden.

¹⁾ Hätte Hantzsch einmal statt β - auch α -Naphthol benutzt, so würde er gefunden haben, dass der Ester mit diesem noch viel schneller kuppelt. In einem Fall, in welchem die Kupplung durch sehr viel alkohol. Kali absichtlich verzögert wurde, färbte sich die Lösung mit β -Naphthol ca. nach 1 Std., mit α -Naphthol nach 5–10 Min. intensiv.

Nach meinen Beobachtungen kuppelt der Ester unter den verschiedensten Bedingungen ¹⁾ um so schwieriger, je wasserfreier der Alkohol ist. Auch ein grösserer Ueberschuss von alkoholischem Kali wirkt ungünstig. Als man das 24 fache Gewicht Kaliumhydroxyd anwendete, trat die rothviolette Farbe erst nach etwa 7 Stunden ein. (Details des Versuchs: 0.05 g Ester in 5 ccm Alkohol, 15 ccm alkoholisches Kali (8 pCt.) 0.15 g β -Naphthol).

Von dem grossen Unterschied im Verhalten von Ester und Natriumsalz (den ich von jeher hervorgehoben habe) überzeugt man sich leicht, wenn man beide in wenig Alkohol löst, (fast bis zur Fällung des Esters) mit Wasser verdünnt und etwas schwach alkalische R-Salzlösung hinzufügt; die Lösung des Esters färbt sich momentan und ist nach einigen Secunden bereits undurchsichtig violett, die des Salzes auch nach Stunden unverändert.

Je mehr Alkali dem R-Salz zugefügt wird, um so geringer die Farbbildung. Von der Ursache dieser letzteren Erscheinung kann man sich leicht durch einen einfachen Reagenzglasversuch Rechenschaft geben: die Verseifung des Esters zum (nicht kuppelnden) Isosalz erfolgt um so rascher, je mehr Alkali zugegen ist, daher unter Umständen vor der Kupplung. Wie enorm leicht normales *p*-Nitrodiazobenzol durch Alkali isomerisirt wird, lehrt der folgende Versuch: eine Lösung des Nitrats wurde zu verschiedenen R-Salzlösungen gegeben; die erste, einen Tropfen Lauge (8procentig) enthaltend, kuppelte sofort äusserst intensiv und zeigte nachher keinen merkbaren Gehalt an Isosalz; die zweite, mit 6 Tropfen Lauge versetzte, kuppelte wesentlich schwächer und enthielt bereits deutlich nachweisbares Isosalz; die dritte, mit 10 Tropfen Lauge, kuppelte kaum direct und erwies sich fast ganz isomerisirt. Bei Gegenwart genügender Mengen Alkali kann also die Isomerisation schneller erfolgen als die Farbbildung. Ich überzeugte mich sogar, dass man eine Lösung des *p*-Nitrodiazonitrats nicht mit $\frac{1}{10}$ Normallauge (tropfenweis unter Rühren!) versetzen kann, ohne dass theilweise Isomerisation erfolgt, bevor alkalische Reaction eintritt.

Hantzsch spricht wiederholt von der Alkalistabilität des Esters, die alkoholische Lösung verseife sich mit viel Alkali erst nach stun-

¹⁾ Dass — entgegen Hantzsch's Behauptung — in kurzer Zeit nicht »wenig wirklicher Farbstoff« aus dem Ester erhalten wird (nach H. entsteht durch Wasserzusatz ein »leichte Trübung durch eine rothe Suspension«), lehrt folgender Versuch: 0.03 g Ester in 3 ccm Alkohol wurden mit 10 Tropfen 4 procentigem alkohol. Kali und 3 Tropfen β -Naphtholnatrium versetzt. Der nach 5 Minuten als dicker Brei mit Wasser gefällte Farbstoff betrug 0.036 g d. i. 75 pCt. der Theorie. In einem anderen Fall reagirten 0.25 g Ester in 30 g Alkohol mit 0.5 g Naphthol und 5 ccm 8 procentiger wässriger Natronlauge; der nach viertelstündigem Stehen durch Wasser abgeschiedene Farbstoffbrei wog 0.315 g = 78 pCt. der Theorie.

denlangem Stehen. Dies ist eine richtige Beobachtung von Hantzsch. Wenn er indess seine Versuche ein wenig variirt hätte, so würde er gefunden haben, dass bei Gegenwart von Wasser die Verseifung des Esters äusserst rasch schon bei 0° verläuft. Zum Beweise dienen folgende Versuche:

0.4 g Ester in 120 ccm Alkohol wurden unter Eiskühlung mit 20 ccm alkoholischem Kali (4 pCt.) versetzt. Die dunkel rothbraune Lösung wurde sofort in zwei gleiche Theile (a und b) getheilt. a wurde mit 50 ccm, nach 2—3 Min. abermals mit 50 ccm Wasser verdünnt; die grüngelbe Lösung war nach 15 Min. (bei 0°) fast völlig verseift, denn die R-Salzreaction war nur mehr sehr schwach. Nach weiteren 10 Min. erschien dieselbe bei einer Probe überhaupt nicht mehr. b wurde mit 100 ccm Alkohol verdünnt und zeigte nach 25 Min. (bei 0°) noch die gleich intensive R-Salzreaction wie am Anfang. Nach 30 Min. wurden sowohl a wie b mit viel Eiswasser versetzt und 5 Mal ausgeäthert. Der Aether von b hinterliess 0.16 g fast reinen Ester, also 80 pCt. unverändertes Ausgangsmaterial; dementsprechend enthielt die wässrige Lösung nur äusserst geringe Mengen Isosalz, welches in Form des β -Naphtholfarbstoffs (s. unten) zu isoliren versucht wurde, ohne dass indess mehr als einige unwägbar kleine Farbstoffflocken gesammelt werden konnten. Der Aether von a hinterliess 0.01 g, bestehend aus Spuren unverseiften Esters, Nitrobenzol etc. Die wässrige Lösung enthielt reichliche Mengen Isosalz, sie wurde mit Salzsäure und 0.5 g β -Naphthol versetzt und nach mehrstündigem Stehen alkalisirt. Der auf gewogenem Filter gesammelte, fast reine Farbstoff betrug 0.22 g (entsprechend annähernd 70 pCt. des Esters). Die Wirkung des Wassers, vermuthlich auf der Bildung verseifend wirkender Na-Ionen beruhend, wird auch durch folgenden Reagenzglasversuch illustriert:

Eine alkoholische, mit 8—10 Tropfen alkohol. Kalis (4 pCt.) versetzte Lösung des Esters wird in 2 Theile getheilt; der eine mit dem gleichen Volum Alkohol, der andere mit ebenso viel Wasser (nicht soviel, dass der Ester ausfällt!) versetzt; zur Beschleunigung fügt man nach 1—2 Min. nochmals Wasser hinzu. Der wässrig-alkoholische Theil ist nach 4—5 Minuten nahezu völlig zum Isotriumsalz verseift (Reaction mit R-Salz), der andere nicht merkbar verändert.

Uebrigens wird der Ester auch durch siedende wässrige, 2 procentige Natronlauge trotz seiner Unlöslichkeit im Verlauf von 3 Min. unter gleichzeitiger Harzbildung fast vollständig verseift. Man kann sogar nach 10 Minuten langem Schütteln des Esters¹⁾ mit Wasser bei

¹⁾ Für diesen Versuch eignet sich besser der Aethylester, welcher perlmutterglänzende, naphthalinähnliche Blätter vom Schmp. 24° bildet, zur Ueberschmelzung geneigt ist und daher leicht in öligem Zustand zur Verwendung gelangen kann.

Zimmertemperatur deutlich die Bildung von Nitroisodiazobenzol constatiren, welches nach meiner Ansicht aus primär entstehendem normalem Hydrat gebildet wird. Bei diesem Versuch äthert man die filtrirte Lösung zur Entfernung spurenweise gelösten Esters aus, bevor man die R-Salzreaction anstellt.

Ich stimme mit Hantzsch darin überein, dass der Ester als solcher der Kupplung fähig ist; das ist selbstredend bei einem normalen mindestens ebenso sehr wie bei einem Isoester zu erwarten.

Wenn man die wässrig-alkoholische Lösung mit α - oder β -Naphthol versetzt, so tritt momentan Färbung und nach wenigen Augenblicken Farbstoffausscheidung ein. Wieder beobachtet man hier die fördernde Wirkung des Wassers; in absolut alkoholischer Lösung sondert sich der Farbstoff ausserordentlich viel langsamer — erst im Verlauf einiger Stunden — ab; beim α -Naphthol auch hier unter sonst gleichen Umständen erheblich schneller als beim β -Naphthol. Giebt man zu der anfangs nur orange gefärbten, absolut alkoholischen Lösung Wasser, so fällt der Farbstoff fast momentan aus. Er wird nicht etwa durch das Wasser bloß niedergeschlagen, sondern erst erzeugt, denn die Ausscheidung beträgt viel mehr, als der Löslichkeit des Farbstoffs im Alkohol entspricht.

In absolut alkoholischer Lösung kuppelt der Ester langsamer als freies Isodiazobenzolhydrat. Beide wurden unter gleichen Bedingungen mit β -Naphthol versetzt: das Hydrat färbt sich orange und beginnt nach etwa 2 Min. Farbstoff abzuscheiden, welcher sich schnell vermehrt. Die Esterlösung dagegen trübt sich erst nach etwa 2 Stunden und die Farbbildung schreitet auch dann nur ziemlich allmählich vor. Ich erwähne dies mit Rücksicht auf die Bemerkung von Hantzsch S. 2971. Auf die Erklärung, warum das freie Isodiazohydrat (wenn Wasser im Alkohol zugegen ist, besonders schnell) im Gegensatz zu seinen alkalischen Salzlösungen kupplungsfähig ist, komme ich später zurück.

Nach Hantzsch sind die Unterschiede zwischen Ester und Salz nur »scheinbare«; beide kuppeln, bei letzterem aber wirke wegen der sauren Natur des Nitroisodiazohydrats das überschüssige Alkali hemmend; das Hydrat »reagire mit Alkali und werde deshalb durch dieses beeinflusst.«

Wäre diese Erklärung ausreichend, so sollte das Alkali auf (nicht-nitriertes) Isodiazobenzol, welches doch wohl weniger sauer ist als das nitrierte, auch weniger »hemmend« wirken. Es ist aber — wovon sich Schraube und Schmidt und auch der Verfasser dieser Zeilen überzeugten — gerade das Gegentheil der Fall. Unter denselben Bedingungen, unter welchen Nitroisodiazobenzolnatrium (bei Vermeidung von viel überschüssigem Alkali) nach 12—14 stündigem Stehen eine nicht

unbeträchtliche Menge des β -Naphtholfarbstoffs abgesetzt hatte, zeigte sich die Lösung des Isodiazobenzolkaliums noch unverändert.

Die »Hemmung« des Alkalis muss also wohl doch noch auf andre Ursachen als die Acidität der Isodiazohydrate zurückgeführt werden.

Die Speculationen von Hantzsch über Diazoester im Allgemeinen beruhen nach meiner Ansicht auf einer Verkennung der Natur des Diazoradicals ($C_6H_5N_2$). Dasselbe ist allerdings, worauf ich selbst ja meinen Gegner früher¹⁾ hingewiesen habe, stark positiv, metallähnlich — aber nur in seinen Salzen, nicht in seinen Verbindungen mit organischen Radicalen. Jene metallähnliche Eigenschaft kommt voraussichtlich nur dem Ion ($Alph. N_2^+$) zu. Oder hält Hantzsch die Atomgruppe ($C_6H_5N_2$) im Azobenzol, Diazoamidobenzol, in den Farbstoffen wirklich für »metallähnlich«? Der von Hantzsch durchgeführte Vergleich eines Diazoesters mit einem Metallalkoholat ist daher aus theoretischen Gründen unberechtigt. Der Abschnitt über die Beziehung der Nitroesters zu Säureäthern ist derartig, dass ich ihn ignoriren kann.

Hantzsch bemerkt übrigens ohne weiteren Zusatz (als ob diese Thatsache bekannt wäre): die Diazosalze sind »neutral und hydrolytisch garnicht dissociirt.« Das ist aber erst von mir kürzlich festgestellt und Hrn. Hantzsch privatim mitgetheilt worden. Griess sagt²⁾, dass die Diazosalze sauer reagiren. Ich überzeugte mich beim Diazobenzolnitrat von der Unrichtigkeit dieser Angabe und constatirte sogar bei negativ substituirten Diazonitraten,

$Br. C_6H_4. N_2. NO_3$, (1) $NO_2. C_6H_4. N_2. NO_3$ (2) und (4),

(2) NO_2
(1) CH_3 > $C_6H_3. N_2. NO_3$ (5) u. s. w.,

neutrale Reaction (gegen Lakmus, Congo). Das Radical ($Alph. N_2$) ist also positiver, als man annahm. Aus diesem Grunde dürfte das Symbol $Alph. N \dot{N}. R$ (mit fünfwerthigen Stickstoffatomen) als Formel der Diazosalze immerhin der Erwägung werth sein.

Die Sachlage bezüglich des *p*-Nitrodiazobenzolmethylesters ist jetzt folgende: Er zeigt das Verhalten einer normalen Diazoverbindung und verhält sich durchaus verschieden von den Isodiazosalzen. Hantzsch stellt gleichwohl beide in eine Reihe (in die der »Anti«diazokörper) und erklärt die unlängbar vorhandene Verschiedenheit im Verhalten (welche er bald bestreitet, bald einräumt) für »scheinbar«. Aus welchem Grunde, ist nicht ersichtlich.

Einen directen Beweis für die Zugehörigkeit des Esters zur normalen Reihe zu erbringen, etwa durch Verseifung zu normalem Diazosalz, dürfte kaum möglich sein, da sich das primäre Verseifungs-

¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 195.

²⁾ Diese Berichte 27, 2590, 2592.

product unter den Entstehungsbedingungen isomerisiren muss; ich habe aber einen (indirecten) Wahrscheinlichkeitsbeweis insofern liefern können, als ich Diazobenzolmethylester, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OCH_3$, und sein Parabromderivat, $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OCH_3$, durch verdünnte, eiskalte Lauge zu den entsprechenden normalen Diazosalzen verseift habe; beide Ester aber verhalten sich im Wesentlichen ganz wie der *p*-Nitroester v. Pechmann's.

Obwohl Hantzsch's sehr spärliche, theilweis wieder unrichtige und — entgegengesetzt seiner Behauptung — garnicht »variirte« Versuche durchaus nicht hinreichen, um ihm ein Urtheil über die Natur des v. Pechmann'schen Esters zu ermöglichen, erklärt er denselben mit der ihm eigenen Bestimmtheit für einen Isoester.

Zum Schluss noch einige Worte über einen mir von Hantzsch gemachten Vorwurf. Meine Angabe »Isodiazokörper kuppeln nicht alkalisch« sei unrichtig. Auch sie setzen allmählich mit alkalischer β -Naphthollösung Farbstoff ab und das Iso-Nitrokaliumsalz gebe mit β -Natriumnaphtolat (das kein überschüssiges Alkali enthält, aber »stark alkalisch reagire«) schon nach einigen Minuten »massenhaft« Farbstoff.

Als mir Hr. Hantzsch diese, wie er wohl glaubte, neue Entdeckung brieflich mittheilte, verwies ich ihn auf eine diesbezügliche Beobachtung von Schraube und Schmidt, welche in der allerersten Arbeit über Isodiazokörper mitgetheilt ist. (Daraufhin hat Hantzsch diese Stelle auch citirt.) Von »Unrichtigkeit«¹⁾ kann also schon deshalb nicht die Rede sein, weil mir das, was »richtig« ist, lange — viel länger als Hantzsch — bekannt ist. Aber selbst eine Ungenauigkeit in der Ausdrucksweise kann ich kaum zugeben. Schraube drückte sich (z. B. S. 517) gerade so aus wie ich, obwohl er das allmähliche Nachkuppeln an anderer Stelle besonders hervorhebt. Unsere Bezeichnung »alkalisch nicht kuppeln« bedeutet selbstverständlich, dass eine Lösung des Phenols in überschüssigem Alkali (nicht eine »alkalisch reagirende«, der Zusammensetzung nach neutrale Natriumphenolatlösung) mit Isodiazosalzen innerhalb der üblichen Beobachtungszeit, d. h. selbst mehrerer Stunden, keine Farbbildung erkennen lässt. Wenn man, wie Hantzsch, jeden Alkaliüberschuss absichtlich vermeidet, so muss die sich sonst nach Tagen einstellende Farbausscheidung noch viel schneller — schon nach Minuten — erfolgen. Uebrigens trifft die Hantzsch'sche Angabe auch nur für wässrige Lösungen zu; alkoholische bleiben mit β -Natriumnaphtolat selbst nach 36 Stunden noch unverändert.

Ich hatte überdies um so weniger Veranlassung, die Erscheinung des Nachkuppelns zu »berücksichtigen«, als das von mir beschriebene

¹⁾ Ausserdem macht sich Hantzsch selbst eben dieser »Unrichtigkeit« schuldig! s. die spätere Fussnote.

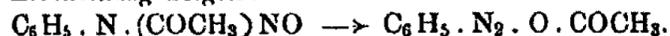
β -Isodiazonaphthalinnatrium (und ebenso Isodiazobenzokalium) dieselbe bei Anwendung einer »alkalischen« β -Naphtholnatrium- oder R-Salzlösung selbst nach 36 Stunden nicht zeigt -- unter Bedingungen, unter welchen Schraube's Nitrosalz schon eine recht merkbare Farbstoffmenge abgeschieden hatte. Letzterem ist also die von Hantzsch hervorgehobene Erscheinung in besonderem Grade eigentümlich. In meiner gegen Hantzsch gerichteten Kritik aber ist das »Nachkuppeln« aus dem einfachen Grund nicht erwähnt worden, weil mein Gegner selbst es mit keinem Wort berührt hatte!

Bei längerem (mehrtägigem) Stehen kuppeln auch β -Isodiazonaphthalin- und Isodiazobenzokalium mit alkalischen Phenollösungen merkbar.

Ich kann Hantzsch übrigens mitteilen, dass bei gänzlichem Ausschluss von Alkali — bei Verwendung des freien Hydrats $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ — die Kupplungserscheinungen, zumal wenn wässriger Alkohol¹⁾ benutzt wird, momentan ganz wie bei normalen Diazokörpern auftreten. Unter diesen Umständen verschwinden die Unterschiede der Isomeren fast gänzlich. Deshalb sind auch von Schraube und mir ausdrücklich alkalische Lösungen zur Unterscheidung empfohlen worden.

Man weiss längst, dass Isodiazokörper tautomer reagieren (z. B. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OCH}_3$); es bedeutet also durchaus kein neues Moment, wenn jetzt festgestellt wird, dass diese Tautomerieerscheinung auch gegenüber Phenolen zum Ausdruck kommt, sobald man freie Isohydrate anwendet oder doch Alkali nach Möglichkeit ausschliesst. Alkalien legen eben die Nitrosaminform fest und verhindern resp. erschweren die Reactionsäusserung der Form $\text{Alph} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$. Will man daher normale und Isodiazokörper unterscheiden, so Sorge man für Anwesenheit freien Alkalis; geringe Mengen genügen.

Die Tautomerie der Isohydrate im Sinne der Formeln $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO} \rightarrow \text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ (welche an die der Säureamide erinnert) ist umso weniger überraschend, als die structurell analogen Acyl-Nitrosamine genau dieselbe Erscheinung zeigen:



Nitrosoacetanilid verhält sich, worauf ich schon früher²⁾ hinwies, in vielen Reactionen ganz so, als ob es Diazobenzolacetat wäre. Bei der Wichtigkeit dieser Thatsache (denn hier ist kein Wasserstoffatom, sondern das Acyl Träger der Tautomerie) habe ich kürzlich noch einige diesbezügliche Versuche ausgeführt. Nitroso-*p*-acettoluid³⁾ liefert

¹⁾ In absolut alkoholischer Lösung scheidet sich der β -Naphtholfarbstoff erst in 2—3 Minuten ab, in wässrig-alkoholischer sofort.

²⁾ Diese Berichte 27, 916 und 1949.

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte 27, 657.

mit alkalischem Resorcin Toluolazoresorcin; Nitrosoacetanilid kuppelt mit essigsauerm α -Naphtylamin¹⁾. Um nun den Einwand zu beseitigen, dass bei diesen Farbreactionen zunächst eine Verseifung zu normalem Diazosalz stattfindet, brachte ich Nitrosoacetanilid in natriumtrocknem Benzol mit α -Naphtol und α -Naphtylamin zusammen und konnte so ohne Schwierigkeit reines Phenylazo- α -naphtol (Schmp. 205—206°) resp. Phenylazo- α -naphtylamin (Schmp. 123°) isoliren.

Hantzsch hebt hervor, dass auch Fischer's Diazobenzolsulfonat mit »Naphtolnatrium« kuppelt (freilich noch langsamer als die Isodiazosalze) und folgert daraus die Zugehörigkeit desselben zur Isoreihe (obwohl es durch Säuren nicht isomerirt wird!), wie mir scheint, ohne alle Berechtigung. Schon Fischer hebt hervor, dass sein Salz »unzweifelhaft« eine Diazoverbindung, aber eine besonders »beständige« sei. Daher wird es auch kuppeln können, nur eben besonders langsam²⁾.

Wie weit die mir von Hantzsch in seiner letzten Abhandlung gemachten Vorwürfe berechtigt sind, wird der Leser nach dem Vorhergehenden selbst beurtheilen können. Ich glaube, mein Gegner wird später bedauern, dieselben niedergeschrieben zu haben.

Den Herren Dr. Meimberg und Böcking spreche ich für ihre Hülfe meinen verbindlichsten Dank aus.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

¹⁾ Diese Berichte 27, 916 und 1949.

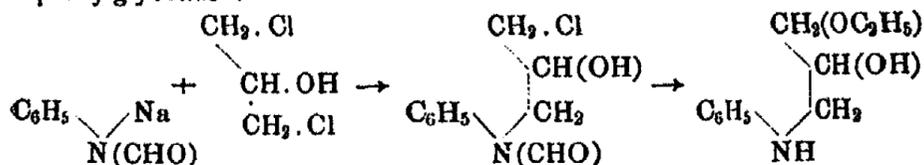
²⁾ Uebrigens macht sich Hantzsch hier selbst der mir (s. oben) vorgeworfenen »Unrichtigkeit« bezüglich des Ausdrucks »alkalisch nicht kuppeln« schuldig. Früher sagte er, dass Fischer's Salz »sich nicht mit Phenolon in alkalischer Lösung zu Farbstoffen verbindet« (S. 1715). Dies thut es aber nach 5—6 tägigen Stehen in merkbarer Weise, auch wenn etwas überschüssiges Alkali zugegen ist. — Die HH. V. Meyer und Jacobson schlagen (in ihrem Lehrbuch, Band II, S. 303, s. dort auch die Begründung) für das Isomere des Fischer'schen Salzes, das Hantzsch'sche »labile« Salz, die Formel
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \vdots \text{N} \\ \vdots \text{SO}_3\text{K} \end{array}$$
 vor, die vielleicht der von Fischer und mir und der von Claus empfohlenen vorzuziehen ist. Für mich ist es von untergeordnetem Interesse, welches von diesen Symbolen man wählt; wesentlich ist mir nur der Hinweis, dass die Annahme der Structurisomerie dem Verhalten der beiden Salze besser entspricht als die Annahme der Raumisomerie.

631. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Ueber eine
Synthese des Chinolins (und Skatols).

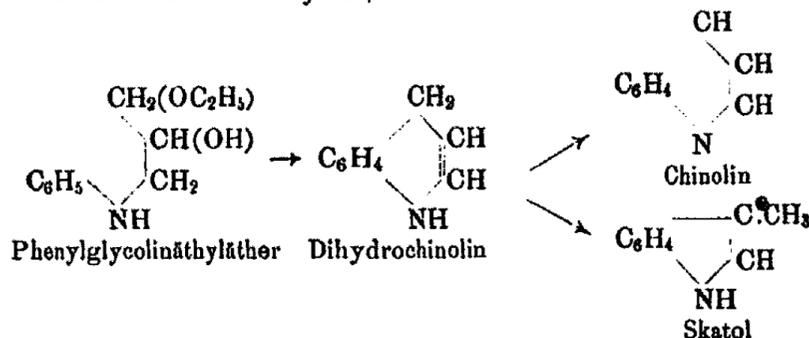
(Eingegangen am 13. December.)

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden in der Absicht ausgeführt¹⁾, ein zweifach hydrirtes Chinolin synthetisch darzustellen und in Bezug auf seinen allgemeinen Charakter mit dem inzwischen eingehend von Bamberger und Lodter²⁾ untersuchten Dihydro-naphtalin zu vergleichen. Aus der Wechselwirkung von Dichlorhydrin und Anilin sollte — so hofften wir wenigstens — ein Anilidoxychlorpropan, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Cl$ und aus diesem durch Elimination von Wasser und Salzsäure das gewünschte Dihydrochinolin hervorgehen.

Dieses Ziel ist nicht erreicht worden. Durch Einwirkung von Dichlorhydrin auf Natriumformanilid und nachfolgende Verseifung mit alkoholischem Kali wurde zunächst der Aethylester des »Monophenylglycolins«:



und aus diesem durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd ein Gemenge von Chinolin, Skatol, Anilin und einer secundären Base erhalten, in welcher möglicherweise das zweifach hydrirte Chinolin vorliegt. Wir vermuthen, dass dieses wohl zunächst entsteht, weiterhin aber theils zu Chinolin oxydirt, theils zu Skatol isomerisirt wird:

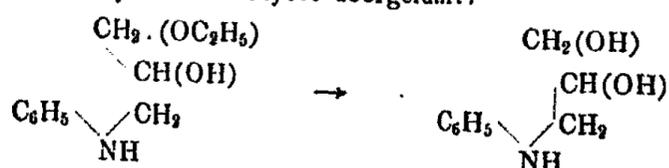


¹⁾ Diese Untersuchung habe ich mit Herrn Dr. Kitschelt vor 4 Jahren in München ausgeführt und durch Herrn Blaskopf kürzlich in Zürich theilweis wiederholen und vervollständigen lassen. Da sie aber immer noch durchaus unvollständig und in vieler Beziehung der genaueren Durcharbeitung bedürftig ist, war sie nicht zur Veröffentlichung bestimmt. Dasselbe erfolgt jetzt dennoch mit Rücksicht auf die eben erschienene, sehr interessante Mittheilung von Ciamician. Die Untersuchung wird nicht fortgesetzt. Herrn K. Blaskopf spreche ich auch an dieser Stelle für seine vortreffliche Unterstützung meinen besten Dank aus. B. ²⁾ Diese Berichte 26, 1833.

Während das Chinolin in nicht unerheblicher Menge erzeugt wird, ist die Ausbeute an Skatol eine so winzige, dass wir dasselbe nur in unreinem (öligem) Zustand zu isolieren vermochten. Immerhin decken sich die Eigenschaften der von uns erhaltenen Substanz so genau mit denen des Skatols, dass an der Identität beider wohl kaum zu zweifeln ist.

Die Umlagerung des Dihydrochinolins zu Skatol (Verlegung der Methylengruppe aus dem Ringsystem in die Seitenkette) wäre als eine Umkehrung der bekannten Synthese von Hydrochinolinen aus Indolen zu betrachten.

Durch heisse, concentrirte Salzsäure haben wir den erwähnten Ester in das entsprechende Glycol übergeführt:



in der Hoffnung, mit letzterem das erwünschte Ziel eher erreichen zu können; allein auch in diesem Fall wurden (unter Anwendung von Chlorzink) nur die bereits erwähnten Producte, Chinolin, Skatol etc., erhalten¹⁾.

Monophenylglycolinäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

Man giebt zu der unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbad erwärmten Lösung von 100 g Formanilid in 250 g absolutem Alkohol eine aus 19 g Natrium und 250 g Alkohol hergestellte Aethylatlösung und versetzt alsdann — unbekümmert um das inzwischen ausgeschiedene Natriumformanilid — auf ein Mal mit 106 g Dichlorhydrin. Der sofort beginnende Umsatz ist an reichlicher Kochsalzausscheidung erkennbar. Nach halbstündigem Erwärmen verseift man die Formylverbindung im nämlichen Kolben durch Zusatz von 140 g Kaliumhydroxyd, gelöst in der fünffachen Menge Alkohol. Es tritt eine lebhaft Reaction ein, weshalb es rathsam ist, die Flüssigkeit öfters herumzuschwenken. Bildung von Ameisenäther macht sich am Geruch bemerkbar. Nach etwa einstündigem Erhitzen saugt man die anorganischen Salze von der allmählich dünnflüssig und hell braungelb-

¹⁾ Erst nach Abschluss der Versuche sahen wir, dass O. Fischer und German, diese Berichte 16, 710, durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin und Chlorzink Skatol erhalten haben. Diese Synthese beruht jedenfalls auf denselben Vorgängen wie die unsere. Die Genannten erwähnen auch, dass in sehr geringer Menge ein nach Chinolin riechender Körper gebildet wird, vielleicht das mit Skatol isomere Dihydrochinolin. Der Geruch ist wohl auf Chinolin selbst zurückzuführen. — Durch Einwirkung von Anilin auf Dichlorhydrin hat Claus (Diese Berichte 8, 242) Dianilidohydrin erhalten.

gewordenen Lösung ab; nachdem noch einige Stücken Stangenkali hinzugefügt sind, wird der Alkohol grösstentheils fortdestillirt und zum Schluss so lange ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit getrieben, bis das Destillat die Anilin-Chlorkalkreaction nicht oder kaum mehr zeigt.

Die im Kolben verbleibende braune Oelschicht wird abgehoben, mit dem Aetherextract der darüber befindlichen wässrig-alkalischen Lösung vereinigt, mittels geglühter Potasche getrocknet und der fractionirten Destillation unter stark vermindertem Druck unterworfen. Bei 15—20 mm geht innerhalb 180—225° ein nahezu farbloses, in der Vorlage sehr rasch zu einer hellgelben, harten Krystallmasse erstarrendes Oel über. Die nachfolgende, bis 280° destillirende, dunklere und schliesslich hellroth gefärbte Fraction ist selbst durch starke Abkühlung nur sehr unvollständig und nur in langer Zeit zum Erstarren zu bringen. Im Kolben hinterbleibt in nicht unbeträchtlicher Menge eine dunkelbraune, äusserst zähflüssige, harzige Masse¹⁾.

Die zuerst übergehende, leicht erstarrende Fraction — weitans überwiegend aus dem in der Ueberschrift bezeichneten Körper bestehend — wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und Ligroin, schliesslich aus reinem Ligroin auf constanten Schmelzpunkt gebracht.

Monophenylglycolinäthyläther siedet unter einem Druck von 40 mm bei 217° (Faden im Dampf), schmilzt bei 61.5° und besitzt einen schwachen, aber charakteristischen Geruch. In den üblichen organischen Solventien ist er leicht, schwierig nur in Ligroin — besonders kaltem — löslich. Auch Wasser nimmt ihn nicht unerheblich auf und scheidet ihn auf Zusatz von Lauge wieder ab.

Analyse: Ber. für $C_{11}NH_{17}O_2$.

Procente: C 67.69, H 8.72, N 7.18.

Gef. » » 67.56, » 8.96, » 7.46.

Ueber die Krystallform theilt uns Herr Prof. Haushofer gütigst Folgendes mit:

»System: rhombisch.

Dünne, an den Rändern durch gewölbte Flächen begrenzte Täfelchen (s. Figur), welche nur die annähernde Messung der rhombischen Grundfläche mit dem ebenen Winkel = 40° gestatteten. Ebene der optischen Axe in der längeren Diagonale. Die spitze Bisectrix

¹⁾ Der Glycolinäther lässt sich aus dem im Kolben verbleibenden Oel statt durch Vacuumdestillation auch durch Extraction mit kochendem Petroläther darstellen, von welchem man übrigens bei der Schwerlöslichkeit der Substanz recht viel braucht. Die ersten Extracte setzen die Substanz als bald erstarrendes Oel beim Erkalten ab; die späteren Auszüge nehmen so viel andere Substanzen mit auf, dass ein Festwerden des Oels auch durch starke Abkühlung nicht mehr bewirkt werden kann.

(I Mittellinie) steht senkrecht auf der Tafelfläche. Im convergenten, polarisirten Licht sind die Bilder beider Axen sichtbar.«



Die völlig farblosen Krystalle färben sich in der Atmosphäre des Laboratoriums — besonders wenn sie noch nicht ganz rein sind — lebhaft blauviolett. Sie lösen sich leicht in Mineralsäuren auf; die Salze konnten indess nur in öligem Zustand erhalten werden. Platinchlorid giebt eine goldgelbe Fällung, welche sich sehr leicht schwärzt. Kaliumbichromat färbt die saure Lösung braungrün, ebenso Eisenchlorid in der Hitze.

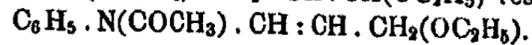
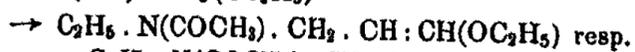
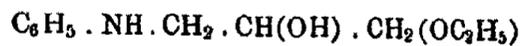
Herr Dr. Kitschelt hat auch das Nitrosamin und die Acetylverbindung des Aethers bereitet und analysirt. Letztere, durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat dargestellt, stellt ein schwach gelbes, zähflüssiges Oel dar, dessen Stickstoffgehalt:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NO_2$.

Procente: N 6.39.

Gef. » » 6.38, 6.42

darauf hinweist, dass die Acetylierung unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser verläuft:



Das Nitrosamin stellt ein gelbliches, in den organischen Solventien (ausser Ligroin) leicht lösliches Oel dar, welches auch von Wasser, besonders heissem, nicht unbeträchtlich aufgenommen wird. (N ber. für $C_{11}H_{16}N_2O_3 = 14.5$ pCt., gef. von Dr. Kitschelt: 13.1 pCt.).

Ueberführung von Phenylglycolinäther in Chinolin (und Skatol)¹⁾.

20 g Glycolinäther werden in einem geräumigen, im Oelbad befindlichen Kolben geschmolzen, bei etwa 70° portionenweise mit 10 g Phosphorpentoxyd versetzt und sofort unter Rückflusskühlung gebracht. Die sich stark erwärmende, weisse Dämpfe ausstossende Reaktionsmasse wird, nachdem keine Einwirkung mehr erkennbar ist, mit Wasser versetzt und nach Hinzufügung verdünnter Schwefelsäure durch einen Dampfstrom von dem darin enthaltenen Skatol befreit. Es wurde dem ölig getrübbten Destillat durch Aether entzogen und durch seinen starken, reinen Skatolgeruch, durch die intensive Fichtenspahnreaction, durch die Blaurothfärbung, welche Salzsäure hervorrief, als Skatol erkannt. Leider gelang es uns nur ein einziges Mal, dasselbe in krystallisirter Form zu erhalten, allein auch dann so sehr mit Oel durchsetzt, dass eine Identificirung durch Schmelzpunkts-

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn Blaskopf und mir.

bestimmung unmöglich war. Mit Bestimmtheit können wir daher unsere Substanz nicht — wohl aber mit hohem Grade von Wahrscheinlichkeit — für Skatol erklären.

Der saure Kolbenrückstand wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt. Das intensiv nach Chinolin riechende, reichlich mit Oeltropfen durchsetzte Destillat löste sich in verdünnter Schwefelsäure klar auf; man engte die Lösung auf dem Wasserbad ein und versetzte sie nach dem Erkalten mit gesättigter Pikrinsäurelösung. Das reichlich sich ausscheidende Pikrat wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren erst aus kochendem Wasser, dann aus Benzol auf constanten Schmelzpunkt gebracht. Es krystallisirte in glänzenden gelben Nadelchen und schmolz scharf bei 202.5° — genau übereinstimmend mit einer vergleichshalber dargestellten Probe von Skraup'schem Chinolinpikrat. Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Base zeigte alle Eigenschaften des Chinolins.

Analyse des Pikrats: Ber. für $C_{15}H_{10}.N_4O_7$.

Procente: N 15.65.

Gef. » » 15.80.

Die Mutterlaugen des Salzes wurden alkalisch gemacht und ausgeäthert. Ein Strom von Salzsäuregas, in die getrocknete Aetherlösung geleitet, schied ein weisses Chlorhydrat ab, welches — mit Chloroform gewaschen — bei 192° schmolz und sich als salzsaures Anilin erwies. Die daraus in Freiheit gesetzte Base zeigte reinen Anilingeruch, gab die Chlorkalkreaction und lieferte mit Kaliumcyanat Monophenylharstoff vom Schmp. 145.5° . Mit salpetriger Säure behandelt gab sie Diazobenzol.

In der ätherischen Mutterlauge hinterbleibt das Chlorhydrat einer Base, über deren Natur wir nichts Bestimmtes aussagen können. Sie wurde aus der sauren wässrigen Lösung in Form des Nitrosamins abgeschieden, als solches durch Aether extrahirt und in bekannter Weise regenerirt. Ihr Geruch ist stechend, cymol- und zugleich chinolinartig. Möglich, dass sie das gesuchte Chinolindihydrid ist resp. enthält.

In saurer Lösung mit Nitrit zersetzt, liefert sie ein öliges Nitrosamin; sodahaltiges Permanganat, ebenso eine Lösung von Brom in Chloroform werden momentan entfärbt. Silbernitrat und Platinchlorid werden schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen reducirt.

Monophenylglycolin, $C_6H_5.NH.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$.

10 g Monophenylglycolinäther werden mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure 10 Stunden auf $150-155^{\circ}$ erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter dem Druck des Chloräthyls, welches als flüssige Schicht auf dem wässrigen Rohrinhalt schwimmt. Letzterer wird mit

Soda alkalisch gemacht und zur Trockne eingedampft. Dem Rückstand wird das in der Ueberschrift bezeichnete Glycol durch absoluten Alkohol entzogen. Der Alkoholrückstand wird im Vacuum fractionirt.

Das Glycolin destillirt unter einem Druck von 35—40 mm bei 235°, von 50 mm bei 249° (Faden im Dampf bis 100°) als hell rein-gelbes, zähflüssiges Oel, welches durch Reiben mit dem Glasstab zum Erstarren gebracht wird. Aus warmem Benzol krystallisirt es als feines Pulver vom Schmelzpunkt 52°. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}NO_7$.

Procente: C 64.67, H 7.78, N 8.38.

Gef. « » 64.72, 64.91, » 7.82, 7.85, » 8.38.

Es ist leicht in Säuren löslich, lieferte aber keine krystallisirten Salze. Hr. Dr. Kitchelt hat noch Folgendes festgestellt: Kaliumbichromat erzeugt in der schwefelsauren Lösung eine grünbraune, bald dunkelnde, in der Hitze eine grüne Färbung. Eisenchlorid färbt gelbbraun.

Die Acetylverbindung, ein gelbliches Oel, zeigt einen Stickstoffgehalt, welcher der Formel $C_6H_5 \cdot N \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot (OCOCH_3)$ (vgl. oben) entspricht.

Analyse von Dr. Kitchelt: Ber. für $C_{13}H_{16}O_3N$.

Procente: O 6.01.

Gef. » » 6.15.

Die Benzoylverbindung — mittels Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt — krystallisirt aus Alkohol in Form harter, glänzender Tafeln vom Schmelzpunkt 113°. Leicht löslich in den organischen Solventien.

5 g Glycolin wurden mit 15 g geschmolzenem und nach dem Erkalten fein zerriebenem Chlorzink im Oelbade $\frac{1}{2}$ Stunde auf 230° erhitzt und dann in der oben für die Chinolinsynthese angegebenen Weise verarbeitet. Auch hier konnte die Entstehung von Chinolin, Skatol, Anilin und einer secundären Base constatirt werden. Das Chinolin wurde als Pikrat zur Analyse gebracht.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}N_4O_7$.

Procente: N 15.65.

Gef. » » 15.90.

Zum Schluss noch einige Worte der Erwiderung auf die sehr interessanten Mittheilungen Ciamician's. Wenn sich das Dihydro-trimethylchinolin seinen Eigenschaften nach wirklich als ein Glied der Indolgruppe erweisen sollte, so würde ich ihm gewiss nicht die

Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C \cdot CH_3 \\ \diagdown CH \\ \diagup CHCH_3 \\ \diagdown NCH_3 \end{array}$, sondern eine derjenigen des Indols nach-

gebildete (wie sie auch von Ciamician angeführt ist) zuertheilen. Allein gerade die von meinem Gegner hervorgehobene starke Basicität jenes Körpers lässt die Zugehörigkeit zur Indolgruppe — die »Kernhomologie« mit dem Trimethylindol — doch wohl noch als zweifelhaft erscheinen. Es wäre erst durch den Versuch festzustellen, ob nicht z. B. auch eine Base $C_6H_4 \begin{matrix} CCH_3 \\ | \\ NHCH_3 \end{matrix} : CH.C_2H_5$ (das aliphatische

Analogon des wie oben formulirten Trimethyldihydrochinolins) die »indolartigen« Eigenschaften des letzteren aufweist, d. h. die Substitution des in der Seitenkette befindlichen Methinwasserstoffatoms durch Acetyl, Phenylazo etc. zulässt. Sehr dankenswerth wäre es, wenn mein verehrter Gegner diesbezügliche Versuche veranlassen wollte.

Die von Marckwald¹⁾ in Erinnerung gebrachten Beziehungen des Pyrrols zum Diphenylamin und Dihydroacridin habe ich nicht übersehen; allein die Unterschiede in der Basicität dieser letzteren Substanzen und ihrer Hydrirungsproducte (wie sie Marckwald ganz in Uebereinstimmung mit mir vermuthet) würden durchaus nicht so tiefgreifend sein wie diejenigen zwischen Pyrrol und Pyrrolin. Die mit der Hydrirung des Diphenylamins und Dihydroacridins Hand in Hand gehende Umwandlung des aromatischen in ein alicyclisches Ringsystem brauchte das Stickstoffatom nicht in Mitleidenschaft zu ziehen. Eine Aenderung des aromatischen (centrischen) Valenzsystems im Pyrrol aber könnte nicht ohne Mitbetheiligung der Imidgruppe erfolgen.

Was die »grosse Analogie« zwischen Cumaron und Inden betrifft, so ist dieselbe wohl möglich, bisher aber experimentell nicht erwiesen. Bis dahin wird man von der Forderung analoger Symbole absehen

und den einen Körper als $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ / \quad \backslash \\ \backslash \quad / \\ CH \end{matrix}$, den anderen als

$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ \backslash \quad / \\ CH \end{matrix}$ formuliren dürfen. Die Annahme des tetravalenten Sauer-

stoffatoms scheint mir in Anbetracht der gasförmig existenzfähigen Verbindung $O(CH_3)_2HCl$ nicht bedenklich. Sollte irgend eine Thatsache bekannt werden, welche mit der von mir befürworteten Auffassungsweise (die ja nur als »ein Versuch« in Vorschlag gebracht wurde)²⁾ nicht übereinstimmt, so würde ich sie selbstredend sofort zurückziehen.

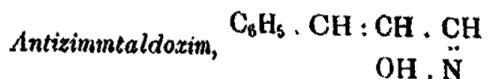
¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 8.

²⁾ Ann. d. Chem. 278, 379.

632. Eug. Bamberger und Carl Goldschmidt: Ueber ein Stereoisomeres des Zimmtaldoxims.

(Eingeg. am 13. December.)

Bei der Oximierung des Zimmtaldoxims entsteht nach der Mittheilung von Dollfuss¹⁾ die Synverbindung. Wir beobachteten — nach seiner Vorschrift arbeitend — dass dabei gleichzeitig auch das bisher übersehene, raumisomere Antioxim gebildet wird. Da die Zahl der (sehr labilen) aliphatischen Antialdoxime noch äusserst gering²⁾ ist, so halten wir es nicht für überflüssig, unsere Beobachtung mitzutheilen.



Den Angaben von Dollfuss folgend, suspendirten wir Zimmtaldehyd in starker Natronlauge und setzten bei mässiger Wärme die anderthalbfache Menge Hydroxylaminchlorhydrat hinzu. Aus der nach kurzer Zeit klar und hellgelb gewordenen Lösung wurde nach 24 Stunden das Gemenge der isomeren Zimmtaldoxime mittels Kohlensäure ausgefällt.

Dem mit Wasser gewaschenen und getrockneten Rohproduct kann durch siedendes, leicht flüchtiges Ligroin (Siedepunkt 40—70°) die Antiverbindung entzogen werden. Sie scheidet sich beim Erkalten in hübschen blumenkohlartig angeordneten Krystallaggregaten ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Petroläther den constanten Schmelzpunkt 64—65° zeigen. In Alkohol, Aether, Benzol etc. ist das neue Oxim erheblich leichter löslich als das ältere.

Analyse: Ber. für C₉H₉NO.

Procente: C 73.47, H 6.12.

Gef. » » 73.55, » 6.02.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann in Benzol.

Ber. M 147

Gef. » 144—154.

Des Vergleichs halber bestimmten wir unter gleichen Bedingungen auch die Moleculargrösse des Synaldoxims:

Ber. M 147

Gef. » 144—149.

Die Umlagerung der Anti- in die Synverbindung erfolgt auch hier durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die ätherische Oximlösung. Das sich ausscheidende Chlorhydrat — weisse Nadeln vom

¹⁾ Hantzsch, Stereochemie 115.

²⁾ Diese Berichte 25, 1919. Und selbst in diesen Ausnahmefällen ist es zweifelhaft, ob man es mit Stereoisomeren zu thun hat.

Schmelzpunkt 138—140° — liefert mit Soda oder Wasser zersetzt das Dollfuss'sche Synzimmtaloxim.

Wie dieses wird auch das neue Raumisomere acetyliert, wenn man es unter Kühlung mit Essigsäureanhydrid übergiesst. Die Lösung, im Vacuum über Kalk verdunstet, hinterlässt ein bei Winterkälte erstarrendes Oel, welches sich bei Krystallisationsversuchen als Gemenge zu erkennen giebt. Aus der erkaltenden Lösung in leicht flüchtigem Ligroin scheidet sich ein Gemisch von glänzenden Nadeln und Blättchen ab, welche grösstentheils mechanisch zu trennen sind. Letztere — durch wiederholte Krystallisation aus Ligroin unschwer zu reinigen — schmelzen constant bei 35.5° und stellen das Acetat des neuen Aldoxims in reinem Zustand dar. In Alkohol, Aether etc. sind sie sehr leicht, in niedrig siedendem, kaltem Ligroin aber ziemlich schwer löslich. Durch Abkühlung oder Verdunstung werden stets nur Blättchen erhalten. Hr. Goldschmidt fand bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$.

Procente: N 7.4.

Gef. » » 7.3.

Die oben erwähnten Nadeln, zunächst bei 43—45° sich verflüssigend, erhöhten ihren Schmelzpunkt bis auf 57°¹⁾, als sie wiederholt aus siedendem Petroläther umkrystallisirt wurden. Zu weiterer Reinigung reichte das Material nicht aus. Ohne Zweifel liegt hier das durch Isomerisation entstandene Acetat des Synzimmtaloxims vor, dessen Schmelzpunkt — nach Dollfuss bei 69—70° liegend — durch geringe Beimengungen des nicht gänzlich beseitigten Raumisomeren herabgedrückt wird. Dafür spricht, dass dieses Acetat¹⁾ — in Uebereinstimmung mit den Angaben von Dollfuss — schon beim Erwärmen mit Wasser deutlichen Geruch nach Essigsäure entwickelt.

Das in Blättchen krystallisirende Antiacetat (s. oben) zeigt diese Erscheinung der leicht erfolgenden Essigsäureabspaltung nicht: 0.1 g verbrauchten — nachdem sie einige Minuten in wässrig-alkoholischer Lösung erwärmt worden waren — 0.55 ccm $\frac{1}{10}$ normal Natronlauge; nachdem 5 ccm derselben Lauge zugesetzt und abermals erwärmt worden war, waren zum Zurücktitriren 4.95 ccm einer correspondirenden Salzsäure erforderlich¹⁾. Es hatte also keine oder wenigstens keine irgend erhebliche Essigsäureabspaltung stattgefunden.

Das Dollfuss'sche Zimmtsyaldoxim hinterbleibt — nachdem das Raumisomere durch Ligroin extrahirt worden ist (s. oben) — und kann durch Krystallisation aus kochendem Benzol leicht gereinigt werden. Es schmilzt 3.5° höher als Dollfuss angegeben, nämlich bei 138.5°. (Bornemann [diese Ber. 19, 1512] 134—136°).

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. Häuptli.

Man kann die beiden Raumisomeren auch mittels hochsiedenden Ligroins trennen; aus der noch heissen Lösung krystallisirt zunächst das Syn- und erst beim Erkalten das Antioxim. Beide müssen durch wiederholte Krystallisation gereinigt werden.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass — wie zu erwarten war — die Synverbindung die stabilere ist.

Zürich, chem.-analytisches Laborat. d. eidgenöss. Polytechnicums.

638. Br. Pawlewski: Ueber die Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Dinitrodiazoamidobenzole.

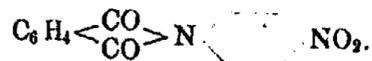
(Eingegangen am 28. November.)

Beim Erwärmen von $(4) \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(1)}{\text{N}} : \overset{(1)}{\text{N}} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (4) mit einem Ueberschuss von Phtalylchlorid in einem Kölbchen auf dem Drahtnetz, lässt sich eine Auflösung der Dinitrodiazoamidoverbindung als eine ziemlich deutliche, mit Salzsäuregasentwicklung verbundene Reaction beobachten. Nach dem Erwärmen der Masse bis zum Sieden erstarrt dieselbe gänzlich zu einer körnigen braunen Masse. Dieses rohe Reactionsproduct wurde mit kochendem Xylol, kochendem Alkohol von 95° Tr, dann mit kochendem Eisessig und zuletzt mit Methylalkohol gewaschen. In diesen Flüssigkeiten ist der erhaltene Körper fast ganz unlöslich. Das derart gereinigte Reactionsproduct stellt ein weisses, körniges Pulver dar, welches bei 262—264° schmilzt. In Krystallen konnte ich diese Substanz nicht erhalten, da sie, wie oben gesagt wurde, fast unlöslich ist.

Analyse: Ber. Procente: H 3.24, C 62.54, N 11.32.

Gef. » » 3.17, » 62.49, » 11.20;

was der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ entspricht. Der hier erhaltene Körper ist demnach das Paranitrophtalanil von der Structur



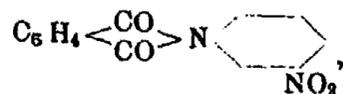
Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 30 pCt. der Menge des angewandten Paradinitrodiazoamidobenzols.

Das Phtalylchlorid wirkt noch leichter auf *m*-Dinitrodiazoamidobenzol ein. Hier entwickelt sich die Salzsäure noch reichlicher; man bekommt eine feste braune Masse, welche auf die oben beschriebene Art gereinigt wurde. Das nach der Reinigung erhaltene feine Pulver krystallisirt aus grossen Mengen von kochendem Eisessig in zolllangen Nadeln, welche bei 242—244° schmelzen.

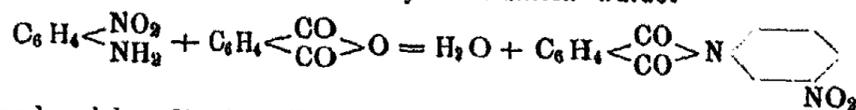
Analyse: Ber. Procente: H 3.72, C 63.10, N 11.37.

Gef. » » 3.45, » 62.70. —

Somit ist dieser zweite Körper das *Metanitrophtalanil*, $C_{14}H_9N_2O_4$ von der Constitution:



welches bereits früher von Gabriel¹⁾ durch Zusammenschmelzen von Metanitrilanilin mit Phtalsäureanhydrid erhalten wurde:



und welches dieselben Eigenschaften hat, wie der von mir dargestellte Körper.

Auf Grund der beobachteten Einwirkung von Phtalylchlorid auf Dinitrodiazoamidobenzole lässt sich vermuthen, dass Phtalylchlorid mit Nitranilinen ebenfalls dieselben Nitrophtalanile liefern wird. Der Versuch bestätigt vollkommen, wie ich in Kurzem zeigen werde, diese meine Vermuthung.

Lemberg, November 1894. K. K. Technische Hochschule.

634. A. C. Christomanos: Ueber künstliches Eis.

(Eingegangen am 1. December.)

Das künstliche Eis ist heutzutage ein wichtiger Handelsartikel geworden, ganz besonders aber kann es in heissen Ländern, denen es an natürlichem Eise fehlt, als unentbehrlich angesehen werden, da seine Anwendung zum Kühlen des Trinkwassers und zur Conservirung von Getränken und Speisen etc. immer allgemeiner wird. Nach Erledigung der Frage, nach welcher Methode erzeugtes künstliches Eis wohl das vom hygienischen Standpunkte empfehlenswerthe sei, beschäftigte die Hygieniker die Reinheit des Eises und dessen Bakterienreichthum. Nach Tellier's System mittels Dimethyläther oder Methylchlorid erzeugt, wird das Eis zu kostspielig und haftet demselben oft ein widerlicher Geruch infolge der Diffusion durch die Wandungen der Gefrierkammern an; die Methode durch flüssige Kohlensäure ist nicht überall durchführbar und Carré's Eismaschine mit der Luftpumpe und der Absorption der Wasserdämpfe durch Schwefelsäure taugt nicht für den Grossbetrieb; demnach kann man Carré's Ammoniak-Eismaschine als die am meisten gebrauchte betrachten. So wie diese Maschinen heutzutage hergestellt werden, ist an eine Verunreinigung der Gefrierflüssigkeit durch Ammoniak

¹⁾ Diese Berichte 11, 2260.

und der Gefrierkammern durch diese nicht mehr zu denken. — Weiterhin handelte es sich darum, ob es gerathen sei, die Temperatur des Trinkwassers, Bieres oder Weines durch Einlegen von Stücken künstlichen Eises zu erniedrigen, oder ob die Kühlung sich bloß auf das Einstellen von Gefässen mit diesen Flüssigkeiten in Eisschränken zu beschränken habe.

Waren schon Beanstandungen des directen Gebrauches von reinem Natureis vorgekommen, so musste die Verwendung des künstlichen Eises zu diesem Zwecke um so mehr Zweifel hervorrufen, als dessen Gesundheitszuträglichkeit in erster Linie mit der Reinheit des zur Eiszeugung verwendeten Wassers zusammenhängt.

Die Bakteriologen erforschten die Uebertragung der Mikroben aus dem Wasser in das Eis und fanden, dass weder die Temperaturerniedrigung die Anzahl der Bakteriencolonien vermindert, noch auch das Gefrieren des Wassers deren Existenz Einhalt thut¹⁾. Es ist im Gegentheil nur bestätigt worden, dass bakterienreiches Wasser auch ein bakterienführendes Eis giebt, wenn auch andererseits²⁾ nachgewiesen wurde, dass beim Gefrieren des Wassers und der darüber hinausgehenden Abkühlung des Eises ein grosser, oder richtiger gesagt, der grösste Theil (90 pCt.) der Bakterien zu Grunde gehen. Berliner Wasser, von dem 1 ccm 25000 Bakterien enthielt, zeigte nach der Verwandlung in Eis von -10° nur mehr 2300³⁾ solche Colonien und nach einer 10stündigen Unterhaltung dieser niedrigen Temperatur enthält ein derartiges Eis kaum mehr als 400, aus welchen, nach dem Wiederschmelzen und Stehenlassen des resultirenden Wassers an der Luft, sich neuerdings eine grosse Anzahl von Bakteriencolonien herabildet.

Ferner ist es eine bekannte Thatsache, dass auch reines Natureis niemals ganz bakterienfrei befunden wurde. Im Eise des Wassers vom Spree-Flusse oberhalb Berlin wurden 1887 in 1 ccm 1700 Colonien gezählt; das Natureis des Wassers vom Genfer See bei Lausanne hatte deren 210 und in 1 ccm Wasser aus frisch gefallenem Hagel fanden sich⁴⁾ 72 Colonien.

Daraus folgt nothwendig, dass reines und hygienisch unbeanstandetes Wasser in Eis verwandelt ein Eis liefern muss, das reiner und gesundheitszuträglicher ist als das Natureis. Man kann also das bakteriologische Axiom, »Eis aus unreinem Wasser kann niemals

¹⁾ Prudden T. Mitchell, über die Bakterien des New Yorker Eises, in P. Baumgarten's Jahresber. üb. d. Fortschritte der Lehre der pathogenen Organismen. III. Jahrg. 1887, S. 424.

²⁾ Bordoni Uffreduzzi, über biologische Untersuchung des Turiner Eises, Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenkunde 1887, Bd. II, S. 489.

³⁾ C. Fräpkel, Zeitschrift f. Hygiene 1886, S. 302.

⁴⁾ W. M. Fontin, Zeitschr. f. Mikroskopie 1890, S. 248.

rein sein« umkehren und sagen »Eis aus reinem Wasser ist absolut rein«. Finden sich aber im Eise Bakterien, so stammen sie aus dem ursprünglichen Wasser, sind aber stets weniger als die des Wassers, woraus das Eis erzeugt wurde. Merkwürdigerweise zeigen auch die im Wasser aufgelösten Körper die Tendenz, sich mit der Temperaturerniedrigung und Eisbildung auszuschcheiden, und dies zu beweisen ist der Zweck der hier mitgetheilten Beobachtung.

Nach A. Heyroth¹⁾ zeigte künstliches Eis aus Berlin im Winter 1887 in jedem Cubikcentimeter 0—1610 Mikrobenkeime und ergaben die Analysen des Wassers sowohl, wie auch des daraus erhaltenen Eises folgende Resultate:

Bestandtheile 1 Liters in Milligrammen	Wasser	Eis
Summe der festen Bestandtheile (Verdampfungsrückstand)	365.0	285.0
Glühverlust dieses Rückstandes	92.5	142.5
Oxydirbarkeit durch Chamäleonlösung (organische Substanzen)	2.4	25.9
Chlor	38.0	68.0
Salpetersäure	Spur	—
Salpetrige Säure	—	—
Ammoniak	—	0.7
Kalk	133.7	55.1

Aus diesen Ergebnissen wurde gefolgert, dass bei der Umwandlung von Wasser in Eis zwar die meisten der festen Bestandtheile des Wassers ausgeschieden werden, sodass nur $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Quantität derselben im Eise zurückbleibt, während die organischen Substanzen und das Ammoniak viel spärlicher abgeschieden werden als die Kalksalze des Wassers. Ohne im Geringsten diese Zahlen angreifen zu wollen, bin ich der Meinung, dass obige Schlussfolgerung modificirt werden könnte, wenn es sich herausstellte, dass das Eis höchstens von der Eismaschine Ammoniak angezogen habe, indem sonst anzunehmen wäre, dass beim Gefrieren des Wassers Ammoniak erzeugt worden sei, da doch das Wasser vor dem Gefrieren kein Ammoniak enthielt.

Immerhin ist die gleichzeitig gemachte Beobachtung von Interesse, dass besonders dann das Eis viele Bakterien enthielt, wenn es auch einen grossen Gehalt von Ammoniak und organischen Substanzen aufzuweisen hatte, obgleich diese Bemerkung richtiger auf Wasser als auf Eis zu beziehen wäre und auch die Anwesenheit von salpetriger Säure nicht unerwähnt hätte bleiben sollen.

Noch beredter demonstirt sich die Eigenschaft des gefrierenden Wassers, Chloride und Kalksalze, sowie den grössten Theil der darin enthaltenen organischen Stoffe abzuschneiden, aus einer anderen Ver-

¹⁾ Mittheilungen des Kaiserl. Deutschen Gesundheitsamtes, Berlin 1888.

suchsreihe des Kaiserl. Deutschen Gesundheitsamtes mit zwei Proben von Spreewasser aus den Jahren 1885 (A) und 1886 (B):

Bestandtheile 1 Liters	A		B	
	Wasser	Eis	Wasser	Eis
Verdampfungsrückstand	185.1	15.3	198.7	20.5
Glühverlust desselben	80.0	6.0	74.6	11.5
Chlor	19.8	1.6	22.9	—
Kalk	50.1	—	57.5	—
Ammoniak	0.16	0.65	0.1	0.21
Organische Substanz (Oxydirbarkeit)	20.4	2.7	16.8	4.37

Auch hier ist es schwer zu begreifen, wie Kunsteis aus Wasser mit weniger Ammoniak, das doch den hauptsächlichsten Index für eine Infection abgibt, durch das blosse Gefrieren eine Anreicherung von Ammoniak aufweist. Wurde dagegen mit der Entnahme der Wasserprobe auch ein auf dem Wasser schwimmendes Eisstück aus der Spree geschöpft, so können die eben verglichenen Zahlen keinen Beweis für das Gesagte abgeben, da möglicherweise das Eisstück aus einer anderen, vielleicht mehr inficirten Flussstelle herstammte.

Die angeführten Beobachtungsfälle der Erscheinung einer Abscheidung von in Wasser gelösten Substanzen durch künstliches Gefrieren sind die einzigen, die ich in der mir zu Gebote stehenden Literatur auffinden konnte, ausser wenn man dieselben durch die seit Jahrhunderten bekannte Thatsache vervollständigen wollte, dass die Schiffsfahrer nordischer Meere bei Trinkwassermangel Wasser trinken, das sie sich selbst durch Schmelzen von herumschwimmenden Blöcken klaren Eises bereiten, eine Thatsache, deren erste Erwähnung, wenn ich nicht irre, Aristoteles, dem grössten Naturforscher des Alterthums, zuzuschreiben ist.

Die Unzulänglichkeit des Trinkwassers in Athen aus der Wasserleitung Kaiser Hadrians, das kaum 40 Liter täglich pro Einwohner beträgt, die grosse Ausdehnung der Stadt, derzufolge ihre Umgebung nicht in den Complex der Wasserleitungsröhren inbegriffen ist, und die Installation der Eisfabriken in dieser Umgebung, woselbst dieselben zur Eisbereitung auf das Brunnenwasser angewiesen sind, erheischen grosse Vorsicht beim Gebrauch des Athener künstlichen Eises. Infolge einer Meinungsverschiedenheit über die Gesundheitszuträglichkeit des künstlichen Eises aus einer Vorstadt Athens unternahm ich die Untersuchung dieses Eises, deren Resultate wegen der daraus hervorgehenden Schlüsse nicht uninteressant sein dürften.

Auf meine Veranlassung wurden sämtliche Gefrierzellen mit Wasser aus der Athener Wasserleitung gefüllt, die Gefrierung schroff eingeleitet und lange andauern gelassen, sodass das erzeugte Eis eine Temperatur von -12° C. zeigte. Die herausgenommenen Eisplatten erwiesen sich dann aus zwei verschiedenen und wohl zu unterschei-

denden Schichten zusammengesetzt: aus einem inneren, weisslich trüben und leichtbröckligen Kern (Trübeis) und aus einer diesen Kern vollkommen einschliessenden Schicht ganz farblosen und durchsichtigen, harten und schwer spaltbaren Eises (Klareis). Die Temperatur beider Schichten war nahezu die gleiche, — 10 bis — 12°. Statt, wie gewöhnlich, zur Probenahme die Eisplatten quer zu durchsägen und dann schmelzen zu lassen, wurden ungesäumt beide Schichten mittels Stemmeisens von einander getrennt und so aus einer Platte von 24 kg Gewicht 18 kg äusseres Klareis und 6 kg inneres Trübeis gewonnen. Nach dem Schmelzen der beiden Eisformen wurde zur Analyse des Athener Trinkwassers sowohl, als auch des aus jeder Eisart erhaltenen Wassers geschritten.

Bestandtheile 1 L in Milligrammen.	24 kg Athener		
	Trinwasser Mai 1893.	18 kg Klareis.	6 kg Trübeis.
Verdampfungsrückstand bei 160°	362.2	31.0	1355.8
Ammoniak	—	—	—
Salpetrige Säure	—	—	—
Salpetersäure	4.0	2.2	10.0
Chlor ¹⁾	55.6	—	222.6
Schwefelsäure (SO ₃)	15.9	—	63.6
Kalk	118.3	9.0	449.3
Magnesia	23.1	1.5	92.4
Org. Substanzen (Albuminoidammoniak)	—	—	—
„ „ N frei (Oxydirbarkeit)	30.0	2.3	105.5
Totale Härte	15°	1.5°	57.0°
Chlornatrium ¹⁾	75.0	—	355.5

Ist an und für sich die Herabminderung der Bestandtheile des Klareises erstaunlich, so frappirt geradezu die mit mathematischer Genauigkeit vollzogene Concentration der vom Klareis ausgeschiedenen Bestandtheile des ursprünglichen Wassers im Trübeise. Schon Prudden (l. c.) erklärt die von ihm beobachtete Anhäufung von Bakterien im trüben Eise, indem er annimmt, dass die Bakterien sich zu den die Trübung des Eises hervorrufenden Luftblasen hingezogen fühlen (!), und so auf eine Differenz zwischen Klareis und Trübeis hindeutet.

Noch beredter war eine zweite Versuchsreihe mit künstlichem Eise aus dem Brunnenwasser der Eisfabrik. Auch hier bildete das Eis die beiden im vorigen Versuche erwähnten Schichten, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Temperatur des Eises fast — 9° C. betrug und dass der innere, schneeige Kern aus Trübeis noch stets

¹⁾ Ueber den auffallenden Chlorgehalt des Athener Wassers werde ich in einem nächsten Aufsatz berichten.

eine gewisse Quantität Wasser enthielt, das dem Erstarren entgangen war. Es wurde demnach beim Zertheilen der Eisplatte auch das nicht gefrorene Wasser eigens aufgefangen und für sich analysirt, wobei es sich zeigte, dass gerade dieses Wasser der Träger des grössten Theiles der Bestandtheile des ursprünglichen Wassers geworden war:

Bestandtheile 1 L. Summe der festen Bestandtheile	Brunnen-			Nicht	
	Athener Wasser Mai 1892	wasser der Eisfabrik	Wasser aus Klareis	Wasser aus Trübeis	ge- frorenes Wasser
366.0	640.0	5.5	202.0	8680.0	
Kalk	118.0	190.0	—	405.0	4605.0
Chlor	72.4	78.1	—	309.2	215.5
Organische Substanzen Nfrei	12.0	14.0	—	30.0	275.0
Ammoniak	—	—	—	—	—
Salpetrige Säure	—	—	—	—	—
Salpetersäure	2.0	4.0	—	Spuren	35.0

Eine 25 kg wiegende Eisplatte, auf die oben angeführte Weise zerlegt, ergab:

Klareis	18.55 kg
Trübeis	6.00 »
Ungefrorenes Wasser	0.45 »

Der Gesamtchlorgehalt der ganzen Eisplatte bestand aus 25×0.0781 (Chlorgehalt im Liter Brunnenwassers) = 1.953 g. Dieselben vertheilten sich nun in der Eisplatte wie folgt:

18.55 kg Klareis enthielten an Chlor	0.000 g
6.00 » Trübeis zu 0.3092 pro Liter	1.856 »
0.45 » Wasser » 0.2155 » »	0.097 »
Gramm Chlor 1.953 g	

Aus dem Gesagten geht hervor, dass vom hygienischen Standpunkte das glasartige, durchsichtige Klareis viel reiner und der Gesundheit zuträglicher ist, als das undurchsichtige Trübeis. Wird nun überdies das käufliche Eis aus gutem und reinem Trinkwasser einer erprobten Wasserleitung hergestellt, so giebt es keinen Grund, den directen innerlichen Gebrauch eines solchen klaren Kunsteises und dessen Vermischung mit zu kühlenden Getränken zu beanstanden.

Nach Feststellung der Existenz und der Eigenschaften zweier wesentlich verschiedener künstlicher Eissorten ist es nicht mehr gerecht, von dieser Differenz nicht auch auf dem Markte Notiz zu nehmen. Wenn man für Klareis verhältnissmässig hohe Preise zahlt, so muss für das höchstens zum äusseren Gebrauch dienende Trübeis entschieden eine Preisreduction stattfinden.

Schliesslich möchte ich noch auf eine mögliche Nutzenanwendung meiner Beobachtung aufmerksam machen. Bei der bakteriologischen

Wasseranalyse ist es oft schwer, vereinzelte pathogene Bakterien aus Wasser mit in die Culturen zu bringen, und eine Concentration der Bakterien wäre oft wünschenswerth. Durch plötzliches Gefrierenlassen bis auf eine tiefe Temperatur könnte das zu untersuchende Wasser bis auf einen kleinen Rest in Klareis verwandelt werden, worauf in diesem kleinen Wasserrest die sporadisch vorkommenden Bakterien jedenfalls dichter auftreten würden, wodurch sicher auch in die Probetropfen noch Repräsentanten gelangen müssten. Es wäre leicht, passende kleine Gefrierapparate zu diesem Behufe zu construiren. Bei der conservirenden Wirkung des Eises wäre auch keine die Untersuchung störende Veränderung der Bakterien während des Gefrierens zu befürchten.

Athen, Universitätslaboratorium, November 1894.

635. Robert Schiff und N. Tarugi: Ausschluss des Schwefelwasserstoffstroms aus der qualitativen Analyse. Dessen Ersatz durch Thioessigsäure.

(Eingegangen am 19. December.)

Alle Lehrenden und Lernenden der analytischen Chemie kennen die vielfachen Unannehmlichkeiten, welche die Anwendung des Schwefelwasserstoffs in den Unterrichtslaboratorien mit sich bringt, und wie viele haben schon den Wunsch geäußert, sich von diesem unbeliebten Reagens befreien zu können, ohne jedoch die allgemeinen analytischen Methoden hierdurch zu beeinträchtigen oder zu compliciren.

Durch die in den folgenden Zeilen beschriebene Methode, welche weit davon entfernt zu compliciren, die qualitative Untersuchung vielmehr vereinfacht und abkürzt, glauben wir das Problem gelöst zu haben.

Fügt man zu einer salzsauren Lösung der Metalle der zweiten Gruppe eine schwach ammoniakalische Lösung von thioessigsäurem Ammoniak und erwärmt bis nahe zum Siedepunkt, so werden die Metalle augenblicklich als Schwefelmetalle ausgeschieden, während ein nur ganz schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt. Nach Abkühlung und Filtration findet sich im Filtrate keine Spur von Metallen und zwar selbst, wenn anfänglich Arseniate vorhanden waren, welche, wie alle wissen, mit den bisherigen Methoden sehr schwer vollständig niederschlagen sind.

Das Gemisch der Schwefelmetalle wird nach den gewohnten Methoden weiter getrennt und das Filtrat, nachdem es einige Minuten gesiedet hat, wird wie gewöhnlich zum Aufsuchen der dritten und

folgenden Gruppen verwandt. Gewöhnlich wird zu den Analysen etwa $\frac{1}{2}$ —1 g Substanz angewandt und für diese Mengen sind 1.5 bis 2 ccm 30 proc. Ammonthioacetatlösung fast stets zur vollkommenen Präcipitirung genügend.

Ammonthioacetat zersetzt sich mit heisser Salzsäure unter Entstehung eines sehr activen, nascirenden Schwefelwasserstoffs, ohne jedoch jemals bei der Reaction Schwefel abzuscheiden. Es hat ausserdem die vortheilhafte Eigenschaft, in die zu analysirenden Flüssigkeiten keine störenden Producte einzuführen; nur Sulmiak, der nützlich ist, und ein wenig Essigsäure, die nicht schadet.

Die neue Methode ist im hiesigen Universitätslaboratorium schon seit einiger Zeit im Gebrauch, und zwar sind zur grossen Befriedigung der Studenten und zum unberechenbaren Vortheile unserer Lungen die Schwefelwasserstoffapparate schon völlig abgeschafft und ausser Gebrauch gesetzt worden.

Auch in den Händen der ungeübtesten Anfänger hat sich die neue Methode tadellos bewährt und stets die besten Resultate geliefert.

Die Raschheit und Vollständigkeit aller Präcipitirungen sind überraschend.

Das Reagens $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{O} (\text{S} \cdot \text{NH}_4)$.

Thioessigsäure wird leicht dargestellt durch Einwirkung von Eisessig auf Phosphorpentasulfid, sie siedet bei ca. 95° , hat einen unangenehmen Geruch und ist in Wasser wenig löslich. Hoffentlich werden die chemischen Fabriken dafür Sorge tragen, die Säure bald den Unterrichtslaboratorien zur Verfügung zu stellen.

Löst man die Säure in einem geringen Ueberschuss verdünnten Ammoniaks, so erhält man eine gelbliche Lösung von schwachem, an Schwefelammonium erinnernden Geruch, welche man bis zum dreifachen Volum der ursprünglich angewandten Säure verdünnt. 10 ccm Säure sollen also 30 ccm Reagens liefern. Hebt man die Ammonthioacetatlösung längere Zeit auf, so trübt sie sich ein wenig, weshalb es vortheilhaft sein wird, sich durch Lösung der Säure jedesmal einen Vorrath für den Verbrauch von ca. 8—10 Tagen zu bereiten. Man vertheilt das Reagens an die Practicanten in kleinen Fläschchen, durch deren Kork eine ca. 2 ccm haltende kleine Pipette gesteckt ist, und schreibt den Schülern vor, der kalten, fällbare Metalle enthaltenden, salzsauren Lösung $1\frac{1}{2}$ —2 ccm Lösung zuzusetzen, hierauf bis nahe zum Siedepunkt, aber nicht bis zum Sieden, zu erhitzen, vollständig erkalten zu lassen und in dem vom Niederschlage getrennten Filtrate mit einem Tropfen Reagens zu prüfen, ob die Präcipitation vollständig gewesen ist.

Verhalten der Metalle in Salzsäurelösung gegen Ammonthiacetat.

Arsenite und Arseniate. In der Kälte weissliche Trübung, in der Wärme augenblickliche und vollständige Präcipitirung als Arsentrisulfid.

Wismuth-, Kupfer-, Stanni- und Stannosalze. In der Kälte theilweise Fällung, in der Wärme vollständige.

Bleisalze. Kalt, dunkelrother Niederschlag (vielleicht ein Sulfochlorür), welcher bei Erwärmen sich vollständig in Schwefelblei umwandelt.

Silbersalze. Chlorsilber, in heisser conc. Salzsäure gelöst, wird vollständig als Schwefelsilber gefällt. Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Thiacetatlösung erwärmt, wandeln sich vollständig in Schwefelsilber um.

Cadmiumsalze. Schwefelcadmium ist bekanntlich in warmer Salzsäure ziemlich löslich. Während des Erwärmens mit dem Reagens in salzsaurer Lösung löst sich daher der Niederschlag bisweilen auf, erscheint aber bei völliger Abkühlung wieder.

Mercurisalze. Kalt, rother Niederschlag (Sulfochlorid); warm, Umwandlung in schwarzes Schwefelmetall.

Platinsalze. Kalt, rother Niederschlag, über welchen später berichtet werden wird; warm, vollständige Umwandlung in Schwefelplatin.

Goldsalze. Verhalten sich genau wie die Platinsalze.

Ferrisalze. Werden augenblicklich zu Ferrosalzen reducirt.

Chromsäuresalze. Werden augenblicklich zu Chromsalzen reducirt.

Aluminium-, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Zink- etc. Salze in saurer Lösung werden, wie vorauszusehen war, nicht verändert.

Hingegen werden die Schwefelverbindungen von Nickel, Kobalt, Mangan, Zink in ammoniakalischer Lösung sogleich niedergeschlagen, aber da die übliche Anwendung von Schwefelammonium keine Nachteile und Unannehmlichkeiten hat und auch aus anderen, später mitzutheilenden Gründen, sehen wir keine Veranlassung, in der vierten Gruppe das Schwefelammonium durch Ammonthiacetat zu ersetzen.

Pisa, 15. December 1894.

686. H. Reitter: Zur Kenntniss der Akonsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 20. December.)

Veranlassung zu dieser kurzen Mittheilung bieten mir die Betrachtungen, welche W. Wislicenus¹⁾ über die Beziehungen der Akonsäure zu dem von ihm kürzlich als »Formylbernsteinsäureester« aufgefassten Körper anstellt. Ich bin bereits seit längerer Zeit mit dem Studium der Akonsäure beschäftigt, habe jedoch wegen der nicht gerade leichten Beschaffung grösserer Mengen des Ausgangsmaterials meine Versuche noch nicht zum Abschlusse bringen können. Es sei also vorläufig hier nur bemerkt, dass ich hoffe, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Akonsäure und ihren Methyl ester zu Hydrazinderivaten zu gelangen, welche sich von dem niedrigeren Homologen des von W. Wislicenus untersuchten Oxytakonsäureäthylesters (Formylbernsteinsäureäthylesters) ableiten würden.

Die Darstellungsmethode der Akonsäure nach Fittig und Beer²⁾ habe ich nur insofern abgeändert, als ich die gekochte 10 procentige Lösung der Itadibrombrenzweinsäure unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Krystallisation destillirt habe.

Der Akonsäuremethyl ester, welchen Meilly³⁾ aus dem Silbersalz und Jodmethyl dargestellt hat, lässt sich nach meinen Erfahrungen sehr vorthellhaft gewinnen, wenn man Akonsäure (23 g) in Methylalkohol (100 g) bei gelinder Wärme löst und die Lösung unter Ausschluss von Feuchtigkeit sich selbst überlässt. Nach etwa 14 tägigem Stehen tritt Ausscheidung von fester Substanz ein. Man dunstet nun im Vacuum ab und krystallisirt den Ester aus Aether, dem wenig Methylalkohol zugesetzt wird, um. Die Ausbeute ist gleich dem Gewicht der angewendeten Säure. Schmp. des Esters 84°, (Meilly: 85°).

Analyse: Ber. für C₆H₆O₄.

Procente: C 50.70, H 4.22.

Gef. » » 50.62, » 4.23.

Sowohl der Akonsäuremethyl ester als auch die freie Akonsäure reagiren mit Phenylhydrazin; der erstere in methylalkoholischer Lösung, die Säure bei directer Vereinigung der Componenten. Es ist mir gelungen, aus Akonsäuremethyl ester und Phenylhydrazin einen gut charakterisirten Körper zu gewinnen, der aus Methylalkohol krystallisirt, weisse Nadeln darstellt, welche bei 167° schmelzen. Einer

¹⁾ Diese Berichte 27, 3186.²⁾ Ann. d. Chem. 216, 92.³⁾ Ann. d. Chem. 171, 163.

Stickstoffbestimmung nach könnte der Substanz die folgende Constitution zukommen:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$.

Procente: N 16.47.

Gef. » » 16.75.

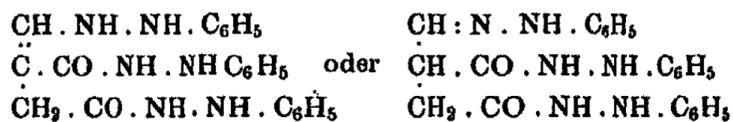
Weniger gut allerdings stimmt auf diese Zusammensetzung das Ergebniss der Kohlenstoffbestimmung:

Ber. Procente: C 63.53, H 5.88.

Gef. » » 64.16, 64.4, 64.41. » 6.11, 6.19, 6.0.

Möglicherweise also ist der Körper als Hydrason-Hydrazid der Oxyitakon- oder Formylbernsteinmethylestersäure aufzufassen.

Die Reaction zwischen Akonsäure und Phenylhydrazin lieferte eine ebenfalls aus Methylalkohol in weissen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 178—179°, welcher vielleicht die folgende Constitutionsformel zuzuschreiben ist:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$.

Procente: N 20.19.

Gef. » » 20.83.

Es würde somit das Hydrason-Dihydrazid der »Formylbernstein-säure« vorliegen.

Ich hoffe über diese Substanzen bald eingehender berichten zu können.

Bonn, December 1894.

637. P. Jannasch und M. Weiler: Ueber die Derivate des Isodurols.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. December.)

Zur Aufklärung einer Reihe von einander abweichender Angaben verschiedener Forscher über Isodurool-Derivate entschlossen wir uns zu einem erneuten Studium des von dem Einen von uns im Jahre 1875 dargestellten ersten flüssigen Tetramethylbenzols¹⁾. Da bei der von

¹⁾ Diese Berichte 8, 355 und Ann. d. Chem. 198, 330.

Jacobsen angewandten Darstellungsmethode des Isodurols aus Mesitylen, Chlormethyl und Aluminiumchlorid neben niederen und höheren Homologen auch noch die zwei damit isomeren Tetramethylbenzole, das Durolo und das Prehnitol¹⁾ entstehen, verzichteten wir natürlich auf ein derartiges unsicheres und für Constitutionsermittlungen wissenschaftlich werthloses Ausgangsmaterial und gaben ohne Zögern dem älteren synthetischen, wenn auch mühsameren und minder reichliche Ausbeute liefernden Herstellungsverfahren den Vorzug.

Ein zunächst von uns benutztes Mesitylen, welches aus Theeröl gewonnen war, bestand nach genauerer Untersuchung desselben zum grössten Theil aus Pseudocumol, da sein Monobromderivat über die Hälfte Brompseudocumol vom Schmelzpunkt 73° lieferte, während die davon abgesaugte Flüssigkeit in einer Kältemischung gar nicht mehr erstarrte. Das aus Aceton dargestellte reine Mesitylen des Handels enthielt nur geringe Mengen höher siedender Homologe, welche aber durch öfteres Fractioniren leicht und vollständig abgeschieden werden konnten. Beim Monobromiren unseres ganz constant bei 162—163° siedenden Mesitylens unter Zusatz von etwas Jod erhielten wir, trotzdem das Brom in der Kälte nur sehr langsam während mehrerer Tage zugetropft wurde, nicht mehr als 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute an genau bei 229—230° (corr.) siedendem Monobrommesitylen, das in einer Kältemischung völlig hart erstarrte und bei + 1.5° wieder vollkommen schmolz. Der Rest des Mesitylens war etwa zur Hälfte unangegriffen, zur Hälfte aber dibromirt usw. Die Darstellung des Isodurols geschah in der bekannten Weise²⁾, nur mit der kleinen Verbesserung, dass in das obere Ende des aufrechten Kühlers noch ein besonderes verschliessbares Glasröhrchen eingefügt wurde, um im Verlaufe der Reaction nach Bedarf Jodmethyl nachfüllen zu können. Um das Herausschleudern von Flüssigkeit aus dem Kühlrohr wirksam zu vermeiden, liessen wir das Gasentwicklungsrohr 75 mm tief in Quecksilber tauchen. Die Reaktionsmasse wurde nach dem Erkalten einige Male mit Benzol ausgelaugt und die immer aus drei Kolben erhaltenen Natriumrückstände vereinigt und aus einem kleineren Kolben mit voller leuchtender Flamme zur Abdestillation erhitzt, wobei noch beachtenswerthe Mengen von Flüssigkeit übergingen. Durch sehr häufiges und sorgfältiges Fractioniren (zum Schluss über Natrium) erhielten wir durchschnittlich 20—25 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Isodurolo, das vollständig bei 196—197° (corr.) überging. Ein Drittel des angewandten Brommesitylens war trotz absoluter Trockenheit der Gefässe und Reagentien zu Mesitylen reducirt, der Rest theils verkohlt, theils in über 300° siedende Kohlenwasserstoffe verwandelt, die schon früher von uns beschrieben wurden³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 15, 8153; 18, 338 u. 657; 19, 1553; 20, 3097.

²⁾ Ann. d. Chem. 198, 380.

³⁾ Diese Berichte 27, 2521.

Dibromisodurol.

Dasselbe wurde mittels überschüssigen Bromwassers dargestellt und besass genau den früher von Jannasch¹⁾ zu 199° angegebenen Schmelzpunkt. Die sorgfältig untersuchten alkoholischen Mutterlaugen der Verbindung enthielten kein anderes Derivat, gleichzeitig ein schöner Beweis für die vollkommene Reinheit unseres Kohlenwasserstoffes. Ein bei 209°²⁾ schmelzendes Dibromderivat haben wir niemals beobachten können.

Dinitroisodurol.

Durch Eintröpfeln des Isodurols in einen grossen Ueberschuss von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure (Dichte 1.4) und concentrirter Schwefelsäure entstanden zwei Nitroproducte von den Schmelzpunkten 181 und 112°. Ersteres bildete sich in etwas grösserer Menge. Dieselben Resultate erhielten wir, wenn wir den Kohlenwasserstoff in Eisessig lösten. Durch Eintragen des Isodurols blos in rauchende Salpetersäure bildete sich mehr von dem niedriger und weniger von dem höher schmelzenden Product. Mit Alkohol oder Benzol, worin die beiden Verbindungen sich leicht lösten, war eine Trennung derselben kaum zu erreichen, aber verhältnissmässig leicht durch Anwendung von Aceton. Das hochschmelzende Product krystallisirte daraus in etwas gefärbten, oft über 1 cm langen Prismen und ergab 12.49 pCt. Stickstoff, während die Theorie für Dinitroisodurol 12.53 pCt. erfordert. Das niedrig schmelzende Nitroderivat krystallisirte in farblosen, grossen Prismen und ergab bei zwei Analysen 14.60 und 14.48 pCt. Stickstoff. Hierdurch ist die bei der Nitrirung des Isodurols entstehende zweite Verbindung als ein Dinitroxylol zu betrachten, dessen theoretischer Stickstoffgehalt 14.33 pCt. beträgt. Eine Carboxylgruppe war in dem Körper nicht vorhanden, da er sich in Alkalien nicht löste. Von den bis jetzt aufgefundenen Dinitroxylolen hat keines denselben Schmelzpunkt. Die genauere Sonderuntersuchung dieser leicht zugänglichen Verbindung haben wir für eine spätere Mittheilung bestimmt. Ein Dinitroisodurol von dem Schmelzpunkte 156° (a. a. O.), oder von 165° Schmelzpunkt³⁾ ist von uns nicht erhalten worden.

Oxydation des Isodurols.

Da die Oxydation des reinen Isodurols mit verdünnter Salpetersäure nur äusserst schwierig vor sich geht und schliesslich hauptsächlich Nitroderivate und mehrbasische Säuren neben nur höchst geringen Mengen einbasischer entstehen, suchten wir durch ein anderes Verfahren zum Ziele zu gelangen. a) Durch langsames Eintröpfeln

¹⁾ cf. auch dessen »Gesammelte chem. Forschungen« I, 29 (Verlag von Ruprecht in Göttingen 1888).

²⁾ Diese Berichte 15, 1853.

³⁾ Diese Berichte 12, 331.

einer Eisessiglösung von Isodurool (1 g zu 20 ccm) in eine warme Lösung von Chromsäure (1.5 g zu 40 ccm Eisessig = die theoretische Menge) trat sogleich Oxydation ein; doch wurde hierbei ein Theil des Kohlenwasserstoffs völlig verbrannt und der Rest überhaupt nicht oxydirt. b) Durch eintägiges Erhitzen von Isodurool mit der theoretischen Menge einer sehr verdünnten alkalischen Kaliumpermanganatlösung (1:120) auf dem Wasserbade hatten sich neben ganz geringen Mengen von einbasischen Säuren wesentlich mehrbasische gebildet. c) Durch Salpetersäure 1:6 Wasser wurde das Isodurool überhaupt nicht mehr angegriffen, auch nicht nach sehr langem Kochen (20—24 Stunden). d) Durch Erhitzen einer Lösung von 1 g Isodurool, 5 oder 10 ccm Salpetersäure in 30 ccm Eisessig erhielten wir neben etwas unangegriffenem Kohlenwasserstoff ein gelbes Oel, das in Wasser untersank, sich nicht in Kalilauge löste und einen höchst widerlichen, isonitrilartigen Geruch besass. e) Eine Oxydation des Isodurools mit sehr verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr führte endlich zum Ziel. 1 g Isodurool mit 5 ccm concentrirter Salpetersäure und 15 ccm Wasser 12 Stunden auf 150° erhitzt, ergab zunächst ausschliesslich Nitrosäure; allein bei Vornahme der Oxydation mit noch geringeren, wie auch stärker verdünnten Säuremengen bei etwas niederen Temperaturen gewannen wir befriedigende Ausbeuten von ein- und zweibasischer Säure. Am zweckmässigsten verfährt man, wenn man in je einer Bombe 1 g Isodurool, 2.5 ccm Salpetersäure (1.4 D.) und 50 ccm Wasser zunächst 15—20 Stunden auf 115° erhitzt und von jetzt ab erst, wenn bereits ein Theil der Salpetersäure chemisch verbraucht ist, die Temperatur bis 130° steigert und hierbei noch ca. 8 Stunden lang erhitzt. Bei höherer Wärme tritt leicht eine reichlichere Nitrirung ein, bei noch grösserer Verdünnung der Salpetersäure verläuft aber die Oxydation viel zu langsam. Aus 24 g Isodurool erhielten wir nach obiger Methode hinreichende Quantitäten Säure für die folgenden Versuche.

Die in der Bombenflüssigkeit theils in Flocken, theils in klebrigen Klumpen ausgeschiedene Säure wurde abfiltrirt, in Kalilauge gelöst und durch Dampf-Einleiten von unverändertem Kohlenwasserstoff befreit. Die restirende alkalische Lösung wurde nun mit der Bombenflüssigkeit selbst vereinigt und nach dem Concentriren und Ansäuern mit Salzsäure der Dampfdestillation unterworfen. Erst nach Abdestillation von ca. 7 L Wasser waren die einbasischen Säuren beinahe vollständig übergegangen. Die Hauptmenge der Säuren hatte sich im Destillate theils flockig, theils in Form allmählich erstarrender Tropfen ausgeschieden, der Rest war in der grossen Wassermasse gelöst.

Einbasische Säuren.

Die direct ausgeschiedene Säure des Destillates (2—3 g) wurde in das Kalksalz verwandelt, welches nach mehrmaligem Umkrystalli-

siren in weissen glänzenden Nadeln anschoss. Die hieraus mit Salzsäure isolirte Säure wurde in wenig Aceton gelöst und dazu etwa das doppelte Volumen Ligroïn gefügt. Beim Erkalten schieden sich schöne, $\frac{1}{2}$ cm lange und halb so breite und dicke Prismen aus vom Schmp. $214-215^{\circ}$, die identisch waren mit der zuerst von Jannasch und Bielefeldt erhaltenen α -Isodurylsäure. Die Mutterlaugen des Kalksalzes zeigten sich durch beigemengte Nitrosäure gelb gefärbt; sie wurden mit den im Dampfdestillate gelöst gebliebenen Säuren vereinigt. Diese vereinigten Lösungen wurden mit überschüssigem Kali versetzt, eingedampft, mit Salzsäure ausgefällt und die filtrirten und mit Eiswasser gewaschenen Säuren in die Kalksalze übergeführt. Durch häufiges Umkrystallisiren bekamen wir bis zu 1 cm lange weisse Prismen, die sich in heissem und kaltem Wasser etwa gleich löslich erwiesen. Durch Ansäuern der Lösungen mit Salzsäure krystallisirte die freie Säure sogleich in längeren feinen glänzenden Nadeln aus, welche aus Aceton, worin sie leicht löslich, in 1 cm langen und ebenso breiten compacten sechseitigen Tafeln krystallisirten, und sich auch aus Ligroïn, worin sie schwerer löslich sind, ebenfalls gross-tafelförmig, wenn auch nicht in so vollendet vollkommen und klaren Formen, ausschieden. Der Schmelzpunkt der reinen Krystalle lag bei $151.5-152^{\circ}$. Einmal schieden sich aus der Ligroïnlösung anfänglich wenige Tafeln aus, worauf sich das ganze Gefäss mit haarfeinen langen Nadeln erfüllte, die sich jedoch bald wieder in die Tafeln zurückverwandelten. Allem Anschein nach liegt hier ein Fall von Dimorphie vor. Die verschiedenen Mutterlaugen-Kalksalze krystallisirten zwar sehr gut, die daraus erhaltenen freien Säuren besaßen aber in weiten Grenzen liegende Schmelzpunkte, sodass sich also durch Umkrystallisiren der Kalksalze keine erfolgreichen Trennungen erwarten liessen. Alle ausgefällte Säure wurde daher zuerst mit Zinn und Salzsäure reducirt, wobei sie theilweise schmolz, und schliesslich aus dem zunächst hierfür allein geeigneten Trennungsmittel, dem zuerst von Jacobsen benutzten Ligroïn krystallisirt. Neben aus feinen Nadelchen bestehenden Warzen, welche jede Krystallisation aufwies, traten häufig compacte Prismen auf, die leicht durch Auslese von den ersteren getrennt werden konnten. Sie erwiesen sich durch ihren über 200° liegenden Schmelzpunkt als α -Isodurylsäure. Aus den Warzenaggregaten, welche einen sehr unregelmässigen Schmelzpunkt besaßen, konnten wir mit grosser Mühe einige Male Nadeln vom Schmp. $126.5-127^{\circ}$ und mitunter auch Täfelchen vom Schmp. 151° isoliren. Nach unermüdlichem Umkrystallisiren von etwa 3 g dieses Säuregemisches, wozu nach und nach 2 kg Ligroïn verbraucht waren, überzeugten wir uns immer mehr von dem geringen Nutzen des Ligroïn-Verfahrens und kamen auf den glücklichen Gedanken, die neuen von V. Meyer bei der Esterificirung aromatischer Säuren aufge-

fundenen Gesetzmässigkeiten¹⁾ auch für die exacte Trennung unseres Säuregemisches zu verwerthen. Da dieses voraussichtlich nur aus den einbasischen Säuren von 152° und 127° Schmelzpunkt bestand, und die erstere wahrscheinlich mit der nicht esterificirbaren Mesitylencarbonsäure V. Meyer's (a. a. O.) identisch, die bei 127° schmelzende Säure demnach die esterificirbare sein musste, so bestand theoretisch die allergrösste Hoffnung, die beiden vorliegenden Säuren durch die Aetherungsmethode trennen zu können. Die Esterificirung wurde genau in der von V. Meyer und Schülern desselben näher beschriebenen Weise vorgenommen. Zur möglichst vollkommenen Reinigung wurde die ätherische Lösung des Esters einmal mit Wasser und die wässrige Lösung des Alkalisalzes der nicht esterificirten Säure einmal mit Aether gewaschen. Die gesammte Aetherlösung hinterliess einen braunen, angenehm obstartig riechenden Ester; der nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali unmittelbar die reine Säure vom Schmp. 126.5—127° lieferte. Aus dem nicht esterificirten Säureantheil erhielten wir sogleich die reine, bei 152° schmelzende Säure. Auch die noch unreinen Antheile von α -Isodurylsäure konnten gleichfalls durch Esterification von den Beimengungen an Mesitylencarbonsäure befreit werden. Der ölige Ester der α -Isodurylsäure roch ebenfalls angenehm obstartig.

Kalksalze der reinen Isodurylsäuren. — Das Kalksalz der α -Säure (Schmelzpunkt 215°) ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem etwas leichter und krystallisirt in schönen, glänzenden Nadelgruppen, meist aus längeren, doppelt brechenden Spiessen bestehend. Die Analyse desselben ergab 4.90 pCt. H₂O (bei 150—170°) und 14.77 pCt. CaO, während die Formel $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O = 4.69$ pCt. H₂O und 14.58 pCt. CaO verlangt. Jannasch und Bielefeldt, wie Jacobsen fanden 5 H₂O für das wahrscheinlich nur aus kalter Lösung auskrystallisirte Kalksalz.

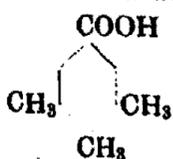
Das Kalksalz der bei 152° schmelzenden β -Säure bildet glänzende, doppelt brechende Nadeln, die häufig concentrisch gelagert sind und ein zackiges Aussehen besitzen. Sie waren in heissem und kaltem Wasser etwa gleich löslich. Bei 150—170° getrocknet, lieferte dasselbe 8.37 pCt. H₂O und bei der Calciumoxydbestimmung 14.32 pCt. Die Theorie verlangt für $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O = 8.96$ pCt. H₂O und 13.93 pCt. CaO.

Das Kalksalz der dritten bei 127° schmelzenden γ -Säure bestand aus grösseren Krystallindividuen, die sich aus vielen parallel gruppirten, doppelt brechenden Nadeln zusammensetzten. Die Analyse ergab 9.05 pCt. H₂O und 14.16 pCt. CaO; Theorie für $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O = 8.96$ pCt. H₂O und 13.93 pCt. CaO. Das Baryumsalz

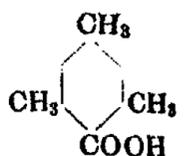
¹⁾ Diese Berichte 27, 510.

derselben Säure bestand aus langen, schräg abgeflachten Prismen, oder auch aus tafelfartigen, ebenfalls doppeltbrechenden Krystallen.

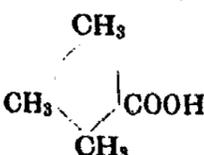
Für die bei 215° schmelzende ätherificirbare Säure wird damit

die schon von Jacobsen angenommene Constitution 

gestützt. Für die zweite, bei 152° schmelzende Säure liegt nunmehr in der Thatsache ihrer Nichtesterificirbarkeit ein zuverlässiger Beweis

für die Constitution  vor. Sie scheint identisch zu sein

mit der von V. Meyer dargestellten Mesitylencarbonsäure (cf. weiter oben); jedoch ist es durchaus nicht sicher bewiesen, ob Jacobsen's β -Isodurylsäure wirklich unsere β -Isomere war. Jene krystallisirte aus Ligroin in derben langen Prismen und gab ein krümlig-krystallinisches Calciumsalz, während unsere sich niemals anders als in grossen Tafeln ausschied und ihre Kalksalzlösung selbst bei dem schnellsten Auskrystallisiren stets wohlcharakterisirte Einzelkrystalle resp. Nadelanlagerungen lieferte. Für die dritte Säure vom Schmelzpunkt 127°

bleibt nur noch die Structur  übrig. Sie darf als

identisch mit der schon früher von Jannasch und Bielefeldt, wenn auch noch nicht absolut rein dargestellten, so doch tadellos charakterisirten β -Isodurylsäure vom Schmelzpunkt 120—123° angesehen werden. Aus Ligroin krystallisirt die reine γ -Säure in schönen, grossen Tafeln bis zu 1/2 cm Länge und Breite. Eine der Jacobsen'schen γ -Isodurylsäure vom Schmelzpunkt 84—85° entsprechende Verbindung war in unserem Säuregemisch nicht enthalten. Dass seine Säure durch die Brenzreaction Pseudocumol ergab, ist weder ein Beweis für ihre Constitution, noch für deren Reinheit, da dieser Kohlenwasserstoff auch ebenso gut aus beigemengter Durylsäure entstanden sein konnte. Für die gemischte Natur der früheren γ -Säure sprechen aber ihre ganz unvollkommenen Kalksalzkrystallisationen, wovon bei unserem Präparat nichts zu spüren war, sowie ferner ihre amorphe und gummiartige Rückstände bildenden Baryt- und Alkalisalze, eine kaum denkbare Ausnahme unter ihren so total krystallisationsfähigen Anverwandten. Das aus unserer γ -Säure dargestellte Baryumsalz war zwar ungemein leicht löslich in Wasser, krystallisirte

aber schliesslich daraus bis auf den letzten Tropfen in normalen, schönen Krystallindividuen (cf. weiter oben).

Die von uns aus Isodurool dargestellten drei isomeren Monocarbonsäuren sind von Hrn. Dr. von Kraatz-Koschlau am hiesigen mineralogischen Institut gemessen worden. Die aus Aceton umkrystallisirte α -Säure war monoklin (Prismen, Orthopinakoid und zwei orthodomatische Flächen). Die ebenfalls aus Aceton umkrystallisirte β -Säure bildete monokline Tafeln nach der Basis mit sechsseitiger Begrenzung. Die aus Ligroin umkrystallisirte γ -Säure ist voraussichtlich monoklin, oder vielleicht triklin. Ueber die speciellen krystallographischen und optischen Verhältnisse wird Hr. v. Kraatz später berichten.

Ueber zwei bei der Oxydation des Isodurools mit Salpetersäure gleichzeitig gebildete zweibasische Säuren werden wir in der nächstfolgenden Abhandlung berichten.

Heidelberg, December 1894. Univ.-Laboratorium.

638. M. Schiller-Wechsler: Ueber Thioderivate
des β -Naphthols.

(Eingegangen am 22. December.)

In dem am 12. November d. J. ausgegebenen Hefte No. 16 dieser Berichte, Seite 2993 veröffentlicht Hr. Rob. Henriques eine Arbeit über Thioderivate des β -Naphthols und beschreibt in derselben ein von ihm dargestelltes Dioxydinaphtylsulfid und Dehydrodioxydinaphtylsulfid.

Ich erlaube mir auf das mir am 24. September 1892 unter No. 64816 ertheilte, in diesen Berichten 26, Referate S. 30 auch erwähnte D. R.-Patent hinzuweisen, durch welches mir ein Verfahren zur Darstellung eines von mir Thiodinaphtyloxyd genannten Körpers geschützt worden ist. Dasselbe ist als orangeroth-farbiger, amorpher Körper erhalten worden durch Einwirkung von rothem Blutlaugensalz auf eine alkalische Lösung einer Schwefelnaphtolverbindung, welche letztere identisch ist mit der von Hrn. Henriques Dioxydinaphtyldisulfid genannten.

Das mir patentirte Thiodinaphtyloxyd ist in seiner amorphen Form als pharmaceutisches Mittel bei Erkrankungen der Haut benutzt worden und ist augenblicklich noch Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Ich vermüthe, dass mein Thiodinaphtyloxyd identisch ist mit dem von Hrn. Henriques beschriebenen Dehydrodioxydinaphtylsulfid, wiewohl ich durch häufiges Umkrystallisiren aus Eisessig einen Körper

erhalten habe, dessen grosse rothe Krystalle bei 159—160° C schmelzen, während Hr. Henriques 155° C als den Schmelzpunkt seiner Krystalle angiebt. Vielleicht wird Hr. Henriques noch seine Ansicht über die Formel des von ihm Dehydrodioxydinaphtylsulfid genannten Körpers modificiren, wenn er denselben in genügender Reinheit dargestellt hat.

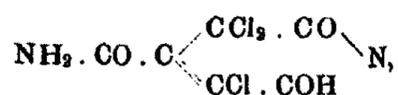
Ich muss mich vorläufig auf diese unvollkommene Mittheilung beschränken, da nicht mehr allein meine eigenen, sondern auch die Interessen Anderer an der Verwerthung meines Patenten theiligt sind.

New-York, 9. December 1894.

639. S. Ruhemann und K. J. P. Orton: Studien in der Pyridinreihe, ein Beitrag zur Configuration der Aconitsäure.

(Eingegangen am 12. December.)

Ausgangspunkt der im folgenden mitgetheilten Versuche war das aus dem Citrazinamid unter dem Einflusse von Chlor sich bildende Trichlorcitrazinamid von der Formel



das bereits mehrfach¹⁾ Gegenstand der Untersuchung gewesen ist.

Wie bereits vor längerer Zeit gezeigt wurde, wirkt Anilin leicht auf jene Verbindung und es bildet sich das Dianilidocitrazinamid. Analog ist das Verhalten des gechlorten Pyridinderivates den Homologen des Anilins gegenüber. Wir wählten also solche das *o*-Toluidin und das *α*-*m*-Xylidin. Auf Zusatz von *o*-Toluidin zu der alkoholischen Lösung des Trichlorcitrazinamids tritt Dunkelfärbung ein, welche beim Erhitzen auf dem Wasserbade in ein tiefes Purpurroth übergeht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Di-*o*-toluidocitrazinamid in chocoladenbraunen Krystallen ab, welche mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet wurden. Die Formel dieser Verbindung, C₂₀H₁₈N₄O₃, wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

Analyse: Ber. für C₂₀H₁₈N₄O₃.

Procente: N 15.46.

Gef. » » 15.26.

¹⁾ S. Ruhemann, diese Berichte, 20, 799, 3366; 21, 1247; 27, 1266. S. Ruhemann u. Allhusen, diese Berichte, 27, 579.

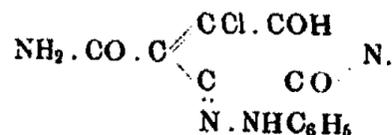
Das aus dem α -*m*-Xylidin in derselben Weise entstehende α -*m*-Dixylidocitrazinamid, $C_{22}H_{27}N_4O_3$, fällt aus der alkoholischen Lösung als rother Niederschlag:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{27}N_4O_3$.

Procente: N 14.35.

Gef. » » 14.84, 14.81.

Während unter dem Einflusse von Anilin und seinen Homologen das sämtliche Chlor aus dem Trichlorcitrazinamid herausgenommen wird, erfolgt bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe Ersatz von nur zwei Chloratomen, und es entsteht das Hydrazon von der Formel:



Es ist dies die Verbindung, welche durch Salzsäure in Oxalsäure und 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure gespalten wird¹⁾.

Das weitere Studium des Trichlorcitrazinamids hat zu Ergebnissen geführt, welche zur Lösung der Frage nach der Configuration der Aconitsäure Verwerthung finden.

Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Trichlorcitrazinamid.

Das Trichlorcitrazinamid wird leicht von alkoholischem Ammoniak gelöst; ist die Lösung concentrirt, so scheiden sich nach wenigen Augenblicken Krystalle ab, welche unzweifelhaft das Ammoniumsalz jener Pyridin-Verbindung sind. Dieses Salz ist jedoch unbeständig und zerfällt beim Trocknen allmählich in seine Componenten, Ammoniak und Trichlorcitrazinamid. Dass unter dem Einflusse alkoholischen Ammoniaks nur Salzbildung stattfindet, folgt aus dem Umstande, dass das gechlorte Citrazinamid aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure unverändert gefällt wird; denn eine Chlorbestimmung des mit Wasser gewaschenen und bei 100° getrockneten Productes ergab 41.04 pCt. Chlor (ber. für $C_8H_3Cl_3N_2O_3$: 41.36 pCt. Cl.)

Leitet man in die mit etwas Wasser verdünnte alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Trichlorcitrazinamids Schwefelwasserstoff, so tritt Erwärmung ein und es bildet sich ein gelber Niederschlag von Schwefel, welcher nach weiterem Einleiten des Gases verschwindet. Man erhält aladann eine rothe Lösung, aus der beim Abkühlen gelbliche Nadeln krystallisiren, welche mit Alkohol gewaschen und in vacuo getrocknet wurden.

¹⁾ Ruhemann u. Allhusen, loc. cit.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

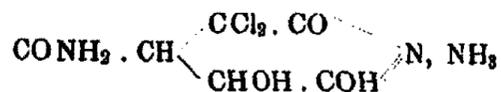
Analyse: Ber. für $C_6H_5Cl_2N_2O_4$.

Procente: C 27.90, H 3.49, N 16.27, Cl 27.52.

Gef. » » 28.06, » 3.67, » 16.03, 16.31, » 27.63.

Die Verbindung löst sich in Alkohol, leichter jedoch in Wasser, allein diese Lösungen dunkeln selbst beim schwachen Erwärmen.

Die nähere Untersuchung dieses Körpers lehrte, dass er das Ammoniumsalz des Dihydrodichlorhydroxycitrazinamide von der Formel:



ist, welches aus dem Trichlorcitrazinamid durch Ersatz eines Chloratoms durch die Hydroxylgruppe und durch Sprengung einer Aethylenbindung unter Addition zweier Wasserstoffatome entstanden ist.

Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes entsteht auf Zusatz von Salzsäure das Dihydrodichlorhydroxycitrazinamid, $C_6H_5Cl_2N_2O_4$, welches sich allmählich in farblosen Nadeln absetzt, während sich die Flüssigkeit dunkel und schliesslich schwarz färbt. Die Krystalle werden, sobald Bräunung eintritt, filtrirt und mit Wasser gewaschen. Lufttrocken enthält die Substanz ein Molekül Krystallwasser, welches sie in vacuo über Schwefelsäure unter Zerfall der Krystalle zu einem Pulver verliert.

Die Analyse des in vacuo getrockneten Körpers ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_5Cl_2N_2O_4$.

Procente: C 29.87, H 2.49, Cl 29.49, N 11.61.

Gef. » » 29.77, » 2.67, » 29.70, » 11.70.

Der Gewichtsverlust der lufttrockenen Substanz in vacuo ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_5Cl_2N_2O_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 6.95.

Gef. » » 6.90.

Das Dihydrodichlorhydroxycitrazinamid zersetzt sich bei 98° , es hält sich im trocknen Zustande unverändert, im feuchten jedoch tritt nach einiger Zeit unter Bräunung Zersetzung ein.

Anilinsalz. Wie mit Ammoniak, so vereinigt sich die Verbindung $C_6H_5Cl_2N_2O_4$ auch mit Anilin zu einem Salze, welches sich aus der alkoholischen Lösung derselben auf Zusatz von Anilin in gelben Nadeln abscheidet, die sich in heissem Alkohol lösen und sich bei 135° zersetzen. Das in vacuo getrocknete Salz lieferte bei der Analyse Werthe, welche der Formel $C_6H_5Cl_2N_2O_4, C_6H_5NH_2$ entsprechen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_3O_4$.

Procente: C 21.26, H 12.57,

Gef. » » 21.24, » 12.30, 12.75.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Dihydrodichlorhydroxycitrazinamid

bietet ein besonderes Interesse, weil gerade dieses Verhalten zu Ergebnissen führte, aus welchen sich Schlüsse bezüglich der Configuration der Aconitsäure ziehen lassen.

Das Phenylhydrazin wirkt zunächst salzbildend auf die Verbindung $C_6H_6Cl_2N_2O_4$, wenn man beide Componenten in äquimolekularen Mengen in alkoholischer Lösung zusammenbringt. Bereits in der Kälte, schneller beim Erhitzen auf dem Wasserbade fällt das Salz in gelben Nadeln, welche selbst in kochendem Alkohol nur wenig löslich sind und sich bei 145° zersetzen.

Die Formel $C_6H_6Cl_2N_2O_4 \cdot NH_2 \cdot NHC_6H_5$ verlangt folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}Cl_2N_4O_4$.

Proc.: C 41.26, H 4.01, Cl 20.34, N 16.04,
Gef. » » 41.95, 41.68, » 4.17, 4.30, » 20.73, 20.34 » 16.30, 16.10.

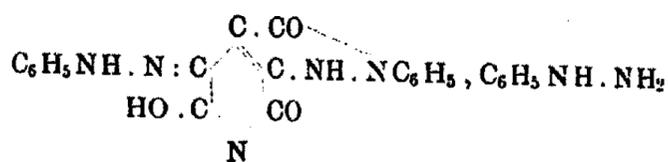
Wie durch die Analyse, so ist die Verbindung auch durch ihr Verhalten als Salz charakterisirt. Sie löst sich in Kalilauge unter Abspaltung von Phenylhydrazin und reducirt Fehling's Reagens.

Löst man dieses Phenylhydrazinsalz in Wasser, von welchem es ziemlich leicht aufgenommen wird, und erhitzt die wässrige Lösung mit einem Ueberschusse von Phenylhydrazin und etwas Essigsäure auf dem Wasserbade, so scheidet sich eine Verbindung in rothbraunen Nadeln ab, deren Menge nach kurzer Digestion zunimmt. Mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet, lieferte die Substanz bei der Analyse folgende, der Formel $C_{24}H_{21}N_7O_3$ entsprechende Werthe.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{21}N_7O_3$.

Procente: C 63.29, H 4.615, N 21.53.
Gef. » » 63.24, » 4.72, » 21.52.

Die Verbindung erscheint als ein Phenylhydrazinsalz, dessen Structur durch das Symbol:



auszudrücken ist. Als Phenylhydrazinsalz ist der Körper durch den Umstand charakterisirt, dass er Fehling'sche Lösung reducirt und von Kalilauge unter Abscheidung von Phenylhydrazin mit rother Farbe aufgenommen wird.

Unter dem Einflusse siedenden Eisessigs nehmen die braunen Krystalle zunächst eine rothe Farbe an und alsdann tritt Lösung ein, aus welcher sich beim Abkühlen rothe Nadeln abscheiden, die aus Eisessig umkrystallisirt, sich bei 245° zersetzen.

Die Analyse zeigte, dass aus dem Phenylhydrazinsalz durch Eisessig die Verbindung von der Formel $C_{18}H_{13}N_5O_3$ isolirt wird, welche wir als Phenylhydrazon des Phenylpyrazolondiketohydroxypyridine bezeichnen.

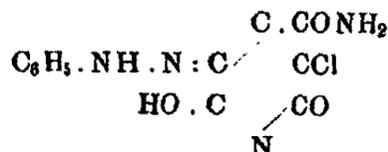
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_5O_3$.

Procente: C 62.24, H 3.75, N 20.17.

Gef. » » 62.19, » 4.05, » 20.00.

Die Verbindung ist in verdünnter Kalilauge mit rother Farbe löslich und reducirt nicht Fehling's Reagens.

Die Bildung des Phenylhydrazinsalzes des Körpers $C_{18}H_{13}N_5O_3$ aus demjenigen des Dihydrodichlorhydroxycitrazinamids ist in folgender Weise zu deuten. Durch Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin wird zunächst die in der chlorirten Verbindung enthaltene Carbinolgruppe — $CHOH$ — zur Ketongruppe oxydirt, welche sich weiterhin unter Wasseraustritt mit einem Molekül Phenylhydrazin vereinigt. In der nächsten Phase der Reaction wird durch Phenylhydrazin ein Molekül Salzsäure herausgenommen und es entsteht das Phenylhydrazon von der Formel:



Diese Verbindung scheint sich in der That zunächst zu bilden; sie tritt zugleich mit dem Phenylhydrazinsalz des Dihydrodichlorhydroxycitrazinamids, $C_6H_5Cl_2N_2O_4$, $C_6H_5NH.NH_2$, bei der Digestion der alkoholischen Lösung des Körpers $C_6H_5Cl_2N_2O_4$ mit Phenylhydrazin auf. Das alkoholische Filtrat von dem Phenylhydrazinsalz setzt nach einiger Zeit hellrothe Krystalle ab, welche sich in kochendem Alkohol schwer lösen und daraus in Blättchen krystallisiren. Mehrere Analysen dieses Productes deuten darauf hin, dass dasselbe zwar nicht rein war, dass es jedoch die durch obige Formel ausgedrückte Zusammensetzung besitzt. Diese Formel wird gestützt durch das Verhalten der Substanz gegen kochende Salzsäure; es erfolgt hierbei Sprengung des Pyridinringes und es bildet sich neben Oxalsäure die 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, welche als solche durch die charakteristischen Farbreactionen und eine Stickstoffbestimmung identificirt wurde.

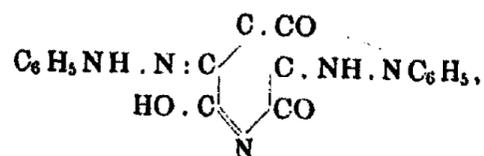
Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_3$.

Procente: N 13.72.

Gef. » » 13.87.

Dieses Phenylhydrazon würde mit der aus dem Trichlorcitrazinamid durch Einwirkung von Phenylhydrazin entstehenden Verbindung isomer sein, welche durch Salzsäure in demselben Sinne zersetzt wird.

Das aus dem Phenylhydrazinsalz — $C_6H_5Cl_2N_2O_4, C_6H_5NH.NH_2$ — durch Erhitzen seiner wässrigen Lösung mit Phenylhydrazin hervorgehende Phenylhydrazon erleidet jedoch unter diesen Bedingungen eine weitere Transformation, das Chloratom wird nämlich durch die Phenylhydrazingruppe substituiert, und es würde sich zunächst die dem Dianilidocitrazinamid entsprechende Phenylhydrazinverbindung bilden; es entsteht jedoch durch Ammoniakabspaltung der Körper:



welcher sich mit Phenylhydrazin zu einem Salze vereinigt. Mit dieser Ansicht bezüglich der Constitution der Verbindung $C_{18}H_{13}N_5O_3$ steht ihr Verhalten im Einklange, und es ist zumal der Umstand, dass sie Fehling's Reagens nicht reducirt, welcher dafür spricht, dass die »Pyrazolon-Condensation« in der durch vorstehendes Symbol angedeuteten Weise erfolgt.

Umwandlung des Körpers $C_{18}H_{13}N_5O_3$ durch Kalilauge.

Das Phenylhydrazon, $C_{18}H_{13}N_5O_3$, wird durch kochende Salzsäure nicht verändert, erhitzt man es jedoch mit concentrirter Kalilauge, so erfolgt Lösung und schon nach kurzer Zeit giebt sich die Zersetzung durch Ammoniakentwicklung zu erkennen, welche mehrere Stunden andauert. Aus der gelben alkalischen Lösung wird durch Ansäuern mit Salzsäure ein schwach gefärbter Niederschlag gefällt, welcher von siedendem Eisessig leicht aufgenommen wird. Aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung scheidet sich die Substanz in farblosen, bei 245° unter Gasentwicklung schmelzenden Nadeln ab.

Die Analyse lieferte der Formel $C_{18}H_{12}N_4O_4$ entsprechende Werthe.

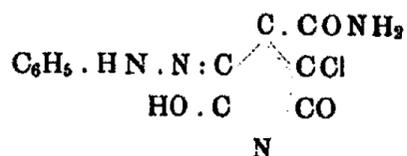
Analyse: Ber. Procents: C 62.06, H 3.44, N 16.09.
 Gef. » » 61.65, 61.93, » 3.58, 3.62, » 16.04.

Der Körper löst sich selbst in siedendem Wasser nur wenig, aber doch noch hinreichend, um seine saure Reaction erkennen zu lassen und mit Eisenchlorid eine violette Färbung zu erzeugen. Mit grosser Leichtigkeit löst er sich in Ammoniak, und aus dieser Lösung wird durch Silbernitrat ein gelatinöses, schwer filtrirbares Silbersalz gefällt.

Die Bildung dieser Substanz aus dem Phenylhydrazon, $C_{18}H_{13}N_5O_3$, lässt sich folgendermaassen deuten: der Pyridinring wird zunächst gesprengt und es erfolgt alsdann unter Abspaltung von Wasser aus der primär entstehenden Dicarbonsäure Condensation zu einem Pyrid-

der Annahme, dass die Säureamidgruppe in axialsymmetrischer Stellung zur Phenylhydrazongruppe sich befindet, also in einer Gruppierung, welche zur Condensation nicht geeignet ist.

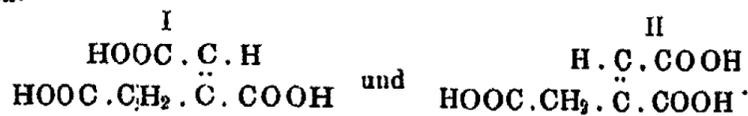
Wird nunmehr bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf das Trichlorcitrazinamid die Aethylenbindung durch Wasserstoffaddition gelöst und erfolgt in der entstandenen Verbindung $C_6H_5Cl_3N_2O_4$, unter dem Einflusse von Phenylhydrazin, Salzsäure-Abspaltung, so bildet sich ein Phenylhydrazon, welches mit dem durch Formel I ausgedrückten Körper isomer ist und die Configuration:



besitzt, in welcher die Säureamidgruppe sich nunmehr in plansymmetrischer Stellung zum Chlortome befindet. Tritt in der weiteren Phase der Einwirkung von Phenylhydrazin Substitution des Chlors durch die Phenylhydrazingruppe ein, so erfolgt zwischen ihr und der Gruppe CONH_2 Condensation.

Ueberträgt man die sich aus vorstehender Ueberlegung ergebenden Schlussfolgerungen auf die Aconitsäure, aus deren Ester das Citrazinamid unter dem Einflusse von Ammoniak entsteht, so gelangt man zur räumlichen Formel für diese Säure.

Aus der Formel für die Aconitsäure leiten sich zwei Configurationen ab, welche sich durch folgende Symbole graphisch darstellen lassen:



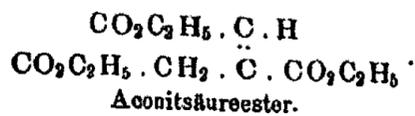
Der bekannten Aconitsäure kommt die Configuration I zu, welche die Beziehung der Säure zur Fumarsäure erkennen lässt, eine Beziehung, welche durch die Bezeichnung Fumaressigsäure ihren Ausdruck finden mag. Und zu diesem Schlusse führt nicht nur das oben geschilderte Verhalten der Derivate des Citrazinamids, sondern auch die Bildung des Citrazinamids aus dem Ester der Aconitsäure; denn diese Configuration ist für die Condensation zum Pyridinringe geeignet, wie ein Blick auf nachstehendes Schema erkennen lässt:



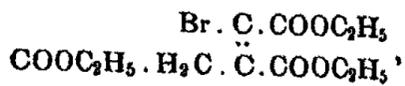
Aus einer Säure, welche, wie das Symbol II zeigt, ein Derivat der Maleinsäure ist und die wir mit dem Namen Maleinessigsäure bezeichnen wollen, kann sich ein Pyridinring nicht bilden; gleichviel wo

der Eingriff des Ammoniaks oder primärer Amine stattfindet, es kann nur Condensation zum Pyrrolring erfolgen.

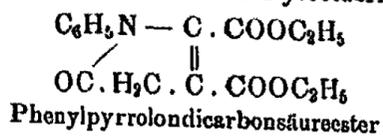
Andererseits kann aus der Configuration I eine Condensation unter Bildung des Pyrrolringes nicht direct erfolgen, sie kann nur stattfinden, wenn die Fumaressigsäure in Maleinsäure umgelagert wird. Eine derartige Transformation liegt in der That vor in der Bildung von Phenylpyrrolondicarbonsäure aus Aconitsäure, welche der Eine von uns und Allhusen¹⁾ kennen lehrten. Der Ester der Phenylpyrrolondicarbonsäure entsteht aus dem Bromadditionsproducte des Aconitsäureesters durch Einwirkung von Anilin. Die Interpretation dieses Vorganges lässt sich im Sinne der Entwicklungen von J. Wislicenus, welche sich an die Isomeren knüpfen, die, wie Fumar- und Maleinsäure, eine doppelte Bindung aufweisen, durch folgendes Schema veranschaulichen:



Aus seinem Dibromadditionsproducte entsteht durch Abspaltung von Bromwasserstoff, welcher eine Drehung des Systems vorangehen muss, der Monobrommaleinessigester:



aus welchem durch Substitution des Halogens durch die Anilidogruppe und darauf folgende Condensation das Pyrrolderivat



hervorgeht.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass die isomere Aconitsäure, Maleinessigsäure, wahrscheinlich in der Aceconitsäure vorliegt, welche v. Baeyer²⁾ bei der Einwirkung von Natrium auf den Bromessigester und darauf folgende Hydrolyse des entstandenen Esters erhielt. Wir gedenken diese Säure näher zu studiren und auch die Synthese der beiden Aconitsäuren aus den Säuren zu versuchen, von denen sie sich ableiten, nämlich aus der Fumarsäure und Maleinsäure.

Gonville & Caius College, Cambridge.

¹⁾ S. Ruhemann und Allhusen, Journ. Chem. Soc. 1894, 9.

²⁾ A. v. Baeyer, Ann. d. Chem. 135, 306.

640. Frédéric Reverdin: Ueber eine neue Darstellungsweise der Naphtolsulfosäure ¹⁾ C₁₀H₇.OH.SO₃H (1.4).

(Eingegangen am 22. December.)

Schaeffer ²⁾ hat zuerst, glauben wir, in seiner Arbeit über die isomeren Naphtole eine α -Naphtolmonosulfosäure beschrieben und analysirt, welche er durch Einwirkung von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 1 Theil α -Naphtol auf dem Wasserbad erhielt. Lange konnte man sich nicht darüber verständigen, ob bei dieser Reaction eine oder mehrere Sulfosäuren entstehen und ob die angenommenen Constitutionsformeln mit einander im Einklang sind. In einer neueren Arbeit haben Conrad und Fischer ³⁾ die ganze Geschichte dieser Frage gegeben, auf welche zurückzukommen also unnöthig sein würde; sie fanden, dass bei der directen Sulfonation von α -Naphtol nach der Methode von Schaeffer, von Claus und Oehler ⁴⁾ auch angewendet, sich als Hauptproduct die Naphtoldisulfosäure (OH.SO₃H.SO₃H 1.2.4) und als Nebenproduct in geringer Menge die Naphtolmonosulfosäure (OH.SO₃H 1.2) bildet.

Führt man die Sulfonirung mit weniger Schwefelsäure und in essigsaurer Lösung aus, so erhält man nach Baum ⁵⁾ eine Mischung zweier Monosulfosäuren 1.2 und 1.4. Diese beiden Säuren lassen sich nach einem Verfahren trennen, welches den Unterschied der Löslichkeit ihrer Natriumsalze in siedendem Alkohol verwerthet; weil aber die Säure 1.2 nur wenig Interesse vom technischen Standpunkt aus hat, so konnte diese Methode keine Verwendung für die Technik finden; kurz, bis jetzt hat man es noch nicht erreicht, durch directe Sulfonirung die Naphtolsulfosäure 1.4, die wichtigste aller α -Naphtolsulfosäuren, darzustellen.

Die technischen Fabricationsverfahren der Naphtolsulfosäure 1.4 bestehen, wie bekannt, einerseits in der Zersetzung der Diazonaphtionsäure durch Sieden mit angesäuertem Wasser, eine Reaction, welche zuerst von Clève ⁶⁾ angegeben und dann von Neville und Winther ⁷⁾ studirt wurde, andererseits in der Erhitzung des naphtionsauren Natriums unter Druck mit Alkalien ⁸⁾.

Die Reactionen, auf welche sich diese beiden Methoden gründen, verlaufen nicht ganz glatt; die Bildung von Nebenproducten (zurückgebildetes Naphtol, Dioxynaphtalin, Farbstoffe), welche die Ausbeute

¹⁾ Ueber die Literatur dieser Säure siehe: Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate. F. Reverdin und H. Fulda — Georg & Co., Basel.

²⁾ Diese Berichte 2, 90.

³⁾ Ann. d. Chem. 273, 102.

⁴⁾ Diese Berichte 15, 312.

⁵⁾ P. A. B 4197. Friedländer, Fortschritte d. Theerfarbenfabric. 1, 390.

⁶⁾ Bul. Soc. Chim. 26, 241.

⁷⁾ Diese Berichte 13, 1941.

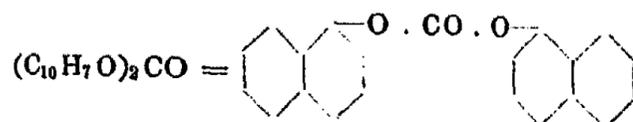
⁸⁾ D. R.-P. 46307 vom 16. August 1838.

beträchtlich herunterdrücken, ist unvermeidlich. Das erste dieser beiden Verfahren hat übrigens noch den Nachtheil, dass man zu seiner Ausführung einer grossen Menge Flüssigkeit bedarf.

Nach einem neuen Verfahren, welches kürzlich den Gegenstand einer Patentanmeldung¹⁾ bildete, wird Chlornaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_7Cl.SO_3H$ 1.4, mit Natronlauge unter Druck erhitzt.

Die Wichtigkeit der Naphtolsulfosäure 1.4 vom industriellen Gesichtspunkte aus hatte uns, meinen Collegen de la Harpe und mich, veranlasst, neue Versuche über die directe Sulfonation von α -Naphtol anzustellen. Wir fanden, wie Viele vor uns schon festgestellt haben, dass auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen sich stets Gemenge bilden; deshalb versuchten wir nunmehr einige α -Naphtol-derivate zu sulfoniren. Unter diesen hat sich besonders das α -Naphtylcarbonat für unseren Zweck sehr geeignet erwiesen²⁾. Dieser Körper verhält sich bei der Sulfonation unter den weiter unten angegebenen Bedingungen ganz anders wie α -Naphtol; er liefert mit einer sehr günstigen Ausbeute ein Product, welches fast nur aus der gewünschten Säure 1.4 besteht. Dieses neue Verfahren ist gegenwärtig Gegenstand einer Patentanmeldung in den verschiedenen Ländern von Seiten der »Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning«, welche es vom industriellen Standpunkte aus geprüft haben; es scheint einen wirklichen Fortschritt den bis jetzt angewandten Methoden gegenüber zu besitzen.

Das α -Naphtylcarbonat



ist schon im Jahre 1889 von E. Burkard³⁾ durch Einwirkung von Phosgen auf eine wässrige Lösung von α -Naphtolnatrium dargestellt worden.

Man bereitet es in der Technik durch Einleiten von Phosgen bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von 60 kg α -Naphtol in 60 kg Natronlauge 48° Be und 1000 L Wasser. Die Bildung von Naphtylcarbonat tritt dabei sofort ein. Das Carbonat scheidet sich als sandiges Pulver ab, und die Reaction ist beendet, wenn die noch alkalische Flüssigkeit kein Naphtol mehr enthält, was gewöhnlich nach dem Einleiten von 23—24 kg Phosgen der Fall ist; die Theorie

¹⁾ P. A. O 1859 vom 13. Februar 1893.

²⁾ In Folge der Uebersiedlung meines Collegen nach Basel ist der grösste Theil der nöthigen Untersuchungen mit Hilfe meines Assistenten, Dr. H. Kaufmann, ausgeführt worden, welchem ich hier meinen Dank ausdrücke für den Eifer, mit welchem er sich dieser Arbeit widmete.

³⁾ Inaugural-Dissertation vorg. der Universität Basel. — Solothurn 1889.

verlangt ungefähr 21 kg. Das Naphtylcarbonat wird filtrirt, gewaschen und getrocknet.

Es lässt sich durch wiederholte Krystallisation aus Benzol und Eisessig reinigen, wobei man es in Form schöner, weisser Warzen erhält. Um es analysenrein zu haben, wird es noch ein Mal aus Ligroin, in welchem es in der Kälte sehr wenig löslich ist, umkrystallisirt. Das so gereinigte Carbonat krystallisirt in Prismen, welche bei 130° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen liefern.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{14}O$.

Procente: C 80.25, H 4.46.

Gef. » » 80.09, » 4.75.

Es ist unlöslich in Wasser, mehr oder weniger löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Beim Destilliren zersetzt es sich unter Bildung von α -Naphtol und anderen, nicht näher charakterisirebaren Substanzen. Beim längeren Erhitzen (8—9 Stunden) unterhalb seines Siedepunktes, auf 200—250°, scheint es nicht bemerkbare Zersetzung zu erleiden.

Wässrige Alkalien verseifen es nach und nach, alkoholische Alkalien fast augenblicklich. Säuren gegenüber ist es beständiger. Beim Erhitzen mit Anilin spaltet sich das Naphtylcarbonat und das Reactionsproduct enthält α -Naphtol und Diphenylharnstoff.

Dank der Gefälligkeit der »Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning«, welche für uns dieses Product dargestellt haben, konnten wir, Dr. H. Kauffmann und ich, diese interessanten Körper einem eingehenderen Studium unterwerfen, auf welches zu geeigneter Zeit zurückzukommen wir uns vorbehalten.

Sulfonation von α -Naphtylcarbonat.

Trägt man in 4 Theile 100 procentiger Schwefelsäure 1 Theil Naphtylcarbonat bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur ein, so löst sich letzteres im Zeitraum von 12—24 Stdn. allmählich auf; bei einer concentrirteren Säure, z. B. von 12½ pCt. Anhydridgehalt ist die Temperatur zwischen 0 und 10° zu halten. Man erhält ein Product, welches nach Entfernung des Säureüberschusses bei der quantitativen Bestimmung mittels Diazobenzolchlorid bis zu 95 pCt. an kuppelungsfähigem Derivat einschliesst.

Es bildet sich zunächst ein Disulfonaphtylcarbonat, welches wahrscheinlich als Natriumsalz durch Kochsalz ausgefällt werden kann. Dieses Salz lässt sich ohne Zersetzung auf dem Wasserbade trocknen, nachdem es filtrirt, mit kochsalzhaltigem Wasser gewaschen und hierauf gut gepresst worden ist. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser; seine angesäuerte Lösung reagirt nicht mit Nitrit (was nach seiner Constitution sehr verständlich ist), während dieselbe Lösung, wenn sie einige Zeit erhitzt und hierauf abgekühlt wird, unverzüglich vom

Nitrit angegriffen wird und Nitrosonaphtolsulfosäure ausscheidet. Diese Thatsache zeigt, dass beim Erhitzen das Molekül des Disulfocarbonats sich in 2 Mol. Naphtolmonosulfosäure spaltet. Die Lösung von Disulfonaphtylcarbonat reagiert sogleich mit den Diazoverbindungen in Gegenwart von Aetzkalken, deren Carbonaten, Acetaten u. s. w. und liefert dieselben Farbstoffe wie die erhitze, also Naphtolmonosulfosäure enthaltende Lösung. Demnach scheinen die Diazoverbindungen einen sehr stark wirkenden, verseifenden Einfluss auf das Disulfonaphtylcarbonat zu haben. Das technische Verfahren zur Bereitung von Disulfonaphtylcarbonat, Gegenstand der Patentanmeldung, besteht darin, dass man 50 kg Naphtylcarbonat unter gutem Umrühren bei einer Temperatur von 10 — 20° in 150 kg Schwefelsäuremonohydrat einträgt. Das Carbonat löst sich langsam, nach Verlauf von 12 Std. ist in der Regel die Lösung eine vollständige und damit die Bildung von Disulfonaphtylcarbonat beendet. Steigt die Temperatur höher als 20°, so beginnt das gebildete Product unter Kohlensäureentwicklung sich zu zersetzen und der verseifte Körper wird weiter sulfonirt, allem Anschein nach zu α -Naphtoldisulfosäure (1. 2. 4). Die Schmelze wird auf etwa 300 kg Eis ausgeleert und zu der Lösung 60 kg Kochsalz gegeben, wodurch das Disulfonaphtylcarbonat sich in feinkrystallinischer Form nahezu vollständig abscheidet und nun durch Abfiltriren und Abpressen von der stark sauren Lösung getrennt werden kann.

Zur Ueberführung in die Naphtolmonosulfosäure wird die Carbonatdisulfosäure in Wasser gelöst und die Lösung einige Zeit, bis das durch die Kohlensäureentwicklung bedingte Schäumen aufgehört hat, auf 60 — 70° erhitzt.

Aus der Lösung kann in üblicher Weise das feste Natriumsalz der Naphtolmonosulfosäure erhalten werden (Neutralisiren mit Kalk und Umsetzen mit Soda).

Die fragliche Säure zeigt alle für die Naphtolsulfosäure 1. 4 charakteristischen Reactionen. Durch salpetrige Säure wird sie in ein Nitrosoderivat verwandelt; dieses giebt durch Reduction eine Amidonaphtolsulfosäure, welche identisch ist mit der von de la Harpe und mir ¹⁾ und anderen beschriebenen Amidonaphtolsulfosäure. An der Luft oxydirt sich die Lösung der Amidosäure in Soda und liefert einen violet-schwarzen Farbstoff. Wir hatten diese Säure aus der Naphtolmonosulfosäure dargestellt, welche der Naphtionsäure entspricht, also die Gruppen OH und SO₃H in 1 und 4 hat.

Diese Amidonaphtolsulfosäure geht durch die Behandlung mit Salpetersäure in β -Naphtochinonsulfosäure über, deren gut krystallisirendes Kaliumsalz sich gegen 24(0° ²⁾ zersetzt; diese letztere liefert ein

¹⁾ Diese Berichte 25, 1400.

²⁾ Böniger, diese Berichte 27, 24 und Berichtigung S. 745.

Anilid, welches in β -Oxy- α -naphtochinon vom Schmelzpunkt 190° umgewandelt werden kann. Die Umwandlung lässt sich vollziehen durch Sieden der alkoholischen, ein wenig Schwefelsäure enthaltenden Lösung nach Zincke¹⁾ oder einfacher und glatter nach einer Methode, welche uns Dr. Böniger in liebenswürdiger Weise mitgeteilt hat und nach welcher man das Anilid mit verdünnter Salzsäure kocht. Endlich liefert unsere Naphtolsulfosäure dieselben Azofarbstoffe wie die auf andere Weise dargestellte Naphtolsulfosäure I. 4.

641. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss des Naphtazarins und über die Bildung der Naphtocyaninsäure.

(Eingegangen am 22. December.)

Das von Roussin²⁾ entdeckte Naphtazarin, welches gegenwärtig als werthvoller Beizenfarbstoff häufig angewandt wird, wurde vor mehreren Jahren von Liebermann³⁾ näher untersucht. Der letzt genannte Forscher kam auf Grund der Analyse des sublimirten Naphtazarins, sowie auch einiger seiner Reactionen zu dem Schluss, dass es ein Dioxynaphtochinon ist. Die Hauptstützen dieser Ansicht sind in Kürze folgende: Naphtazarin liefert mit Zinkstaub destillirt Naphtalin. In alkalischer Lösung mit Zinkstaub reducirt, entfärbt es sich, indem augenscheinlich eine Leukoverbindung gebildet wird, die beim Stehen an der Luft sehr bald wieder zu Naphtalin oxydirt wird. Mit Baryumchlorid liefert es einen in Wasser schwer löslichen blauen Niederschlag von der Zusammensetzung $Ba(C_{10}H_4O_3)_2 \cdot Ba(OH)_2$. Was schliesslich die Vertheilung der Hydroxylgruppen auf die beiden Kerne anbelangt, so wurde aus der Thatsache, dass Naphtazarin bei der Oxydation mit Salpetersäure hauptsächlich Oxalsäure und keine Phtalsäure liefert, geschlossen, dass die Hydroxylgruppen nicht in dem die beiden Carbonylgruppen enthaltenden Kern vorhanden sind.

Durch das Studium der Carminsäure den Naphtochinonderivaten zugeführt, haben wir es unternommen, auch die Natur des Naphtazarins durch genaueres Studium festzustellen. Es war zunächst geboten, die Chinonnatur dieses Körpers an Hand eines der bekannten Ketonreagenzien exact zu beweisen und dann seine sogen. Werthigkeit genau zu bestimmen.

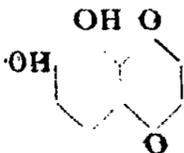
Die Diketonnatur des Naphtazarins erwies sich nun als begründet, da der Körper ein Dioxim liefert. Ausserdem wird sie auch dadurch

¹⁾ Diese Berichte 14, 1496.

²⁾ Jahresber. über die Fortschr. d. Chem. 1861, 955.

³⁾ Ann. d. Chem. 162, 330.

bestätigt, dass das von Liebermann beobachtete Reduktionsproduct in Form seines Tetraacetylderivates in reinem Zustande isolirt werden konnte, ein Umstand, der gleichzeitig die Zweiwerthigkeit des Naphtazarins ausser Zweifel stellt. Diese Thatsachen sowie auch die allgemeinen Eigenschaften des Naphtazarins und seine Bildung aus 1.4'-Dinitronaphtalin lassen es ausser Zweifel, dass demselben die Constitutionsformel:



zukommt.

Was das Naphtazarin selbst anbelangt, so mag erwähnt werden, dass sein Absorptionsspectrum in alkoholischer Lösung aus 4 nicht besonders gut begrenzten Bändern besteht, von denen 3 im Grün und das vierte im Blau zu liegen kommen. Das zweite Band ist äusserst schwach und schmal. Die blaue alkalische Lösung, die im durchfallenden künstlichen Licht übrigens violett erscheint, erzeugt im Spectrum zwei Absorptionsbänder, von denen das eine im Roth, das andere im Gelb erscheint.

Tetraacetyldioxy- α -naphtohydrochinon.

Ein Versuch, das Naphtazarin direct zu acetyliren, misslang insofern, als es nicht gelingen wollte, ein krystallisirtes Acetylderivat zu erhalten. Aehnlich verhält es sich auch im Falle der Carminsäure und, wie R. Schmidt andeutete, der Laccasäure. Als wir nun die Erfahrung machten, dass die Carminsäure ein gefälligeres, wenn auch bis jetzt nicht krystallisirtes Product bei der Acetylirung und gleichzeitigen Reducirung liefert, versuchten wir auch auf das Naphtazarin die nämliche Methode anzuwenden. Es wurde in analoger Weise verfahren, wie Liebermann¹⁾ bei seinen Reduktionsversuchen in der Anthrachinongruppe verfahren hatte, d. h. das Naphtazarin wurde mit Essigsäureanhydrid, entwässertem Natriumacetat und Zinkstaub einige Zeit lang gekocht. Das Reactionsproduct wurde in Alkohol gegossen und nachdem die Zersetzung des Essigsäureanhydrids stattgefunden hatte, die Lösung in Wasser eingetragen. Es bildet sich hierbei eine gelbliche flockige Fällung, die mehrmals aus Eisessig umzukrystallisiren ist. Man erhält so mitunter einige Millimeter lange, fast farblose Krystalle, die unter dem Mikroskop als flache, beiderseitig zugespitzte Prismen erscheinen. Sie sind schwer löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln. In kochendem Eisessig lösen sie sich leicht auf, beim Erkalten scheidet sich jedoch das Meiste wieder aus. Im

¹⁾ Diese Berichte 21, 442.

Capillarrohr erhitzt, wird die Substanz bei 250° gelb und schmilzt beim raschen Erhitzen unter totaler Zersetzung bei 277—279°.

Die Substanz stellt, wie die unten angeführte Analyse veranschaulicht, das Tetraacetyldioxynaphtohydrochinon dar. Sie entsteht unter den oben angeführten Bedingungen offenbar, indem sich einerseits die freien, im Naphtazarin vorhandenen Hydroxylgruppen acetylieren und andererseits, indem die beiden Chinonsauerstoffe zu zwei Hydroxylgruppen reducirt und gleichzeitig acetyliert werden.

Das der obigen Verbindung zu Grunde liegende Dioxynaphtohydrochinon ist, wie alle ähnlichen Körper, ungemein leicht oxydirbar, es gelang demnach nicht, dasselbe im freien Zustande zu isoliren, indem es, nach der Abtrennung der Acetylgruppen durch Alkali, sofort zu Naphtazarin oxydirt wird.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_8$.

Procente: C 60.00, H 4.44.

Gef. » » 60.11, » 4.34.

Die oben angeführte Methode scheint, wie das bereits von Liebermann betont wurde, in vielen Fällen sehr gute Dienste leisten zu können, wenn es sich um die Darstellung von Acetylderivaten von Chinonleukoverbindungen handelt. Wir haben sie bereits auf das Phenanthrenchinon, Xanthon, Euxanthon, Quercetin, α -Dioxynaphtochinon, β -Oxynaphtochinon und Indigrubin angewandt und zwar meistens mit gutem Erfolg.

Dioxim des Naphtazarins.

Dieser Körper wird erhalten, indem man Naphtazarin in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und einigen Tropfen Salzsäure in geschlossenen Röhren auf ca. 170° erhitzt. Der Röhreninhalt wird mit wässriger Natronlauge übersättigt, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die erhaltene hellbraune Fällung wird 2 Mal auf verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Dioxim stellt hellbraune Nadelchen vor, die im feuchten Zustande leicht dunkler werden. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es schwach, ohne vorher zu schmelzen. Es löst sich in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelbbrauner Farbe, ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in Chloroform. In Alkalien löst es sich mit brauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren als hellbrauner, flockiger Niederschlag abgeschieden.

Beim Kochen mit Salzsäure wird das Dioxim leicht zersetzt unter Bildung von Naphtazarin und Hydroxylamin.

Gebeizte Zeuge werden von dem Dioxim nicht angefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4$.

Procente: C 54.55, H 3.64, N 12.72.

Gef. » » 54.90, » 4.01, » 13.01.

In den Besitz von reinem α - und β -Dinitronaphtalin gelangt, unternahmen wir die Entscheidung der Frage: aus welchem der erwähnten Dinitronaphtaline entsteht Naphtocyaninsäure?

In Beilstein's Handbuch wird das α -Derivat als Muttersubstanz dieses Farbstoffs angedeutet, jedoch ist die Angabe mit einem Fragezeichen versehen.

Wir fanden, dass thatsächlich nur das β -Dinitronaphtalin mit Cyankalium in der von Mühlhäuser angegebenen Art behandelt, eine Substanz liefert, die der Naphtocyaninsäure entspricht. Wird das erwähnte Dinitronaphtalin in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung des Cyankaliums versetzt, so beobachtet man sofort eine rothe Färbung, die alsbald beim Kochen in Grün und schliesslich in Blau übergeht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich dann das blau gefärbte naphtocyaninsaure Kalium mit allen von dem Entdecker desselben angegebenen Eigenschaften ab.

Das α -Dinitronaphtalin wird anscheinend ebenfalls von Cyankalium angegriffen, wenn auch schwieriger, jedoch ist die entstehende Substanz von dem naphtocyaninsaurem Kalium verschieden.

Kersal, Manchester.

642. W. Koenigs und Carl Meyer: Ueber die Sulfo- camphylsäure. III.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

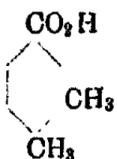
(Eingegangen am 27. December.)

Die durch Erwärmen von Camphersäure mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Sulfoamphylsäure, $C_9H_{16}SO_6$, ist zweibasisch. Sie enthält ein Carboxyl und eine Sulfogruppe. Da sie beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren keine Schwefelsäure abspaltet, so ist die Sulfogruppe als an Kohlenstoff und nicht an Sauerstoff gebunden anzunehmen. In welcher Weise nun das sechste Sauerstoffatom gebunden ist, liess sich aus dem bisher bekannten Verhalten der Säure nicht ersehen. Frühere Versuche über die Einwirkung von Phosphorchloriden, von Essigsäureanhydrid, von Jodwasserstoff und Phosphor, die ich mit Hrn. Dr. J. Hoerlin anstellte, hatten keine befriedigenden Aufschlüsse ergeben. Mehr Aussicht auf Erfolg schien das Studium der bisher unbekanntesten Ester der Sulfoamphylsäure zu bieten, welche Hr. Carl Meyer darstellte.

Die Analyse des aus dem Silbersalz gewonnenen neutralen und sauren Methylesters zeigte, dass dieselben die Elemente von 1 Molekül Wasser weniger enthielten, als erwartet war. Daraufhin wurde die

Sulfocamphylsäure selbst, welche bekanntlich bei 100° 2 Moleküle Krystallwasser verliert und dann die Zusammensetzung $C_9H_{16}SO_3$ besitzt, im Toluolbade bei 106–108° bis zu constantem Gewicht erwärmt. In der That verliert dieselbe unter diesen Umständen ein weiteres Molekül Wasser. Die Zusammensetzung der wasserfreien Säure entspricht der Formel $C_9H_{14}SO_3$ oder $C_8H_{12} \begin{matrix} CO_2H \\ SO_3H \end{matrix}$. Die aus Wasser oder besser aus Essigäther krystallisirte Säure enthält also 3 Moleküle Krystallwasser, $C_9H_{14}SO_3 + 3aq$, von welchen sie 2 Moleküle bei 100°, das letzte bei 106–108° verliert.

Wie schon früher berichtet, spaltet die Sulfocamphylsäure unter dem Einfluss von überhitztem Wasserdampf bei 170–190° die Sulfo-Gruppe in Form von Schwefelsäure ab und geht über in die sogen. Isolauronolsäure, $C_8H_{13}CO_2H$. Durch vorsichtige Oxydation mit eiskalter, verdünnter Chamäleonlösung konnten wir nun aus dieser Verbindung eine prächtig krystallisirte, neue Säure $C_9H_{12}O_3$ gewinnen, welche ausser dem Carboxyl noch eine Keto- oder eine Aldehydgruppe enthält. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade geht dieselbe unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser über in eine aromatische Säure $C_9H_{10}O_2$, welche die grösste Ueber-

einstimmung mit der sogen. *p*-Xylylsäure  zeigt.

Den der Sulfocamphylsäure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff C_8H_{14} hat Damsky früher¹⁾ gleichzeitig mit einem Keton durch Destillation des Ammoniaksalzes mit Salmiak erhalten. In sehr glatter Weise erhielten wir denselben Kohlenwasserstoff aus der Isolauronolsäure oder bequemer direct aus der Sulfocamphylsäure durch Erhitzen mit einer wässrigen Phosphorsäurelösung auf 170–180°. Mit dem eingehenden Studium desselben, sowie der Isolauronolsäure sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Die Sulfocamphylsäure wurde in der früher beschriebenen Weise dargestellt und gereinigt²⁾. Die bei 100° getrocknete Säure enthält 42.85 pCt. C und 6.34 pCt. H (ber. für $C_9H_{16}SO_3$ 42.86 pCt. C und 6.35 pCt. H). Dieselbe erlitt nach dem Erhitzen im Toluolbad (bei 106–108°), bis zum constanten Gewicht, einen Gewichtsverlust von 7.33 pCt. (ber. für 1 Molekül Wasser 7.14 pCt.) und enthielt dann 45.90 pCt. C und 6.12 pCt. H (ber. für $C_9H_{14}SO_3$ 46.15 pCt. C und 5.98 pCt. H).

¹⁾ Diese Berichte 20, 2959.

²⁾ Diese Berichte 20, 812.

Methylester der Sulfocamphylsäure.

Durch Erwärmen von neutralem sulfocamphylsaurem Silber mit überschüssigem Jodmethyl und Benzol unter Rückfluss und bei einem geringen Ueberdruck von einigen Centimetern Quecksilber entstehen gleichzeitig der neutrale und saure Methylester, die durch kalte Sodalösung getrennt werden. Der neutrale Ester krystallisirt aus Aether auf Zusatz von Ligroïn und schmilzt bei 72°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}SO_5(CH_3)_2$.

Procente: C 50.38, H 6.87.

Gef. » » 50.31, » 7.24.

Der saure Ester schmilzt bei 140°; er krystallisirt aus Aether oder besser aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn.

Wasser löst den sauren Ester ziemlich schwer, den neutralen kaum. Beim Kochen mit Wasser und etwas Alkohol nimmt die anfangs neutral reagirende Lösung rasch saure Reaction an. Schneller findet die Verseifung durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure statt, wobei die Sulfocamphylsäure regenerirt wird.

Dass die Sulfocamphylsäure eine ungesättigte Verbindung ist, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen Permanganat, welches schon bei 0° momentan entfärbt wird. W. H. Perkin jr.¹⁾ hat die dabei entstehenden Producte genauer untersucht.

Oxydation der Isolauronolsäure.

Diese Säure wurde in verdünnter Sodalösung unter Köhlen mit Eis und fortwährendem Rühren (mittels einer Turbine) tropfenweise mit einer 4procentigen Chamäleonlösung versetzt, bis die Entfärbung nur mehr träge vor sich gieng. Dazu wurden etwa 34—35 ccm Permanganat verbraucht (1.4 Theile). Dann wurde aufgeköcht, vom Manganniederschlag abfiltrirt, das Filtrat eingeeengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgefäthert. Die beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende neue Säure wird von etwas unveränderter Isolauronolsäure durch kurze Behandlung mit Wasserdampf befreit. Aus heissem Wasser krystallisirt die neue Säure in schönen, gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 132°. Sie schmilzt unter kochendem Wasser, mit Wasserdampf ist sie nur schwer flüchtig. Von Aether, Alkohol und Benzol wird sie leicht aufgenommen, während sie in kaltem Wasser ziemlich wenig löslich ist. Sie enthält kein Krystallwasser. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}O_3$.

Procente: C 64.28, H 7.14.

Gef. » » 63.96, 64.19, » 7.35, 7.46.

Die Säure ist einbasisch. Aus dem leicht löslichen, krystallisirten Kalksalz wurde mittels Silbernitratlösung das ziemlich schwer lösliche

¹⁾ Proceedings of the Chemical Society 1893/94, pg. 110.

Silbersalz als weisser, krystallinischer, gegen Licht empfindlicher Niederschlag gefällt. Das im Vacuumexsiccator getrocknete Salz hinterliess beim Glühen 39.55 pCt. Ag (ber. für $C_9H_{11}AgO_3$ 39.27 pCt. Ag). Das Silbersalz lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, wobei allerdings eine geringe Menge metallischen Silbers abgeschieden wird. Erwärmt man die Lösung der Säure in überschüssiger Natron- oder Kalilauge, so findet allmählich starke Dunkelfärbung und Verharzung statt.

Die Säure reagirt leicht mit Phenylhydrazin und mit Semicarbazid. Die durch Lösen in Soda, Ausfällen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Phenylhydrazinverbindung stellt gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 199° (nicht sehr scharf) dar. Die Semicarbazidverbindung scheidet sich bei mehrstündigem Stehen einer Lösung der Säure, die mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat versetzt wurde, als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der bei $248-250^\circ$ unter Zersetzung schmilzt.

Die Säure reducirt ammoniakalische Silberoxydlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen unter schöner Spiegelbildung. Eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung bleibt auch nach Zusatz der Säure farblos. Bei Behandlung mit Soda oder Natronlauge und Jod liess sich kein Jodoform nachweisen. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob hier eine Keto- oder Aldehydsäure vorliegt. Um dieselbe kurz bezeichnen zu können, wollen wir sie vorläufig Isolauronsäure nennen.

Die Ausbeute betrug bis zu 62 pCt der angewandten Isolauronolsäure. Daneben bildet sich eine geringe Menge Oxalsäure; flüchtige Säuren treten kaum auf. Uebrigens scheint bei der von uns durchgeführten Oxydation der Isolauronolsäure zunächst eine leichter in Wasser lösliche, ölige Säure zu entstehen, die erst beim Erwärmen der schwach alkalischen oder verdünnt schwefelsauren Lösung in die schwerer lösliche, leicht krystallisirte Isolauronsäure übergeht.

Durch Natriumamalgam wird die Isolauronsäure in Sodalösung leicht angegriffen. Die Untersuchung der so entstehenden Reductionsproducte steht einstweilen noch aus.

Ueberführung der Isolauronsäure in *p*-Xylylsäure.

Je 1 g wird mit 8-10 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure 1 Stunde im Wasserbade erwärmt, wobei schweflige Säure auftritt. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit giesst man auf Eisstückchen, extrahirt den ausgeschiedenen, pulvrigen Körper mit Aether, entzieht letzterem die organische Säure durch Soda und versetzt die alkalische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganat bis zur bleibenden Rothfärbung; dadurch werden anhaftende Verunreinigungen zerstört. Die vom Manganniederschlag abfiltrirte Lösung wird mit Schwefel-

säure angesäuert und die ausfallende, schwer lösliche Säure mit Wasserdampf destilliert. Im Rückstand bleibt eine bräunlich gefärbte, im heissen Wasser lösliche Säure, die ein gut krystallisiertes Kalksalz und ein aus heissem Wasser krystallisiertes Silbersalz bildet; zu einer eingehenden Untersuchung reichte die Menge bisher noch nicht aus.

Die mit Wasserdampf überdestillierte, farblose Säure ist undeutlich krystallinisch, aus Alkohol fällt sie auf Zusatz von heissem Wasser bis zur bleibenden Trübung als weisses, lockeres, krystallinisches Pulver aus. In Wasser ist sie fast unlöslich, auch in heissem. Sie schmilzt bei 165—166° und sublimiert unzersetzt in kleinen, mikroskopischen Täfelchen. Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlen, die zur Formel $C_9H_{10}O_2$ stimmen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_2$.

Procente: C 72.00, H 6.67.

Gef. » » 71.64, 71.82, » 6.99, 7.04.

Die Säure ist beständig gegen kalte Chamäleonlösung, von Aether wird sie leicht aufgenommen. Dem Schmelzpunkt nach könnte dieselbe Mesitylensäure sein, indessen weisen die Eigenschaften und der Krystallwassergehalt des Kalk- und Barytsalzes darauf hin, dass nicht die Mesitylensäure, sondern die isomere *p*-Xylylsäure vorliegt, deren Schmelzpunkt von Fittig und Laubinger zu 163°¹⁾, von Lellmann & Benz²⁾ aber zu 166° angegeben wird.

Das Kalksalz ist in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem und scheidet sich beim Erkalten in langen, schönen, milchweissen Spiessen aus, die zu sternförmig angeordneten Büscheln zusammengewachsen sind. Das lufttrockne Salz verlor beim Trocknen bei 150—160° 15.87 pCt. Wasser, entsprechend $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser (15.71 ber.) und enthielt dann 11.94 pCt. Ca (ber. für $(C_9H_9O_2)_2 Ca$ 11.83 pCt.) Das Barytsalz ist leichter löslich als das Kalksalz, es krystallisiert aus concentrirter heisser Lösung mit 4 Mol. Krystallwasser, welche bei 150—160° entweichen (gef. 14.41 pCt. Verlust, ber. für $(C_9H_9O_2)_2 Ba + 4aq$ 14.20 H_2O .) Das so getrocknete Salz enthielt 31.84 pCt. Ba (ber. für $(C_9H_9O_2)_2 Ba$ 31.49 pCt. Ba). Das Blei-, Kupfer-, Quecksilberoxyd- und Silbersalz sind schwer löslich und lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisieren. Das Silbersalz scheidet sich beim Erkalten in glänzenden, feinen Nadelchen ab. Die *p*-Xylylsäure entsteht aus der Isolauronsäure durch Entziehung der Elemente von einem Mol. Wasser.

Die Ausbeute beträgt nur etwa 17 pCt.

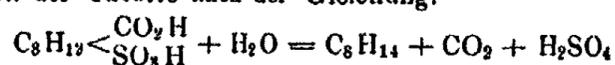
Kohlenwasserstoff aus Sulfoamphylsäure.

Wenn man die Sulfoamphylsäure mit einer 25procentigen wässrigen Phosphorsäure und etwas mehr Baryt, als zur Bindung der

¹⁾ Ann. d. Chem. 151, 275.

²⁾ Diese Berichte 24, 2115.

freiwerdenden Schwefelsäure erforderlich ist, im Einschmelzrohr auf 170—180° erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure und Schwefelsäure der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} in einer Ausbeute von ca. 50 pCt. der Theorie nach der Gleichung:



Zur Darstellung empfiehlt es sich, etwa 4—5 g der Sulfocamphylsäure zu nehmen, da bei grösseren Mengen zu starker Druck herrschen würde. Neben der beim Öffnen der Röhren entweichenden Kohlensäure wurde durch den Geruch und mittels Bleiacetatpapiers Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

Friedel und Crafts¹⁾ haben bereits einige aromatische Sulfosäuren, resp. deren Alkalisalze mittels Phosphorsäure und überhitzten Wasserdampfes gespalten in Schwefelsäure und die betreffenden Kohlenwasserstoffe. Im vorliegenden Falle erfolgt die Spaltung im offenen Gefäss im überhitzten Wasserdampfstrom nur sehr wenig glatt. Geringe Mengen des Kohlenwasserstoffes C_8H_{14} bilden sich auch schon bei der Darstellung der Isolauronsäure.

Derselbe destillirt sehr leicht mit Wasserdampf über als ein leichtes, bewegliches, farbloses Oel, welches abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium rectificirt wurde. Sdp. 108—110°.

Analyse: Ber. für C_8H_{14} .

Procente: C 87.27, H 12.73.

Gef. » 87.26, 87.59, » 12.61, 12.59.

Die Dampfdichtebestimmung, nach V. Meyer's Methode im Xyloidampfe ausgeführt, führte zum Moleculargewicht 124 (ber. 110). Das specifische Gewicht wurde durch die Westphal'sche Waage ermittelt und bei 15° zu 0.7955 gefunden.

Nach alledem darf man die von uns erhaltene Verbindung als identisch ansehen mit dem Kohlenwasserstoff C_8H_{14} , welchen Damsky durch Destillation des sulfocamphylsauren Ammoniaks mit Salmiak erhalten hat. Unser Kohlenwasserstoff weist ebenfalls alle Merkmale einer ungesättigten Verbindung auf. Er wird von Permanganat schon in der Kälte augenblicklich angegriffen. Schüttelt man ihn mit rauchender, durch Quecksilber entfärbter Jodwasserstoffsäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit bräunliche Krystalle ab, die sich beim Liegen an der Luft ziemlich schnell verflüchtigen. Schon Damsky hat auf die Fähigkeit des von ihm erhaltenen Kohlenwasserstoffes C_8H_{14} hingewiesen, sich mit Brom, mit Brom- und Chlorwasserstoff zu leicht zersetzlichen Additionsproducten zu verbinden.

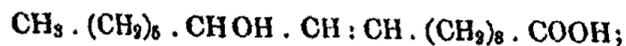
Verdünnte Salpetersäure wirkt lebhaft oxydirend ein; die Untersuchung der dabei gebildeten Producte steht noch aus.

¹⁾ Compt. rend. 109, 95—99.

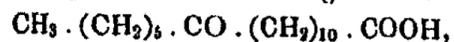
648. P. Walden: Zur Constitution der Ricinölsäure und ihrer Derivate.

(Eingegangen am 27. December.)

Für die Ricinölsäure wurde von Krafft¹⁾ auf Grund ihrer Reactionen und Spaltungsproducte die folgende Constitution aufgestellt:



neben dieser nächstliegenden Formel erwägt Krafft noch die Formel



welche eventuell mit zu berücksichtigen sei. — In der ersteren Formel tritt nun ein asymmetrisches Kohlenstoffatom auf; da die Ricinölsäure ein Endproduct pflanzlichen Umsatzes ist, solche Substanzen aber wegen der Asymmetrie und optischen Activität des Mediums, in dem sie entstehen, meistens optisch activ sind, wenn in ihnen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorkommt, so erschien es mir von einigem Interesse, die Ricinölsäure, sowie ihre Derivate auf diese Eigenschaft hin zu prüfen: im Fall der Activität erledigt sich dann die zweite Formel von Krafft ohne weiteres, indem in ihr keine Kohlenstoffasymmetrie auftritt, andererseits ist uns dann die Möglichkeit für die Erklärung der zahlreichen Isomeriefälle in der Ricinölsäuregruppe gegeben.

1. Zu allererst habe ich das Ricinusöl selbst untersucht; dasselbe erwies sich thatsächlich als optisch activ und zwar rechtsdrehend. Je nach dem Bezugsort und Alter des Oels variierte die Rechtsdrehung für das rohe, filtrirte Oel für eine Rohrlänge $l = 100$ mm; $\alpha_D \leq + 3^\circ$.

Nunmehr wurden die Spaltungsproducte des Ricinusöls untersucht.

2. Oenanthol, gewonnen durch Destillation des Oels an der Luft sowohl, als auch im Vacuum, Sdp. 152° (unc.), ergab für eine Flüssigkeitsschicht von $l = 200$ mm $\alpha_D = \pm 0^\circ$; diese Inactivität des Oenanthols steht auch im Einklang mit der diesem Körper beigelegten Formel: $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CHO}$, in welcher kein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorkommt.

3. Undecylensäure, durch weitere Destillation des vom Oenanthol im Kolben verbliebenen Rückstandes gewonnen; Sdp. 174° (i. D.) bei 23 mm Druck, erstarrte bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zu blättrigen Krystallen. Die Säure wurde im überschmolzenen flüssigen Zustande polarisirt: $l = 100$ mm, $\alpha_D = \pm 0.0^\circ$ bis $+ 0.08^\circ$.

Die minimale Rechtsdrehung, welche das Präparat zeigte, rührt unzweifelhaft von einer geringen Spur Verunreinigung her. Destillirt

¹⁾ Diese Berichte 21, 2734.

man nämlich weiter und fängt das Destillat innerhalb eines weiteren Intervalles auf, z. B. zwischen 170—185 (i. D.) bei 23 mm, so zeigt diese Fraction im 100 mm-Rohr: $\alpha_D = + 0.2^\circ$. — Der Undecylensäure ist in diesem Fall beigemengt entweder etwas unzersetzter und übergegangener Ricinölsäureester oder eines der nachfolgenden activen Producte. Man kann hieraus auf die vollständige Inactivität der reinen Undecylensäure schliessen, was wiederum mit der Formel dieser Säure im Einklang steht: $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$

4. Ricinölsäure: dieselbe wurde aus obigem, activem Ricinusöl durch Verseifen mit Alkali gewonnen, durch Ueberführen in das Barymsalz und Umkrystallisiren desselben aus Alkohol gereinigt; beim Zersetzen des Barymsalzes mit Salzsäure, Ausäthern und Eindunsten resultirte die Ricinölsäure als eine unter 15° erstarrende farblose Masse. Im flüssigen Zustande bei 22° und im 100 mm-Rohr polarisirt, zeigte sie $\alpha_D = + 6.67^\circ$; in Acetonlösung gaben verschiedene Proben der Säure für $c = 4.8$ bis 21 : $[\alpha]_D = + 6.25$ bis 7.5° .

5. Sogen. Caprylalkohol: nach Dr. Bannow's gütiger Mittheilung aus Ricinölsäure und Alkali gewonnen, Sdp. 180° , erwies sich für $l = 200$ mm als vollständig inactiv; diesem Körper wird die Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ beigelegt, wonach derselbe ein Methylhexylcarbinol wäre; in der Formel kommt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vor, dessen ungeachtet ist das Gebilde optisch inactiv, so dass (die Richtigkeit jener Formulirung vorausgesetzt) dasselbe bei seiner Bildung aus der *d*-Ricinölsäure durch die Kalischmelze racemisirt worden ist.

6. Ricinelaïdinsäure: isomer mit der Ricinölsäure, nach Krafft's Vorschrift aus dieser durch Umlagerung mit salpetriger Säure gewonnen, besass den Schmelzpunkt 53° ; bei $t = 20^\circ$ wurde erhalten

in Acetonlösungen: $c = 5$ bis 15 . $[\alpha]_D = + 4.8^\circ$ bis $+ 5.4^\circ$;
in absol. Alkohol: $c = 12$. $[\alpha]_D = + 6.67^\circ$.

Die Substanz ist also wie ihr Isomeres optisch activ und rechtsdrehend; es ist daher das ursprüngliche asymmetrische Kohlenstoffatom in beiden Säuren activ erhalten geblieben.

7. Ricinsäure: isomer mit Ricinölsäure und Ricinelaïdinsäure, ist zuerst von Krafft (l. c.) erhalten worden, indem ricinölsaures Baryum im luftverdünnten Raum sehr intensiver Hitze ausgesetzt wird. Ich habe das reine Baryumsalz im Vacuum auf 250 — 270° erhitzt, nach dem Abdestilliren der öligen Zersetzungsproducte den Kolbenrückstand mit warmer Salzsäure zersetzt, das hierbei resultirende Product im Vacuum zwischen 250 — 260° destillirt und das in der Vorlage erstarrende Destillat aus Ligroïn umkrystallisirt: Schmelz-

punkt 81—82° (nach Krafft ca. 81°). In Aceton, bei $t = 20^\circ$ und $c = 6.22$ ist die Substanz im 200 mm-Rohr inactiv.

8. Bei einer Wiederholung der sub 7 beschriebenen Reaction wurde ungereinigtes ricinölsaures Baryum in gleicher Weise verarbeitet; bei der Destillation des nach geschehenem Erhitzen und Zersetzen des Rückstandes durch Salzsäure gewonnenen Oeles ging zwischen 254—270° bei 25—30 mm eine Flüssigkeit über, die selbst nach 3 monatlichem Stehen nicht erstarrte; dieselbe zeigte im 100 mm Rohr: $\alpha_D = + 0.3^\circ$.

Die Flüssigkeit wurde schliesslich fractionirt: es wurde eine Fraction herausgetrennt vom Sdp. 248° (i. D.) bei 23 mm Druck, welche jedoch nunmehr ganz erstarrte; dieses erstarrte Destillat war in Ligroin leicht löslich und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus demselben den Schmelzpunkt 44—45°. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt die Säure unter dem Mikroskop in verästelten Säulen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{32}O_2$.

Procente: C 77.14, H 11.43.

Gef. » » 76.60, » 11.39.

In Acetonlösung war die Säure inactiv.

Die nach dem Abfractioniren des obigen Körpers höher siedenden Partien vom Sdp. 250—300° bei 23 mm gaben ein Oel, welches im 100 mm-Rohr $\alpha_D = + 3.50^\circ$ aufwies. — Die soeben skizzirte Zersetzung des ricinölsauren Baryums ist daher gegen Erwartung und gegenüber 7 ganz anders verlaufen; mir scheint die Ursache darin zu suchen zu sein, dass das Salz unrein, etwa freie Ricinölsäure enthaltend, war und nicht lange genug erhitzt wurde: es war alsdann die Zersetzung nur geringwerthig und das durch Salzsäure abgeschiedene Product vielleicht grösstentheils Ricinölsäure; bei der Destillation der Ricinölsäure im Vacuum tritt nun, wie Krafft gezeigt hat, Wasserabspaltung auf und es entsteht eine Säure $C_{18}H_{32}O_2$, welche nach Krafft ölig, beim Erkalten erstarrend ist, nach Mangold¹⁾ entsteht dabei eine flüssige Säure $C_{18}H_{32}O_2$, die erst in der Kältemischung erstarrt. Die von mir erhaltene Säure zeigte das Verhalten der von beiden eben citirten Autoren gewonnenen Substanz, gab jedoch beim Fractioniren im engeren Intervall und Umkrystallisiren schliesslich das bei 44—45° schmelzende Individuum. Dieser Körper ist isomer mit dem unter 9 beschriebenen.

9. Wird ricinelaidsaures Baryum, welches aus Alkohol umkrystallisirt worden war, analog dem vorigen Salz erst im Vacuum durch Erhitzen bis auf 270° trocken destillirt, der Kolbenrückstand mit Salzsäure aufgenommen und das dabei resultirende Oel bei 20—25 mm Druck zwischen 250—270° übergetrieben, so erhält man eine in der

¹⁾ Monatshefte 15, 308.

Vorlage erstarrende Säure vom Schmelzpunkt 75° ; in Aether-Acetonlösung, $c = 4.9$, war dieselbe im 200 mm-Rohr inactiv.

Dagegen resultirte bei der Wiederholung des Versuches, als nicht besonders gereinigtes, gelbes ricinelaïdinsaures Baryum in gleicher Weise behandelt wurde, ein bei denselben Temperaturen übergehendes ebenfalls erstarrendes Destillat, das, aus Ligroïn umkrystallisirt, den Schmp. 54° aufwies.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{32}O_2$.

Procente: C 77.14, H 11.43.

Gef. » » 76.72, » 11.57.

In Methylalkohol, $c = 6.67$, war die Säure im 200 mm Rohr inactiv. Demnach ist diese Substanz isomer mit der aus dem ricinölsauren Baryum erhaltenen Säure vom Schmp. $44-45^{\circ}$; dass sie mit der letzteren nicht identisch ist, beweist ihre Schwerlöslichkeit in Ligroïn, sowie der Umstand, dass sie aus Schwefelkohlenstoff unter dem Mikroskop in compacten Krystalltafeln sich ausscheidet, die die Form von Rhomben \sphericalangle haben.

Der Schmelzpunkt, sowie die Analysenresultate dieser Säure lassen sie als identisch erscheinen mit der von Mangold (l. c.) durch Destillation der freien Ricinelaïdinsäure erhaltenen Säure $C_{18}H_{32}O_2$, Schmp. $53-54^{\circ}$. Bei dem Erhitzen des ricinelaïdinsauren Baryums ist daher der Gang der Reaction ger gleiche, wie bei der Zersetzung des Baryumricinoleats.

10. Ricinölsäurephenylhydrazid. Wird flüssige Ricinölsäure im molecularen Verhältniss mit Phenylhydrazin auf 130° bis zum Aufhören der Wasserabspaltung erhitzt, so resultirt ein schmieriges, halbflüssiges Reactionsproduct, welches nach mühsamem Reinigen und endlichem Umkrystallisiren aus Alkohol das gewünschte Hydrazid als eine bei $62-63^{\circ}$ schmelzende Substanz liefert.

Ber. für $C_{24}H_{40}N_2O_2$.

Procente: C 74.22, H 10.31.

Gef. » » 74.02, » 10.50.

In absolutem Alkohol:

$c = 5.0$ $[\alpha]_D = + 6.6^{\circ}$.

11. Ricinelaïdinsäurephenylhydrazid. Dasselbe ist zuerst von Mangold (l. c.) dargestellt; das von mir isolirte Präparat zeigte den Schmp. 110° , indem es bereits bei 108° zu erweichen begann. Mangold sagt, dass der Schmp. bei $110-110.5^{\circ}$ liegt. Rechtsdrehend.

In Eisessiglösung: $c = 10$ $[\alpha]_D = + 6.5^{\circ}$.

In abs. Alkohol: $c = 2$ $[\alpha]_D = + 7.0^{\circ}$.

12. Ricinsäurephenylhydrazid: wurde in analoger Weise wie die beiden vorhergehenden Körper dargestellt. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei $110-110.5^{\circ}$. Inactiv.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{40}N_2O_8$.

Procente: C 74.22, H 10.31.

Gef. » » 74.05, » 10.54.

13. Ricin-Stearolsäure, $C_{17}H_{30}.OH.COOH$: die nach Ulrich's Angaben aus der Ricinölsäure bereitete Substanz schmolz gemäss dessen Resultaten bei 51° . Rechtsdrehend:

Aceton: $c = 6.4$. $[\alpha]_D = +13.67^\circ$.

14. α -Isotrioxystearinsäure, $C_{17}H_{32}(OH)_3.COOH$: Diese als Isotrioxystearinsäure bezeichnete Substanz wurde von Merck bezogen; behufs Reinigung wurde sie aus absol. Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei $110-111^\circ$, nachdem sie schon bei 108° zu erweichen begann; da sie sich auch in gewöhnlichem Aether als ziemlich leicht löslich erwies, so dürfte diese Säure wohl identisch sein mit der von Hazura und Grüssner¹⁾, sowie Dijeff²⁾ aus Ricinölsäure durch Oxydation mit Permanganat erhaltenen α -Isotrioxystearinsäure. Dieselbe erwies sich ebenfalls als optisch activ und linksdrehend.

Eisessig: $c = 10-15$. $[\alpha]_D = -6.25$ bis -6.0° .

15. Sulforicinsäure: Diese unter dem Namen *acidum sulforicicum* von Merck bezogene und nach Kobert's Vorschrift bereitete Säure stellt eine bewegliche, nahezu farblose Flüssigkeit dar; zu einer andern Untersuchung bedurfte ich starker Säuren, die zugleich optisch activ sein mussten, zu diesem Zweck habe ich dann auch die genannte Substanz der optischen Prüfung unterzogen. Im 200 mm-Rohr erwies sie sich als vollständig inactiv.

Die Isomererscheinungen in der Gruppe des Ricinusöls stellen sich nun folgendermaassen dar:

I. Isomere Oxysäuren, $C_{17}H_{32}(OH).COOH$: a) Ricinölsäure, flüssig, bezw. Schmp. $16-17^\circ$, optisch activ, rechtsdrehend, wandelt sich durch Salpetrigsäure um in b) Ricinelaïdinsäure: Schmp. 53° , rechtsdrehend; c) Ricinsäure, Schmp. $81-82^\circ$, optisch inactiv, entsteht aus der Ricinölsäure in der Hitze, (vielleicht als viertes Isomeres die bei 75° schmelzende inactive, aus Ricinelaïdinsäure in der Hitze entstandene Säure);

II. Isomere Fettsäuren, $C_{17}H_{31}COOH$: a) aus Ricinölsäure (bezw. ricinölsaurem Baryum) bei der Destillation im Vacuum entstehende Säure vom Schmp. $44-45^\circ$, optisch inactiv; b) aus Ricinelaïdinsäure (bezw. ihrem Baryumsalz) in gleicher Weise entstehende Säure vom Schmp. $53-54^\circ$, optisch inactiv;

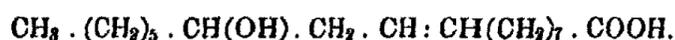
III. Isomere Trioxysäuren, $C_{17}H_{32}(OH)_3.COOH$: a) zwei durch Oxydation mit Permanganatlösung aus der Ricinölsäure entstehende

¹⁾ Monatshefte 9, 477.

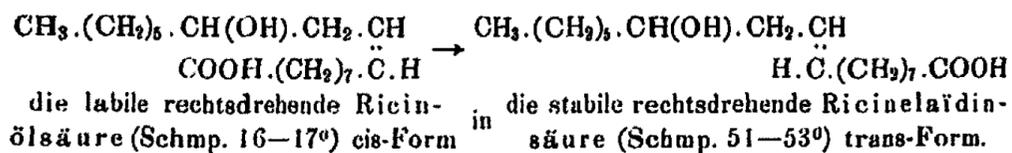
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 89, 341 ff.

Säuren vom Sdp. 110—111°, bzw. 140—142°, von denen die eine (wohl auch unzweifelhaft die andere) optisch activ ist; b) eine durch die gleiche Operation aus der Ricinelaïdinsäure¹⁾ entstandene Säure vom Schmp. 114—115°, die wegen der Activität der Ricinelaïdinsäure unzweifelhaft activ sein wird²⁾.

Eingangs haben wir für die Ricinölsäure die von Krafft aufgestellte Formel $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$ charakterisirt; sie gab uns die Veranlassung zur Anstellung der im Vorhergehenden dargelegten Beobachtungen. Vor einigen Wochen ist nun von Goldsobel³⁾ für die Ricinölsäure eine nur in der Lage der Doppelbindung verschiedene Constitution aufgestellt und begründet worden, nämlich:



Legen wir diese Formel unseren weiteren Erörterungen zu Grunde, in derselben tritt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und eine Doppelbindung auf. Ausgehend von van't Hoff's Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom und der doppelten Bindung können wir für die obige Formulirung eine bestimmte Anzahl von Isomeren vorhersagen: es müssen 2 rechtsdrehende, 2 linksdrehende und zwei inactive (Para-) Isomere für den obigen Typus vorkommen, entsprechend der durch die Doppelbindung hervorgerufenen cis-trans-Isomerie; dabei muss das eine Isomere (mit dem niedrigeren Schmelzpunkt) durch gewisse Agentien sich in die höher schmelzende Modification überführen lassen, wie es für die Isomeriepaare Maleïn-Fumarsäure, Oleïn-Elaïdinsäure, Angelica-Tiglinsäure u. a. m. wiederholt nachgewiesen worden ist. Dementsprechend können wir auch die Uebergänge zwischen der Ricinölsäure und Ricinelaïdinsäure analog verdeutlichen: es lagert sich an



Sowohl der labilen als auch der stabilen Rechts-Säure (mit ihren noch unbekanntem Linksformen) muss je eine inactive Para-modification entsprechen: die *z*-Ricinölsäure (Schmp. 81—82°) dürfte die

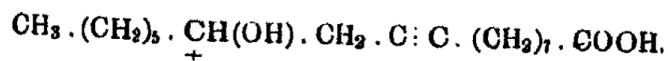
¹⁾ Hazura u. Grüssner, Monatshefte 10, 199.

²⁾ Nach Abschluss meiner kurzen Arbeit bin ich noch auf eine vorläufige Mittheilung von Mangold (Monatsh. 13, 326) gestossen, in welcher neben allgemeinen Bemerkungen über die Möglichkeit der Isomerieerklärung dieser Körper noch eine kurze factische Angabe vorkommt, dass auch bei der Oxydation der Ricinelaïdinsäure 2 isomere Säuren auftreten; der Verf. ist später darauf nicht zurückgekommen.

³⁾ Diese Berichte 27, 3121.

Wird die *d*-Ricinölsäure, sowie die *d*-Ricinelaïdinsäure durch Wasserabspaltung ihres asymmetrischen Kohlenstoffatoms beraubt und um eine Doppelbindung bereichert, so resultirt Inactivität, und aus jeder dieser Säuren, $C_{17}H_{33}(OH).COOH$, müssen je zwei inactive stereoisomere Säuren, $C_{17}H_{31}COOH$, entstehen, entsprechend den in den letzteren vorhandenen 2 Doppelbindungen und der Nothwendigkeit der *cis-trans*-Stellung; die oben beschriebenen 2 Säuren dieser Constitution repräsentiren daher nur die Hälfte der theoretisch möglichen Fälle.

Wird die in der *cis-d*-Ricinölsäure bezw. *trans-d*-Ricinelaïdinsäure vorhandene Doppelbindung in eine dreifache umgewandelt, unter Erhaltung des activen asymmetrischen Kohlenstoffs, so hört der Grund für eine Isomerie der aus beiden Säuren entstehenden Producte auf, — aus beiden müssen wir daher nur eine active Ricinstearolsäure erhalten, entsprechend der von Goldsobel (l. c.) bewiesenen Formel:



Selbstredend entspricht dieser Säure noch eine optisch entgegengesetzte Form, die aus den noch unbekanntem Links-Antipoden der Ricinölsäure und -elaïdinsäure entstehen wird, sowie eine racemische inactive Modification, die aus der *i*-Ricinsäure zu gewinnen sein dürfte.

Ich habe mir erlaubt, im Vorangeschickten meine Bemerkungen mitzuthellen, weil ich dadurch die Aufmerksamkeit derjenigen Forscher, die neuerdings dem Studium dieser interessanten Körperklasse sich zugewandt haben, auch auf die gleichzeitige Erforschung der bisher garnicht berücksichtigten optischen Activität lenken möchte; mir scheint, dass erst dann und auf dem Boden von van't Hoff's Lehre eine erschöpfende Klärung der Constitution dieser eigenartigen Körper möglich sein wird.

Hrn. Th. v. Deuffer, welcher durch die Darstellung einiger in dieser Skizze abgehandelten Substanzen mich bereitwilligst unterstützt hat, sage ich meinen herzlichsten Dank.

Riga, 9. December 1894. Polytechnicum.

644. Emil Fischer: Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. II.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 31. Dezember.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte enthaltene Mittheilung des Hrn. Röbmann ¹⁾ »Zur Kenntniss der Glucose« veranlasst mich, schon heute einige neue Beobachtungen über das Hefenzym zu beschreiben. Im Gegensatz zu allen früheren Angaben hatte ich gefunden, dass der wässrige Auszug der Bierhefe nicht allein den Rohrzucker, sondern auch die Maltose spaltet, dass dagegen das mit Alkohol gefällte käufliche Invertin die letztere nicht mehr verändert ²⁾.

Mit Rücksicht auf diese Verschiedenheit der Wirkung habe ich ferner in der gleichen Abhandlung auf die Möglichkeit hingewiesen, dass die Hefe neben dem Invertin ein zweites Enzym enthalte und Versuche darüber in Aussicht gestellt. Das Ergebniss derselben ist folgendes:

Der Auszug von ganz frischer und sehr reiner Froberghefe, welcher mit der 5fachen Menge Wasser durch 20 stündiges Erwärmen auf 35° hergestellt war, übte auf Maltose oder α -Methylglucosid, welche sich gegen das Enzym ganz gleich verhalten, während 20 Stunden bei 30° keine wahrnehmbare Wirkung aus. Die Lösung enthielt überhaupt sehr wenig Extractivstoffe, welche durch Alkohol oder durch Kochen fällbar waren. Allerdings war sie noch im Stande, 10 pCt. ihres Gewichts an Rohrzucker in 24 Stunden völlig zu spalten, aber dafür genügen bekanntlich geringe Mengen von Invertin. Ob die Auslaugung des letzteren bei besonders lebenskräftiger Hefe unter den angegebenen Bedingungen gänzlich unterbleibt, wie es O. Sullivan ³⁾ bei einer englischen Oberhefe bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet, habe ich nicht geprüft, weil es mir wesentlich auf die Untersuchung des Maltose spaltenden Enzyms ankam. Der Extractionsversuch wurde jetzt mit derselben Hefe wiederholt, nachdem dieselbe mit Glaspulver sorgfältig verrieben war, um die Zellen zu öffnen. Der wässrige Auszug zerlegte dann auch die Maltose und das α -Methylglucosid. Aber die Wirkung war noch verhältnissmässig schwach, da bei 20 stündigem Erwärmen mit der 10fachen Menge der Enzymlösung auf 35° nur 15 pCt. des Glucosids gespalten wurden. Viel kräftiger wirkte die unverletzte Hefe selber, wie folgender Versuch beweist. 2 Th. α -Methylglucosid wurden mit 20 Th. Wasser, 1 Th. reiner, frischer Froberghefe und 1 Th. Chloroform während 3 Tagen auf 35° erwärmt. Gährung war nicht eingetreten, und aus der Menge

¹⁾ Diese Berichte 27, 3251. ²⁾ Diese Berichte 27, 2988.

³⁾ Trans. Chem. Soc. Lond. 1892, 593.

des Traubenzuckers ergab sich, dass 40 pCt. des Glucosids gespalten waren. Aehnlich war das Resultat bei der Maltose. Selbstverständlich habe ich mich überzeugt, dass Glucosid und Maltose unter den gleichen Bedingungen bei Abwesenheit von Hefe nicht verändert worden. Sehr viel leichter als die frische Hefe giebt bekanntlich die trockene ihr Invertin an Wasser ab. Das gilt auch für das Maltose-Enzym. Es genügt, das Material in dünner Schicht bei Zimmertemperatur an der Luft einige Tage liegen zu lassen, bis es sich zerreiben lässt. In diesem Zustande kann es auch lange aufbewahrt werden. Die getrocknete und fein zerriebene Hefe wird mit der 20 fachen Menge Wasser 20 Stunden bei 30—35° digerirt und die Flüssigkeit filtrirt. Man kann sich hierfür eines Pukall'schen Thonfilters bedienen. Mit einer solchen Enzymlösung sind die in der ersten Abhandlung beschriebenen und auch die nachfolgenden Versuche ausgeführt. Die Abscheidung des leicht veränderlichen Maltose-Enzyms aus der Lösung bietet viel grössere Schwierigkeiten, als diejenige des gewöhnlichen Invertins. Versetzt man diese mit dem doppelten Volumen Alkohol, so fällt ein flockiger Niederschlag, welcher rasch filtrirt und auf porösem Thon im Vacuum getrocknet 0,5—1 pCt. der Gesamtlösung beträgt. Die Lösung dieses Products in 25 Th. Wasser spaltete zwar noch die Maltose und das α -Methylglucosid, aber die hydrolysirende Kraft war im Vergleich zur ursprünglichen Enzymlösung auf 4 pCt. zurückgegangen. Eine abermalige starke Verminderung derselben trat ein, als die Fällung mit Alkohol in der gleichen Weise wiederholt wurde. So erklärt es sich, dass das käufliche Invertin, welches bekanntlich durch Alkohol gefällt ist, keine wahrnehmbare Wirkung auf Maltose mehr ausübt.

Die vorliegenden Beobachtungen sprechen unzweifelhaft für die Annahme, dass in der Hefe zwei verschiedene Enzyme enthalten sind, was ich schon in der ersten Notiz als Möglichkeit angeführt habe, und was auch Hr. Röhm ann später behauptet hat. Den Hauptbeweis dafür erblicke ich aber abweichend von Röhm ann nicht in den Erscheinungen bei der Fällung durch Alkohol; denn man kann sich auch vorstellen, dass dasselbe Enzym sowohl den Rohrzucker wie die Maltose, vielleicht durch zwei verschiedene Atomgruppen, angreife und bei der Behandlung mit Alkohol die Wirkung auf Maltose verliere. Viel überzeugender ist für mich der Umstand, dass beim Auslaugen der frischen Hefe mit Wasser, wo eine solche eingreifende Veränderung nicht stattfinden kann, nur das Enzym in Lösung geht, welches den Rohrzucker spaltet. Für letzteres wird man zweifellos den alten Namen Invertin beibehalten. Ueber die Eigenschaften des zweiten Enzyms lässt sich nicht viel sagen, da seine Trennung von dem Invertin noch auszumitteln bleibt. Jedenfalls ist die Annahme von Röhm ann, dass dasselbe mit der im Mais

enthaltenen Glucose identisch sei, durchaus verfrüht. Die Angaben von Géduld¹⁾ über die Isolirung und Reinigung der Glucose durch wiederholtes Fällen mit Alkohol sprechen eher für das Gegentheil. Grösser ist die von Röhmann betonte Aehnlichkeit mit dem Maltose spaltenden Enzym des Blats; aber auch hier kann von einer Identificirung noch keine Rede sein. Ich halte es sogar für wahrscheinlich, dass eine grössere Anzahl von Enzymen die Fähigkeit haben, Maltose in Traubenzucker umzuwandeln, ebenso wie es viele diastatische giebt. Will man dieselben unter der Bezeichnung »Glucasische« zusammenfassen, so lässt sich dagegen nichts sagen. Um alle Missverständnisse und Irrthümer zu vermeiden, wird es aber gut sein, jedesmal den Ursprung des Enzyms anzugeben. In dem Sinne werde ich im Folgenden den Ausdruck Hefe-Glucose gebrauchen.

Ansatz der Fönberghefe habe ich bisher nur noch den Typus Saaz und ferner eine Oberhefe, die sog. Brennereihefe der hiesigen Versuchsbrauerei geprüft. Bezüglich des Maltose-spaltenden Enzyms verhalten sie sich gleich.

Enzym der Milchzuckerhefe.

Dass die Kefirkörner an Wasser ein Enzym abgeben, welches den Milchzucker — und wie ich jetzt zufügen kann, auch den Rohrzucker — spaltet, ist in der ersten Abhandlung erwähnt²⁾. Denselben Versuch habe ich inzwischen mit reiner Milchzuckerhefe wiederholt, welche Hr. Dr. Rehlaender in der hiesigen Versuchs- und Lehrbrauerei unter Anleitung von Hrn. Dr. Lindner auf ungehopfter Bierwürze mit Zusatz von Milchzucker in grösserer Menge gezüchtet hatte.

Weder die frische, noch die an der Luft getrocknete Hefe gab an Wasser von 30° im Laufe von 20 Stunden das Milchzucker-Enzym ab; wohl aber fand dies statt, als die lufttrockne Hefe mit Glaspulver sorgfältig verrieben war. Die aus solchem Material ebenso wie bei der Bierhefe bereitete Enzymlösung besass unzweifelhaft die Fähigkeit, Milchzucker in Hexosen zu verwandeln. Aber ihre Wirkung war im Vergleich zu der aus Kefirkörnern hergestellten ziemlich schwach. Ungleich stärker wurde die Hydrolyse des Milchzuckers, als er mit der lufttrocknen Hefe selbst unter Zusatz von Chloroform genau unter denselben Bedingungen, wie sie früher für α -Methylglucosid und Bierhefe angegeben sind, behandelt wurde. Die gebildeten Hexosen wurden als Osazone isolirt und ihre Menge betrug $\frac{1}{4}$ des angewandten Milchzuckers. Mit Rücksicht auf die gewöhnliche Ausbeute an Osazon ergibt sich daraus, dass etwa die Hälfte des Milchzuckers gespalten war.

¹⁾ Koch's Jahresber., Gährungs-Organismen, 1891, 220.

²⁾ Diese Berichte 27, 2991.

Damit ist die Streitfrage über die Existenz der sogen. »Lactase« entschieden, und mir scheint nun auch der weitere Schluss erlaubt, dass der Vergäherung des Milchzuckers ebenso wie beim Rohrzucker und der Maltose, die Hydrolyse vorausgeht. Ueberhaupt dürfte es nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen sehr unwahrscheinlich sein, dass irgend ein Polysaccharid direct d. h. ohne vorherige Spaltung in Hexose vergohren werden kann. Allerdings wird diese Spaltung meist in der Hefezelle selbst stattfinden, da die dafür geeigneten Enzyme namentlich von den lebenskräftigen Individuen völlig zurückgehalten werden.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich nicht daran gezweifelt, dass die von mir benutzte Milchzuckerhefe, welche den Rohrzucker leicht vergohr, auch ein Enzym für die Spaltung des letzteren bereite, was von Schnurman's Stekhoven schon vor einigen Jahren behauptet worden ist. Der directe Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Die Milchzuckerhefe producirt also auch 2 Enzyme, die Lactase und eine dem Invertin gleiche oder ähnliche Substanz, welche letztere im Gegensatze zur Lactase durch Wasser aus der unverletzten Hefe ausgelaugt wird. Besondere Versuche über die Isolirung derselben habe ich aber wegen Mangel an Hefe nicht ausgeführt.

Viel zugänglicher ist das Milchzucker spaltende Enzym der Kefirkörner. Da seine Identität mit dem Product der reinen Hefe zwar wahrscheinlich, aber doch auch noch nicht sicher bewiesen ist, so will ich es vorläufig als Kefir-Lactase bezeichnen. Von der »Hefen-Glucose« unterscheidet es sich durch die grössere Beständigkeit gegen Alkohol. Es wird dadurch aus der wässrigen Lösung mit anderen Substanzen als flockiger Niederschlag gefällt, welcher sich trocken lässt und dann noch eine kräftige Wirkung auf Milchzucker ausübt. Ich beabsichtige, dasselbe weiter zu untersuchen.

Verhalten neuer Glucoside gegen Enzyme.

Die nachfolgenden Beobachtungen bestätigen meine früheren Angaben über die Abhängigkeit der Enzymwirkung von der Configuration der Glucoside.

Kefir-Lactase und Lactase (d. h. Milchzuckerhefe und Chloroform) spalten weder das Methylgalactosid¹⁾ noch das β -Methylglucosid und bilden auch aus Amygdalin kein Bittermandelöl. Sie sind mithin von dem Emulsin ganz verschieden.

Bierhefe-Glucose lässt unverändert das Methylmannosid²⁾ (aus *d*-Mannose) und das Methylsorbosid, welches ich aus der Sorbose

¹⁾ Diese Berichte 27, 2480.

²⁾ Die Bildung desselben ist früher (diese Berichte, 26, 2401) von mir ganz kurz erwähnt. Krystallisirt hat sie Hr. van Ekestein erhalten und mir eine Probe zugesandt.

als schön krystallisirenden Stoff gewonnen habe. Anders verhält sich das Derivat der *d*-Fructose, deren Configuration derjenigen des Traubenzuckers so ähnlich ist. Das Methylfructosid, welches ich ganz in derselben Weise wie das Sorbosid darstellte, aber leider bisher nur als Syrup gewann, wird von dem Enzym in reichlicher Menge gespalten, während es von Invertin nicht verändert wird.

Ueber das Verhalten des rohen syrnpösen Methyl-*l*-Glucosids (aus *l*-Glucose) ist schon früher berichtet worden. Ich habe jetzt die Substanz krystallisirt erhalten und zwar die α -Form ganz rein, die β -Verbindung dagegen vermischt mit dem Isomeren.

Sowohl α - wie β -Methyl-*l*-Glucosid werden von dem Enzym gar nicht angegriffen.

Emulsin lässt unverändert Methyl-*d*-Mannosid, Methylsorbosid, α - und β -Methyl-*l*-Glucosid und Methylgalactosid. Dasselbe gilt endlich für die Lactobionsäure¹⁾ und deren Calciumsalz, obschon man hier wegen der Aehnlichkeit mit dem Milchzucker das Gegentheil hätte erwarten können.

Myrosin spaltet weder α - noch β -Methyl-*d*-Glucosid.

Auch bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. P. Rehlaender unterstützt worden und für die Gewinnung reiner Hefen musste ich abermals die Hülfe der HH. Prof. M. Delbrück und Dr. P. Lindner in Anspruch nehmen. Ich sage denselben dafür meinen besten Dank.

645. C. Graebe und F. Ullmann: Darstellung von *o*-Aminobenzophenon und Synthese von Acridon.

(Eingegangen am 29. December.)

Das *o*-Aminobenzophenon ist bisher ziemlich schwer zugänglich. Da es als Ausgangsproduct synthetischer Versuche von Wichtigkeit ist, so haben wir eine bequemere Darstellungsweise desselben ausgearbeitet, nach dem man es leicht in grösseren Mengen erhalten kann. Die *o*-Benzoylbenzoesäure wird zuerst in das Amid und dieses dann durch Natriumhypobromit in Aminobenzophenon verwandelt. Man erhält so aus 50 g Phtalsäureanhydrid ungefähr 40 g *o*-Aminobenzophenon.

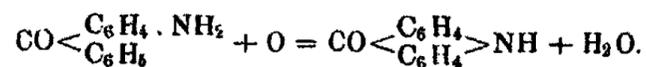
König und Nef²⁾ hatten schon versucht durch Erhitzen mit Zinkchlorid dem Aminobenzophenon Wasser zu entziehen und so zum Acridin zu gelangen. Wir haben diesen Versuch mit einer Reihe anderer Deshydrationsmittel wiederholt und gleichfalls meist mit negativem Resultat. Doch wurden kleine Mengen Acridin durch Be-

¹⁾ Diese Berichte 22, 361.

²⁾ Diese Berichte 19, 2431.

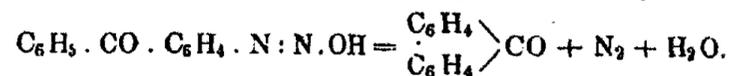
handeln des Aminobenzophenons mit Phosphorchlorid und nachherige Destillation des gebildeten Products sowie auch durch Erhitzen von Aminobenzophenon mit Aetzkalk erhalten. Immerhin waren aber die Mengen ausserordentlich gering.

Sehr gut gelingt aber die Ueberführung von Aminobenzophenon in Acridon durch Bleioxyd.



Diese Reaction entspricht vollkommen der Acridinsynthese von O. Fischer und H. Schütte¹⁾ aus Aminodiphenylmethan. Es ist aber nicht nöthig, das Aminobenzophenon über erhitztes Bleioxyd zu destilliren, sondern zweckmässiger das erstere mit 4 Th. Bleioxyd auf 350–360° zu erhitzen. Wir erhielten so eine Acridonausbeute von 50 pCt. Wir werden durch genaueres Studium der besten Versuchsbedingungen dieselbe noch zu vermehren suchen. Es wird dann vermuthlich unsere Methode die bequemste Darstellungsweise des Acridons liefern.

Wir haben noch das *o*-Oxybenzophenon mit in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Bei Versuchen, es aus Aminobenzophenon durch Diazotiren und nachheriges Kochen der wässrigen Lösung zu erhalten, hatten wir eine Beobachtung gemacht, welche derjenigen entspricht, die O. Fischer und H. Schmidt²⁾ kürzlich mittheilten. Dieselben erhielten aus *o*-Aminodiphenylmethan neben dem Oxyderivat noch Fluoren. Bei dem Aminobenzophenon wird nun Fluoren als Hauptproduct und Oxybenzophenon nur als Nebenproduct erhalten, so dass hier eine zur Gewinnung von Homologen oder der entsprechenden Naphtalinderivate geeignete Synthese vorliegt.



Diese Versuche mit Aminobenzophenon waren schon ausgeführt, ehe wir von den analogen Resultaten von Fischer und Schmidt über Aminodiphenylmethan Kenntniss erhielten. Wir werden unsere Resultate später ausführlich mittheilen.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 26, 3085.

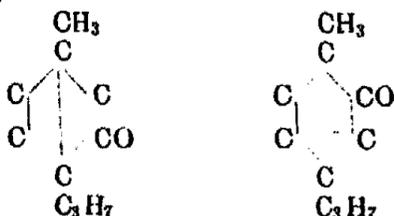
²⁾ Diese Berichte 27, 2786.

646. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Achte ¹⁾ vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 31. December.)

In der siebenten Abhandlung habe ich ein Isomeres des Dihydrocarbons — das Caron — beschrieben, welches aus ersterem durch Bromwasserstoff-Anlagerung und Abspaltung entsteht. Die Beständigkeit desselben gegen Permanganat, sowie die Fähigkeit Bromwasserstoff zu addiren, führten zu der Annahme, dass in dem Caron eine sprengbare Parabindung enthalten ist. Neuere Versuche haben dies indessen unwahrscheinlich gemacht, indem gefunden wurde, dass sich das Caron dem Nitroschlorid gegenüber wie Menthon verhält und namentlich damit eine tertiäre Nitroverbindung liefert, deren Verhalten das Vorhandensein einer Parabindung zwischen dem ersten und vierten Kohlenstoffatom auszuschliessen scheint. Unter diesen Umständen gewinnt die Vermuthung an Wahrscheinlichkeit, dass in dem Caron ein Trimethylenring enthalten ist, welcher das Verhalten der Substanz gegenüber Permanganat und Bromwasserstoff genügend erklären würde. Da nun die Stellung des Trimethylenringes offenbar von der Stellung des Bromatoms in dem Hydrobromid des Dihydrocarbons abhängt, und da die Untersuchung dieses Punktes zwar begonnen aber noch nicht vollendet ist, möchte ich die Discussion der Formel des Carons bis zur Beantwortung dieser Frage verschieben und beschränke mich jetzt darauf, eine der möglichen Formeln mit einem Trimethylenring, welche mir vorläufig den Thatsachen am meisten zu entsprechen scheint, der alten Paraformel zum Vergleich gegenüberzustellen:



Es wird dies um so weniger Bedenken erregen können, als die im Folgenden beschriebenen merkwürdigen Umwandlungsproducte des Carons in keinem directen Zusammenhange mit demselben zu stehen scheinen.

Obgleich das Caron ein höchst labiler Körper ist, gelingt es doch, ein Oxim und daraus ein Amin der unveränderten Substanz darzustellen. Zur Darstellung des Oxims wurden 5 g Caron mit 5 g

¹⁾ Die sieben ersten Abhandlungen: diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861: 27, 436, 810, 1915.

salzsaurem Hydroxylamin, 7.5 g Natriumbicarbonat, 20 g Alkohol und etwas Wasser über Nacht stehen gelassen. Wasser fällt das Oxim in Form eines in Alkalien und Säuren löslichen Oeles aus, das aber nicht weiter untersucht wurde. Gegen Permanganat ist es beständig.

Carylamin, $C_{10}H_{19}N$.

Die Reduction des Oxims geschah in der gewöhnlichen Weise mit Natrium und Alkohol. Das in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknete Oxim wurde nach Verdunsten des Lösungsmittels in 21 Th. Alkohol gelöst und in der Hitze mit 3 Th. Natrium behandelt. Nach Zusatz von Wasser wurden Alkohol und Base mit Dampf übergetrieben. In das ätherische mit Wasser gewaschene und mit Kali getrocknete Extract des Destillates leitete man trocknes Chlorwasserstoffsäuregas bis zur neutralen Reaction ein und verdunstete den Aether im Vacuum, wodurch das Chlorhydrat des Carylamins als weisse, krystallinische in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse erhalten wurde. Durch Platinchlorid wird es aus wässriger Lösung nicht gefällt. Die freie Base besitzt keinen charakteristischen Geruch und ist in alkoholischer Lösung gegen Permanganat beständig. Die Lösung des Chlorhydrates in Wasser verträgt das Eindampfen auf dem Wasserbade nicht, es wird dadurch in das Chlorhydrat einer andern Base verwandelt, welche gegen Permanganat unbeständig ist. Hieraus schliesse ich, dass die ursprüngliche Base ein Derivat des unveränderten Carons ist.

Benzoylcarylamin.

Nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt wird die Benzoylverbindung des Carylamins als eine Krystallmasse erhalten, welche aus Essigäther umkrystallisirt grosse flache Prismen vom Schmelzpunkt 123° liefert.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}N \cdot COC_6H_5$.

Procente: C 79.38, H 8.95.

Gef. » » 79.11, » 9.03.

Die Verbindung ist gegen Permanganat in alkoholischer Lösung vollständig beständig.

Cyansäure und Phenylcyanat liefern mit Carylamin harzige Producte, Phenylsenföle eine bei $145 - 146^{\circ}$ schmelzende krystallinische Verbindung.

Vestrylamin.

Sättigt man die Lösung des Carylamins in verdünntem Alkohol, welche man bei der Darstellung des Carylamins erhält, mit Salzsäure, so erhält man nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade das Chlorhydrat einer Base, welche gegen Permanganat unbeständig ist. Nach $1\frac{1}{2}$ tägigem Eindampfen wurde das Chlorhydrat als ein Syrup erhalten, der allmählich fest wurde. Die Base, welche ich Vestrylamin

nennen will, gleicht dem Geruch nach ganz dem Carylamin, wird aber augenblicklich von Permanganat angegriffen und giebt mit Benzoylchlorid ein harzartiges Product. Aus diesem Harz schieden sich einige Krystalle des Benzoylcarylamins ab, woraus hervorgeht, dass die Umwandlung keine vollständige gewesen ist. Die Base wurde daher auch nicht analysirt.

Was die Constitution der Base betrifft, so ist die wahrscheinlichste Annahme, dass beim Eindampfen des salzsauren Carylamins dieselbe Umlagerung stattgefunden hat, welche das Caron beim Erhitzen oder bei der Behandlung mit kalter concentrirter Schwefelsäure erleidet. Danach wäre das Vestrylamin die dem Carveol entsprechende Aminbase. Leider war ich nicht im Stande, den directen Beweis hierfür beizubringen, da das Oxim des Carveols bei der Reduction mit Natrium und Alkohol Tetrahydrocarvylamin liefert, entsprechend der von Wallach beobachteten Reduction des Carveols zu Tetrahydrocarveol. Auch gelang es bis jetzt nicht, das Carveoloxim nach der Methode von Heinrich Goldschmidt ¹⁾ mit Zinkstaub und Essigsäure zu Carveolamin zu reduciren. Es wurde nur Ammoniak und zurückgebildetes Carveol erhalten. Ich nahm deshalb meine Zuflucht zu einem indirecten Beweise und suchte darzuthun, dass das Vestrylamin mit keiner andern zugänglichen Base derselben Zusammensetzung identisch ist. So ist es verschieden von dem von Leuckart zuerst dargestellten und von Wallach genauer untersuchten Dihydrocarvylamin. Verschieden ist es ferner auch von dem Dihydroeucarvylamin.

Dihydroeucarvylamin.

Das früher ²⁾ beschriebene Oxim des Eucarvons wurde mit Natrium und Alkohol reducirt und die mit Wasserdampf übertriebene Base nach Salzsäurezusatz eingedampft. Man erhält so ein krystallinisches, ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat, aus welchem Kali das Dihydroeucarvylamin als eine ölige Flüssigkeit von nicht charakteristischem Geruch abscheidet. Die Base ist in alkoholischer Lösung ganz unbeständig gegen Permanganat, giebt mit Cyansäure und Phenylsenföhl eine harzige Masse, mit Benzoylchlorid eine krystallisirende Verbindung. Das Platindoppelsalz ist schwer löslich.

Benzoyldihydroeucarvylamin.

Die Benzoylverbindung bildet sich leicht beim Zusammenbringen von Benzoylchlorid mit der Base und Natronlauge. Sie ist schwer löslich in Aether, krystallisirt aus Essigäther in langen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156°.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2084.

²⁾ Diese Berichte 27, 313.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{19}N \cdot COC_6H_5$.

Procente: C 79.38, H 8.95.

Gef. » » 79.21, » 9.21.

In alkoholischer Lösung ist die Verbindung unbeständig gegen Permanganat. Dieselbe Benzoylverbindung wurde übrigens auch aus dem Reductionsproduct des öligen, aus Dihydroeucarvon dargestellten Oxims erhalten. Sie zeigte den Schmelzpunkt $154-155^{\circ}$.

Unter der Voraussetzung, dass das Vestrylamin die Zusammensetzung $C_{10}H_{19}N$ besitzt, kennt man daher jetzt vier stellungsisomere Basen von dieser Zusammensetzung. Ein Vergleich der Eigenschaften zeigt, dass das Vestrylamin mit keiner von den andern identisch ist.

	Verhalten gegen Permanganat	Schmelzpunkte der Benzoylverbindung
Dihydrocarvylamin ¹⁾	unbeständig	$181-182^{\circ}$
Dihydroeucarvylamin	»	$155-156^{\circ}$
Vestrylamin	»	Harz
Carylamin	beständig	123°

Der Unterschied in der Constitution dieser Basen zeigt sich noch deutlicher im Verhalten der Chlorhydrate beim Erhitzen. Wallach hat loc. cit. beobachtet, dass das Dihydrocarvylaminchlorhydrat beim Erhitzen in Salmiak und Kohlenwasserstoffe zerfällt, in denen er Terpinen und Cymol nachgewiesen hat. Carylaminchlorhydrat destillirt grossentheils unverändert über, daneben bildet sich aber ein Kohlenwasserstoff, der mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure sich intensiv blau färbt, wie Wallach dies beim Sylvestren beobachtet hat. Da Carylamin von Salzsäure so leicht in Vestrylamin verwandelt wird, lag es nahe anzunehmen, dass die Entstehung des sylvestrenähnlichen Kohlenwasserstoffes auf der Umwandlung eines Theiles des Carylamins in Vestrylamin beruht. Dies hat sich nun in vollem Maasse bestätigt, da Vestrylaminchlorhydrat beim Erhitzen fast glatt diesen Kohlenwasserstoff liefert.

Carvestren, $C_{10}H_{16}$.

Die Zerlegung des Vestrylaminchlorhydrats in Chlorammon und Kohlenwasserstoff geht am glattesten in einer Chlorwasserstoffatmosphäre vor sich, wahrscheinlich weil dabei das noch unveränderte Carylamin zunächst in Vestrylamin umgelagert wird. Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes wurde so verfahren, dass das Vestrylaminchlorhydrat in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoff erhitzt wurde. Das Salz schmilzt zuerst, darauf destillirt der Kohlenwasser-

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 120. Wallach.

stoff mit kleinen Mengen des Salzes über, zurück bleibt Chlorammonium. Zur Zersetzung von Hydrochloriden wurde der mit verdünnter Schwefelsäure gewaschene Kohlenwasserstoff eine halbe Stunde mit Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat am Rückflusskühler erhitzt und dann in üblicher Weise getrocknet und über Natrium rectificirt. Es wurde so ein zwischen 180° und 186° siedendes Terpentinöl in reichlicher Menge gewonnen, welches die Sylvestren-Reaction in ausgezeichnetem Maasse zeigte. Die Reaction wurde stets so vorgenommen, dass ein Tropfen des Kohlenwasserstoffs in 1—2 ccm Essigsäureanhydrid gelöst mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure unter Umschütteln versetzt wurde.

Da der Kohlenwasserstoff nach dem Siedepunkt zu schliessen ein Gemenge verschiedener Körper war, versuchte man zunächst durch Behandlung mit Chromsäuregemisch etwa vorhandenes Terpinen zu entfernen. Zu dem Zwecke wurde der Kohlenwasserstoff in der Kälte mit Chromsäuregemisch geschüttelt, wobei ähnliche Erscheinungen, wie sie das Terpinen zeigt, auftraten. Die Flüssigkeit erwärmt sich, scheidet Flocken ab, die nach einiger Zeit unter Dunkelbraunfärbung der Flüssigkeit wieder verschwinden. Als nach etwa 20 maliger Behandlung die Farbe des Chromsäuregemisches nicht mehr verändert wurde, zeigte der unangegriffen gebliebene Theil des Kohlenwasserstoffes, der nur etwa den vierten Theil der ursprünglichen Menge ausmachte, nicht mehr die Sylvestren-Reaction. Der neue Kohlenwasserstoff verhält sich daher wie Terpinen gegen das Chromsäuregemisch. Ein besseres Resultat wurde bei Behandlung des Rohöles mit Bromwasserstoff erzielt. Der Verlauf dieser Reaction ist übrigens ein ganz anderer wie beim Limonen. Löst man letzteres in Eisessig und fügt dann Eisessig-Bromwasserstoff — 3 Molekülen Bromwasserstoff entsprechend — hinzu, so scheidet sich bei sofortigem Zusatz von Eis krystallinisch erstarrendes Dipentendihydrobromid ab. Bei Anwendung des vorliegenden Rohöles schied sich indessen zunächst ein leichteres Oel ab, das erst nach Stunden untersank. Nach 4 Stunden schied Eis noch ein nicht fest werdendes Oel ab, dies fand dagegen statt, als die Flüssigkeit über Nacht gestanden hatte. Steckte man nun das unter dem Eisessig-Bromwasserstoff befindliche schwere Oel mit diesen Krystallen an, so begann sofort eine Krystallausscheidung, die nach 48 Stunden beendet war. Der ganze Vorgang hat die grösste Aehnlichkeit mit der Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoff auf Cineol. Hierbei findet auch im ersten Moment keine Einwirkung statt, dann erfolgt die Ausscheidung eines Oeles, welches das bei 40° schmelzende cis-Dipentendijodhydrat ist, und dieses Oel verwandelt sich endlich nach 24stündigem Stehen in das bei 78° schmelzende trans-Dipentendijodhydrat. Hieraus glaube

ich schliessen zu können, dass das nicht krystallisierende schwere Oel ein geometrisches Isomeres des krystallisiren Bromhydrates ist. Der Gegenstand soll aber noch weiter verfolgt werden.

Zur Gewinnung des Bromhydrates des neuen Kohlenwasserstoffes werden die ausgeschiedenen Krystalle mit der darüber stehenden Flüssigkeit auf Eis gebracht und der erhaltene feste Krystallkuchen auf einer Thonplatte von anhängendem Oele befreit.

Carvestrendibromhydrat.

Die auf dem beschriebenen Wege erhaltene Krystallmasse ist in Aether leicht, in Eisessig ziemlich schwer löslich. Man verföhrt daher zum Umkrystallisiren am besten so, dass man die ätherische Lösung mit etwas Eisessig versetzt und den Aether verdunsten lässt. Es scheiden sich hierbei gut ausgebildete rhombische Tafeln ab, welche an den stumpfen Ecken abgestumpft sind. Hierdurch kann man das neue Hydrobromid sofort von dem Dipentendihydrobromid unterscheiden, da die Eisessiglösung des ersteren beim Verdunsten auf dem Uhrglas isolirte Krystalle von der beschriebenen Form liefert, während die des Dipentendihydrobromids sich mit einer Krystallhaut bedeckt. Das neue Hydrobromid ist in Lösungsmitteln leichter löslich als das Dipentendihydrobromid und schmilzt bei 48—50°. Es ist der Analyse nach das Dihydrobromid eines noch unbekanntes Terpadiens, welchem ich wegen seiner Abstammung vom Carvol und seiner Aehnlichkeit mit dem Sylvestren den Namen Carvestren geben will.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}, 2HBr$.

Procente: Br 53.67.

Gef. » » 53.37.

Das Carvestrendihydrobromid liefert unter denselben Bedingungen wie das Dipentendihydrobromid mit Eisessig und essigsauerm Silber ein Terpin, welches bei 127° schmilzt und in sehr schönen, flachen Pyramiden von quadratischem Habitus krystallisirt. In Chloroform gelöst zeigt das Hydrobromid im Polarisationsapparat keine Drehung.

Carvestrendihydrochlorid.

Der reine, weiter unten beschriebene Kohlenwasserstoff wurde in Eisessig gelöst, Chlorwasserstoff eingeleitet und nach 24stündigem Stehen mit Eis ausgefüllt. Das erhaltene Oel erstarrte bei Berührung mit einem Stäubchen des Hydrobromids. Das Dihydrochlorid krystallisirt aus Eisessig in langen Prismen vom Schmelzpunkt 52.5°.

Carvestren.

Zur Abscheidung des Kohlenwasserstoffes aus dem Hydrobromid wurde dasselbe mit 4 Theilen Chinolin destillirt, bis der Siedepunkt des reinen Chinolins erreicht war. Das mit verdünnter Schwefelsäure gewaschene und getrocknete Destillat ging beim Destilliren über

Natrium grösstentheils bei 178° corr. über. Das so erhaltene Carvestren riecht, frisch dargestellt, schwach nach Dipenten, beim Stehen an der Luft verharzt es schnell und nimmt dabei einen Terpentingeruch an. Es entfärbt Permanganat augenblicklich, wird vom Chromsäuregemisch in der Kälte oxydirt, und zeigt die Sylvestrenreaction aufs deutlichste. In Chloroform gelöst, zeigte es keine Drehung der Polarisationsebene, während das Caron stark nach links dreht, was auch in geringerem Maasse beim Rohöl der Fall ist. Mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure verhält es sich genau wie das Rohöl.

Vergleichung des Carvestrens mit dem Sylvestren.

Die charakteristische, intensiv blaue Färbung, welche beide Kohlenwasserstoffe beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur Essigsäureanhydridlösung zeigen, macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das optisch inactive Carvestren in demselben Verhältniss zum linksdrehenden Sylvestren steht, wie das Dipenten zum *l*-Limonen, das heisst, dass es ein Gemisch einer gleichen Anzahl von Molekülen des links- und des rechtsdrehenden Sylvestrens ist. So lange man aber die Beziehungen zwischen der optischen Activität und der chemischen Constitution beim Sylvestren so wenig kennt, wie es der Fall ist, wird es zweckmässig erscheinen, dem neuen Körper auch einen besonderen Namen zu ertheilen, um so mehr, als es nicht ausgeschlossen erscheint, dass das Carvestren entweder der inactiven Weinsäure entspricht, oder dass es trotz der Sylvestren-Reaction doch eine andere Constitution besitzt, wenn letztere Annahme auch wenig wahrscheinlich ist.

Die übrigen Eigenschaften des Carvestrens und seiner Verbindungen sind mit der Annahme, dass es das Dipenten des Sylvestrens ist, sehr wohl in Einklang zu bringen.

Als Siedepunkt des Carvestrens wurde 178° corr. gefunden, während Wallach¹⁾ und Conrady²⁾ für den Siedepunkt des Sylvestrens 176—177° resp. 175—176° angeben. Nun hat Wallach in seinen früheren Abhandlungen dem Dipenten auch den höheren Siedepunkt³⁾ 178° zugeschrieben, und ertheilt demselben erst von dem Augenblicke den Siedepunkt 175—176°, wo es ihm gelang, durch Vermischen gleicher Mengen von *l*-Limonen und *d*-Limonen das Dipenten künstlich darzustellen, ohne indessen einen darauf bezüglichen Versuch mitzutheilen⁴⁾. Ich möchte daher an Hrn. Wallach die Bitte richten, den Siedepunkt des inactiven Gemisches von *l*- und *d*-Limonen zu bestimmen, oder denselben, falls er schon

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 27; 245, 198. ²⁾ Ann. d. Chem. 252, 149.

³⁾ Ann. d. Chem. 245, 197.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 246, 225; diese Berichte 24, 1538.

bestimmt ist, zu publiciren. Dasselbe gilt von dem specifischen Gewicht, welches Wallach als gleich mit dem des Limonens angiebt¹⁾. Sollte, wie es wahrscheinlich ist, die Beobachtung ergeben, dass Limonen und Dipenten denselben Siedepunkt und dasselbe specifische Gewicht besitzen, so würde letzteres nach den Erörterungen von Emil Fischer²⁾ nicht eine racemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge von *l*- und *d*-Limonen sein.

Um nun auf das Carvestren zurückzukommen, so geht aus dem Gesagten hervor, dass der Siedepunkt desselben genau so hoch liegt, wie der des von Wallach aus dem Dipentendichlorhydrat — also auf analoge Weise — abgeschiedenen Dipentens. Da nun die activen Formen Limonen und Sylvestren, und ebenso das inactive Dipenten und das Carvestren bei analoger Darstellung den gleichen Siedepunkt besitzen, so liegt in dieser Beziehung kein Grund vor, an der Annahme zu zweifeln, dass das Carvestren *i*-Sylvestren ist.

Dementsprechend lassen auch die Schmelzpunkte des Hydrochlorids und Hydrobromids die Annahme einer racemischen Natur dieser Verbindungen als möglich erscheinen. Charakteristisch für das Sylvestren ist, dass das Dihydrochlorid und das Dihydrobromid denselben Schmelzpunkt haben³⁾, während beim Dipenten die Bromverbindung sowohl in der *cis*- als in der *trans*-Form viel höher schmilzt als die Chlorverbindung. Diese Eigenschaft kommt dem Carvestren in noch erhöhtem Maasse zu, da die Bromverbindung bei 48—50°, die Chlorverbindung aber erst bei 52.5° schmilzt. Der Umstand, dass die Carvestrenverbindungen niedriger schmelzen und leichter löslich sind als die Sylvestrenverbindungen, spricht nach Wallach's Erfahrungen⁴⁾ ebensowenig gegen die Racemie derselben. Hiernach erscheint es wahrscheinlich, wenn auch nicht bewiesen, dass das Carvestren inactives Sylvestren, und die Hydrochloride und -bromide desselben, die racemischen Hydrochloride und -bromide des Sylvestrens sind.

Die folgende Tabelle wird das Gesagte erläutern:

	Schmp.	Optisches Verhalten
Sylvestrendihydrochlorid	72°	rechtsdrehend
Sylvestrendihydrobromid	72°	rechtsdrehend
Carvestrendihydrochlorid	52.5°	inactiv
Carvestrendihydrobromid	48—50°	„
<i>cis</i> -Dipentendihydrochlorid	25°	„
<i>cis</i> -Dipentendihydrobromid	39°	„
<i>trans</i> -Dipentendihydrochlorid	50°	„
<i>trans</i> -Dipentendihydrobromid	64°	„

¹⁾ Diese Berichte 24, 1538.

²⁾ Diese Berichte 27, 3224.

³⁾ Wallach, diese Berichte 24, 1575.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 1559.

Constitution des Carvestrens.

Ueber die Constitution des Carvestrens können bis jetzt nur Vermuthungen ausgesprochen werden, da noch einige Glieder in der Reihe der Thatsachen fehlen, welche zur endgültigen Feststellung derselben nothwendig sind.

Wahrscheinlich scheint mir wegen der langsamen Addition von Bromwasserstoff, dass im Carvestren beide doppelte Bindungen benachbart sind, natürlich unter der Voraussetzung, dass in demselben wirklich zwei doppelte Bindungen vorhanden sind, woran kaum zu zweifeln ist, da das so ähnliche Sylvestren dieselbe Lichtbrechung zeigt, wie das Limonen. Es entspricht nämlich diese Langsamkeit der Addition der Beobachtung von Herb und mir ¹⁾, dass diejenigen Dihydroterephthalsäuren, welche zwei benachbarte doppelte Bindungen enthalten, nur zwei Bromatome addiren und nicht vier, wie es die anderen Isomeren thun. Ich prüfte die Richtigkeit dieser Annahme durch Behandlung eines an Terpinen reichen Kohlenwasserstoffes, der nach Wallach dargestellt war, da das Terpinen nach den von mir aufgestellten Formeln ²⁾ ebenfalls zwei benachbarte doppelte Bindungen enthalten sollte, und beobachtete dabei ein ganz gleiches Verhalten. Da ferner Carvestren und Terpinen von kaltem Chromsäuregemisch oxydirt werden, während dies beim Limonen und Terpinolen nicht der Fall ist, so ergibt sich, dass man diese Terpentinoile nach ihrer Oxydirbarkeit und der Leichtigkeit mit der sie Bromwasserstoff aufnehmen in zwei Klassen theilen kann:

I. Leicht oxydirbar, langsam Bromwasserstoff aufnehmend; Carvestren und Terpinen.

II. Schwer oxydirbar, sofort Bromwasserstoff aufnehmend: Limonen und Terpinolen.

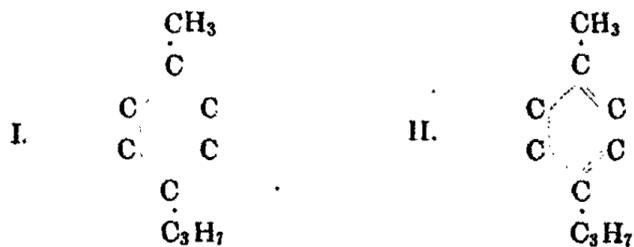
Da nun die Constitution des Terpinolens mit völliger Sicherheit bestimmt ist und da das Terpinolen die beiden doppelten Bindungen nicht direct verbunden enthält, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass

- 1) das Limonen getrennte doppelte Bindungen enthält, während
- 2) Carvestren und Terpinen direct verbundene enthalten.

Da ich ferner gezeigt habe, dass das Limonen nur zwei Formeln ³⁾ besitzen kann, nämlich:

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 2. ²⁾ Diese Berichte 27, 453.

³⁾ In der fünften Mittheilung habe ich der Formel II für das Limonen den Vorzug gegeben. Es geschah dies aber (diese Berichte 27, 451) nur aus Gründen, welche einem anderen Gebiete — der Geschichte der Hydroterephthalsäuren — entnommen waren. Ich lege diesen Gründen gar keinen Werth bei und betrachte als einziges Resultat meiner damaligen Arbeit den Nachweis, dass dem Limonen eine von beiden Formeln zukommt, eine Ansicht, der auch Wallach (Ann. d. Chem. 281, 135) beigetreten ist.



so wird es hierdurch in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von Wallach's neuesten, unten angeführten Untersuchungen wahrscheinlich, dass die erste Formel dem Limonen zukommt, während die zweite dem Carvestren entsprechen könnte. Ob dies wirklich der Fall ist, müssen weitere Versuche entscheiden. Einstweilen möchte ich nur bemerken, dass der Einwurf, die Formel II stehe im Widerspruch mit der Thatsache, dass Carvestren mit Bromwasserstoff nicht Dipentendibromhydrat liefert, nicht beweisend ist, da die directe Verbindung der beiden doppelten Bindungen sehr wohl Veranlassung zur Fixirung des einen Bromatoms durch das Kohlenstoffatom 2) anstatt durch 1) geben kann. Ich begnüge mich vorläufig mit diesen Andeutungen, indem ich hoffe, bald Genaueres mittheilen zu können und möchte zum Schluss nur noch darauf hinweisen, dass der Nachweis direct verbundener doppelter Bindungen im Carvestren auch zur Annahme direct verbundener doppelter Bindungen im Dihydrobenzol führen würde, welches eine ähnliche Farbenreaction zeigt und sich gegen Eisessig-Bromwasserstoffsäure und gegen das Chromsäuregemisch genau so verhält wie das Carvestren.

Das Resultat dieser Betrachtungen ist insofern noch besonders erfreulich, als dadurch die einzige Differenz beseitigt wird, welche zwischen meinen Untersuchungen und der neuesten Publication Wallach's 1) bestand.

Während derselbe noch vor einem Jahre 2) an der Dipentenformel $A^{1,5}$ oder $A^{3,5}$



welche er aus optischen Gründen gewählt hatte, festhielt, ist er in seiner neusten Abhandlung auch zu der Erkenntniss gelangt, dass das

1) Dreissigste Abhandlung, Ann. d. Chem. 281, 127.

2) Diese Berichte 26, 3075.

Drehungsvermögen auf diesem Gebiete nicht der Leitstern des Chemikers sein kann, sondern dass umgekehrt die Molecularphysiker ihre Theorien nach den Resultaten des Chemikers gestalten müssen, eine Forderung, für die ich schon seit langer Zeit kämpfe¹⁾.

Wallach hat in Folge dessen die künstliche Deutung einfacher Vorgänge, zu der er durch den Mangel an Uebereinstimmung zwischen der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff und den Resultaten des Experiments gedrängt war, fallen gelassen und ist mit mir zu der folgenschweren Ueberzeugung gekommen, dass dem Dipenten nur die Formel $\Delta^{1,3}$ oder $\Delta^{1,4}$



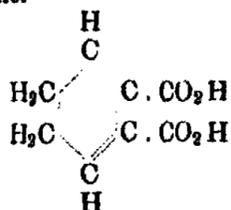
zukommen kann, woraus hervorgeht, dass ein Terpentinöl optisch activ sein kann, ohne ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu enthalten. Mancher Chemiker wird vielleicht hierzu sagen: »Diese Erkenntniss hätte man auch mit geringerer Mühe erwerben können, eine vorurtheilslose Betrachtung der Addition von Bromwasserstoff zum Limonen hätte allein schon dazu genügt, und es hätte weder meiner noch Wallach's complicirter Versuche bedurft, um dies festzustellen. Man möge sich dann aber daran erinnern, wie tief die Ueberzeugung in die heutige Generation deutscher Chemiker eingedrungen ist, dass optische Activität mit der Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms nach van 't Hoff's Definition verbunden sein muss, wovon Ladenburg's²⁾ Beurtheilung meiner Arbeit ein beredtes Zeugniss ablegt.

In welcher Weise die Definition van'tHoff's erweitert werden muss, ist mir selbst noch nicht ganz klar, und ich glaube, dass man überhaupt besser daran thun wird abzuwarten bis mehr Material vorliegt, als in voreiliger Weise Speculationen aufzustellen. Dass eine Vermehrung des Materials schon in allernächster Zeit in Aussicht steht, ist mir unzweifelhaft. Das active Sylvestren wird, wie oben gezeigt worden, aller Wahrscheinlichkeit nach kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, und viel spricht auch dafür, dass dies beim Carvon der Fall ist. Es ist gewiss kein Zufall, dass grade die am besten charakterisirten Terpentinöle, wie Terpinolen und Limonen, keinen tertiären Wasserstoff und daher auch keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthalten.

¹⁾ Diese Berichte 19, 1797.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 363.

Van 't Hoff selbst scheint sich mit dieser Frage zu beschäftigen, da W. F. Proost ¹⁾ aus dem Universitäts-Laboratorium zu Amsterdam die Mittheilung macht, dass es ihm mittels der Strychninmethode geglückt sei, die von mir als »Säure von Astié« benannte Dihydrophthalsäure in active Componenten zu zerlegen. Nun habe ich grade für diese Säure die Formel

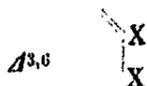


aufgestellt ²⁾, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, und es würde daher diese Entdeckung von grosser Wichtigkeit sein, falls meine Formel richtig ist. Keinesfalls wird man aber aus der Activität allein auf die Unrichtigkeit derselben schliessen können. Um dem Leser die Beurtheilung der Frage, ob der Säure von Astié die obige Formel zukommt, zu erleichtern, will ich kurz die Gründe zusammenstellen, welche für und gegen diese Ansicht sprechen.

Das erste bei der Reduction der Phtalsäure mit Natriumamalgam in der Kälte entstehende Product ist immer die $\Delta^{3,5}$ -Dihydrosäure. Diese wird von Natronlauge sehr leicht in die Säure von Astié umgelagert, was auch unter den von dem letzteren eingehaltenen Bedingungen der Fall ist. Da nun bei den Hydroterephthalsäuren die Behandlung mit Alkali eine Wanderung der doppelten Bindung zur Carboxylgruppe bewirkt, habe ich angenommen, dass bei der Bildung der Säure von Astié beide doppelte Bindungen an die beiden Carboxylgruppen heranrücken, entsprechend folgenden Formeln:



Dabei habe ich mich allerdings darüber gewundert, dass es mir nicht gelang, das Zwischenproduct

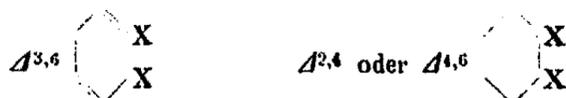


zu erhalten, schrieb dies aber der grossen Labilität einer doppelten Bindung in der Stellung Δ^3 zu. Nun wäre es allerdings nicht ganz unmöglich, dass die Säure von Astié doch die Formel $\Delta^{3,6}$ besitzt, falls nämlich eine Säure von der Formel $\Delta^{2,6}$ nicht existenzfähig oder sehr labil ist, da die von mir als $\Delta^{2,4}$ bezeichnete Säure schwerlich

¹⁾ Diese Berichte 27, 3185.

²⁾ Ann. d. Chem. 269, 152.

dieser Formel entspricht. Bestätigt sich dies, so würde die Säure von Astié ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, und es würde auch nicht mehr auffallend sein, dass sie in vielen Punkten mit der $\Delta^{2,4}$ -Säure übereinstimmt.



Uebereinstimmung findet statt in folgenden Punkten:

1) Die Anhydride beider Säuren bleichen Lakmustrinctur durch Reduction.

2) Beide Säuren geben mit Schwefelsäure und Braunstein in der Kälte Benzoesäure. Es würden dann übrigens auch die Speculationen über das Vorhandensein von Paraverbindungen wegfallen, welche ich an dieses Verhalten der Säure von Astié geknüpft habe¹⁾.

3) Die $\Delta^{4,6}$ -Säure wird von Natriumamalgam sehr leicht, die Säure von Astié sehr schwer reducirt. Es erklärt sich dies durch den Umstand, dass in ersterer zwei zusammenhängende, in letzterer zwei isolirte doppelte Bindungen vorkommen.

4. Das Dihydrobromid der Säure von Astié wird von Silberoxyd in die ursprüngliche, von alkoholischem Kali in die $\Delta^{4,6}$ -Säure verwandelt, was nach den obigen Formeln leicht verständlich ist.

Auffallend ist dagegen, dass das Anhydrid der Säure von Astié beim Erhitzen verharzt, während das der $\Delta^{4,6}$ -Säure dabei in das Anhydrid der $\Delta^{1,4}$ -Säure übergeht. Da diesem letzteren Umstande aber nicht allzu grosses Gewicht beigelegt werden darf, so bleibt eigentlich als einziger Grund gegen die Annahme der $\Delta^{3,6}$ -Formel für die Säure von Astié nur der sehr bemerkenswerthe Umstand übrig, dass sich unter allen von mir aufgefundenen Säuren keine einzige befindet, welcher die Formel $\Delta^{2,6}$ zukommen könnte.

Alles in allem bin ich daher jetzt, wo ich diese Dinge aus einer gewissen Entfernung betrachte, nicht mehr so abgeneigt der Säure von Astié die Formel $\Delta^{3,6}$ zuzuschreiben, wodurch ihre optische Activität nach der van't Hoff'schen Regel erklärlich wäre. Ich bemerke dabei übrigens, dass ich meine Ortsbestimmungen in der Phtalsäurereihe überhaupt nicht für so zuverlässig halte, wie in der Gruppe der Terephtalsäure, weil ich in ersterer nicht im Stande gewesen bin, alle der Theorie nach möglichen Glieder darzustellen. So lange dies nicht erreicht ist, wird der Arbeiter auf diesen schwierigen Gebieten stets von Zweifeln geplagt, und ich übertreibe kaum, wenn ich sage, dass ich während der Terephtalsäurearbeit meine Ansichten über die Constitution der einzelnen Säuren fast täglich gewechselt

¹⁾ Ann. d. Chem. 269, 180.

habe, bis alle möglichen Formen wirklich dargestellt waren. Wird es nun bei der Phtalsäure ebenso gehen?

Herrn Dr. Villinger, der mir auch bei dieser Arbeit zur Seite gestanden hat, sage ich für seine treffliche Unterstützung meinen besten Dank.

647. P. Duden: Ueber eine Bildungsweise von Hydrazin auf anorganischem Wege.

(Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena.)
(Eingeg. am 31. December.)

Seit der Entdeckung des Hydrazins durch Curtius und Jay im Jahre 1889 sind durch die Arbeiten von Curtius und Jay¹⁾, Thiele²⁾ und v. Pechmann³⁾ eine Reihe Methoden zur Darstellung dieser interessanten Verbindung aufgefunden worden.

Die verschiedenen Darstellungsmethoden haben alle das eine gemeinsam, dass sie den Umweg über organische Stickstoffverbindungen einschlagen. Sie gehen von solchen aliphatischen Kohlenstoffverbindungen aus, welche eine Diazo-, Nitrosamin- oder Nitramin-Gruppe an einen leicht abspaltbaren Kohlenstoffcomplex gebunden enthalten. Die Bildung von Hydrazin erfolgt bei ihnen entweder direct durch Reduction oder durch Reduction und nachfolgende hydrolytische Spaltung des primär entstehenden Amidproductes⁴⁾.

Es hat seit der Entdeckung des Hydrazins wohl nicht an Versuchen gefehlt, diese Reaction auf anorganisches Gebiet zu übertragen oder von anderen einfachen, rein anorganischen Stickstoffverbindungen ausgehend zum Hydrazin zu gelangen. Es scheint indess, als ob hier die naheliegendsten Versuche, wie Reduction von nascirendem Stickstoff oder Stickoxydul oder Verkettung der Amidogruppen des Hydroxylamins und Ammoniaks oder Verwendung der eine Amidogruppe enthaltenden Metallammoniakverbindungen u. a. m. nicht zum Ziel führen.

Dagegen habe ich gelegentlich einiger Versuche mit den von Fremy entdeckten und von Raschig näher untersuchten Kaliumsalzen, welche durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kaliumnitrit entstehen, beobachtet, dass das Stickoxydkaliumsulfid, $K_2SO_3N_2O_2$,

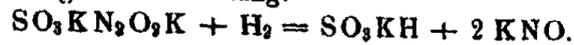
¹⁾ Diese Berichte 23, 740; 27, 775. ²⁾ Ann. d. Chem. 270, 31.

³⁾ Patentanmeldung P. 7044.

⁴⁾ Hierhin gehört auch die Bildung von Hydrazin aus den leicht zugänglichen Nitrosderivaten des Hexamethylenamins, die ich vor einiger Zeit schon beobachtet und seitdem gemeinschaftlich mit Hrn. M. Scharff genauer untersucht habe.

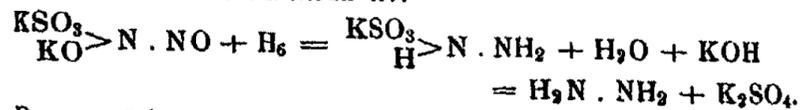
bei vorsichtiger Reduction in alkalischer Lösung Hydrazin liefert. Es gelingt also durch Vermittlung dieses rein anorganischen Salzes Stickoxyd in Hydrazin überzuführen.

Das von Davy entdeckte Stickoxydkaliumsulfid ist schon vor mehreren Jahren von Divers und Haga ¹⁾ auf sein Verhalten gegen Reductionsmittel untersucht worden. Nach ihren Beobachtungen wird es durch Reduction mit Natriumamalgam in concentrirter alkalischer Lösung im Wesentlichen in Kaliumhyponitrit und Kaliumsulfid verwandelt nach folgender Gleichung:



Daneben entsteht Hydroxylamin und Ammoniak.

Führt man indess diese Reduction mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Ammoniak resp. Natronlauge in der Kälte aus, so erhält man eine stark reducirende Lösung, welche nach dem Ansäuern Hydrazinsalz enthält. Es bildet sich also neben Hyponitrit gleichzeitig das dem Stickoxydkaliumsulfid entsprechende Reductionsproduct, dessen Entstehung unter Zugrundelegung der Raschig'schen Formel wohl folgendermaassen zu formuliren ist:



Das zunächst entstehende Zwischenproduct konnte, da es beim Schütteln mit Benzaldehyd keine schwerlösliche Benzaldehydverbindung liefert, noch nicht näher untersucht werden.

Zur Ausführung der Reduction wird das nach Raschig frisch dargestellte Stickoxydkaliumsulfid in Eiswasser suspendirt und unter Kühlung allmählich mit etwas überschüssigem Amalgam versetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit Fehling'sche Lösung stark reducirt und nach dem Ansäuern und Erwärmen ²⁾ auf Zusatz von Benzaldehyd Benzalazin abscheidet. Das so erhaltene Product schmilzt bei 93° und zeigt die Eigenschaften und Zusammensetzung des Benzalazins.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$.

Procente: N 13.46.

Gef. » » 13.49.

Mit Schwefelsäure liefert es Hydrazinsulfat vom Schmelzp. 256°. An Stelle von Amalgam können auch andere in alkalischer Lösung wirkende Reductionsmittel Verwendung finden, indess verläuft bei allen die Hydrazinbildung nicht glatt, es werden vielmehr die oben angeführten Reductionsproducte gleichzeitig nebeneinander gebildet.

¹⁾ Journal of the Chem. Soc. 1885, 47, 203.

²⁾ Da die angesäuerte Lösung freie schweflige Säure enthält, muss aufgekocht werden. Aus einer genügend schweflige Säure enthaltenden neutralen oder sauren Lösung von Hydrazinsalz wird durch Benzaldehyd kein Benzalazin abgeschieden.

648. Ludwig Ilosvay von Nagy-Ilosva: Von den bei der Aufeinanderwirkung von Ozon und Ammoniak sich bildenden Nebenproducten.

[Vorgetragen in der Sitzung der math.-naturwissenschaftl. Classe der Ung. Akademie den 20. Nov. 1894.]

(Eingegangen am 22. December.)

Im Jahre 1874 veröffentlichte Carius seine Abhandlungen über die Aufeinanderwirkung des Ozons und des Ammoniaks¹⁾. Seine Versuche führte er ausschliesslich mit auf elektrolytischem Wege dargestelltem Ozon aus, u. z. indem er

1. in Glasylindern verdünntere oder concentrirtere Ammoniaklösung mit ozonisirtem Sauerstoff so lange stehen liess, bis der die Reaction kennzeichnende Nebel verschwunden war;
2. indem er ozonisirten Sauerstoff durch 0.06 procentige, in Eis gekühlte Ammoniaklösung trieb, und
3. indem er auf verdünnte Ammoniaklösung Ozonwasser einwirken liess.

Das Resultat seiner Versuche war, dass sich Ammoniumnitrat, Ammoniumnitrit und Wasserstoffsperoxyd bildeten. Thatsache ist, dass das Wasserstoffsperoxyd, das Ammoniumnitrit zu Nitrat oxydierend, schliesslich zersetzt wird; da sich jedoch die Oxydation sehr langsam vollzieht, bleiben diese zwei Körper auch längere Zeit nebeneinander bestehen. Carius folgerte, sich auf diese Versuche und auf jene Daten stützend, nach welchen in der Luft Ammoniak und Ozon enthalten wäre, dass auch das Ozon eine Ursache der Bildung des in der Luft nachweisbaren Ammoniumnitrites und Ammoniumnitrates sei, während er das in der Luft nachgewiesene Wasserstoffsperoxyd als ein Product betrachtete, welches infolge der Aufeinanderwirkung des Ozons und Ammoniaks entstanden ist.

Carius bediente sich zur Nachweisung des Wasserstoffsperoxyds einer Lösung von Jodkalium und Stärke, in Gegenwart von Eisenvitriol, ferner Chromsäure-Aether und fand, dass die Reaction dann am besten gelang, wenn das Ozon auf verdünnte Ammoniaklösung einwirkte. Und wenn sich auch Carius über den Nachweis des Wasserstoffsperoxyds nicht mit einer solchen Entschiedenheit äusserte, dass man dessen Bildung als unbedingt bewiesen annehmen könnte, ja sogar das Resultat bei zweien von den dreierlei Vorgehen so darstellte, dass die Nachweisung der salpetrigen Säure und des Wasserstoffsperoxyds jedes für sich sehr schwach oder gar nicht gelungen ist, so fand ich in der Literatur doch keine Daten, aus welchen

¹⁾ Ann. d. Chem. 174, 49—56 und diese Berichte 7, 1481—1484.

erwiesen wäre, dass sich jemand mit der Bekräftigung der Erfahrungen von Carius befasst hätte.

Diese Umstände veranlassten mich, die Versuche von Carius zu wiederholen.

Meine Versuche führte ich mit durch Elektrolyse und den Siemens'schen Apparat dargestelltem Ozon aus.

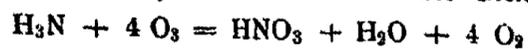
Das elektrolytische Ozon stellte ich aus Schwefelsäure von derselben Concentration und in einem elektrolytischen Apparate dar, welcher auf dieselbe Weise und in derselben Grösse (mit dem Strom von 16 grösseren Bunsen'schen Elementen) zusammengestellt war, wie jener von Carius¹⁾. Wo ich Absorptionsröhren anwenden musste, benutzte ich auch diese in der von ihm empfohlenen Form und Grösse²⁾.

Mit dem Siemens'schen Apparate ozonisirte ich solchen Sauerstoff, der aus einem Gemisch von Manganhyperoxyd und chlorsaurem Kali entwickelt war; das durch Kalilauge gewaschene Gas trocknete ich mit concentrirter Schwefelsäure.

Ich muss vorausschicken, dass ich jene Experimente von Carius, welche er mit Ozonwasser und verdünntem Ammoniak ausführte, nur in drei Fällen wiederholt habe und war deshalb, weil ich ozonhaltigen Sauerstoff kürzere oder längere Zeit durch gekühltes Wasser durchtreibend, in 100 ccm Wasser nie mehr Ozon fand als höchstens 0.0015 g, und während ich, der starken Verdünnung entsprechend, auf salpetrige Säure doch wenigstens eine schwache Reaction erhielt, gelang mir der Nachweis der Salpetersäure zumeist nicht. Ich untersuchte auch auf Wasserstoffsperoxyd, doch ohne Erfolg.

Desto mehr Versuche führte ich nach folgendem Verfahren aus:

A) Ich füllte 6—8 L. fassende Flaschen mit ozonhaltigem Sauerstoff und goss in diese mehr oder weniger Ammoniak enthaltende Ammoniaklösung. Um das Gewicht des Ammoniaks im Verhältniss zu jenem des Ozons festzustellen, nahm ich an, dass Ozon das Ammoniak zu Salpetersäure oxydirt, indem es nach der Gleichung:



auf 0.192 g Ozon 0.017 g Ammoniak bedarf; ich nahm ferner an, dass der Ozongehalt des Sauerstoffs constant ist, in welchem Falle, im Mittel von mehreren Versuchen, in 6 L. Sauerstoff 0.258 g und in 8 L. 0.334 g Ozon enthalten sein können. Auf Grund dieser Voraussetzungen wog ich auf 0.258 g Ozon 0.023 g, und auf 0.344 g Ozon 0.03 g Ammoniak, respective in anderen Fällen auf ebenso viel Ozon nur den fünften Theil, oder halb soviel, oder zwei, fünf, zehnmal soviel Ammoniak ab. Das Ammoniak goss ich mit soviel Wasser in

¹⁾ Ann. d. Chem. 174, 7.

²⁾ Diese Berichte 7, 1483.

die Flaschen, dass sich die Oxydationsproducte in 2 oder 6 ccm Lösung befanden.

Je geringer die Menge des Ammoniaks ist, desto langsamer erfolgt die Wirkung, die sich in der Nebelbildung äusserst. Die Producte untersuchte ich nach $\frac{1}{2}$, 3, 6, 18 Stunden nach dem Erscheinen des Nebels.

B) Bei einer anderen Versuchsreihe trieb ich durch Elektrolyse oder mit dem Siemens'schen Apparate dargestelltes Ozon durch in Eis gekühlte, mit Ammoniaklösung gefüllte Carius'sche Röhren hindurch. Die Temperatur der Lösung betrug $1.5-2^{\circ} \text{C}$.

Ich verwendete zu 14—15 L. ozonhaltigem Sauerstoff 0,025 g Ammoniak in 10 oder in 50 ccm Wasser, ferner 0,25 g und 2,5 g Ammoniak in 10 und 25 ccm Wasser.

Ich trieb den durch Elektrolyse dargestellten ozonhaltigen Sauerstoff $7\frac{1}{2}$, den mit dem Siemens'schen Apparat ozonisirten Sauerstoff 3—4 Stunden lang durch die Ammoniaklösung hindurch.

Die Wirkung offenbarte sich auch diesmal durch Nebelbildung. Auf die entstandenen Producte reagierte ich nach Beendigung des Versuches gleich, manchmal aber nach Verlauf von 12—16 Stunden.

C) Ich untersuchte noch, ob trockenes Ozon und Ammoniak aufeinander einwirken.

Zur Nachweisung des Wasserstoffsperoxyds benutzte ich in concentrirter Schwefelsäure gelöstes Titandioxyd, sowie Chromsäure-Aether, zu jener der salpetrigen Säure Sulfanilsäure und Naphtylamin in Essigsäure gelöst und reagierte auf Salpetersäure mit in concentrirter Schwefelsäure gelöstem Diphenylamin. Bei Anwesenheit von sehr viel Ammoniak kann man salpetrige Säure nur so richtig nachweisen, wenn man das Ammoniak vorher mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt; wenn man zum Neutralisiren Essigsäure verwendet, so erhält man statt der die salpetrige Säure charakterisirenden rosenrothen Farbe eine schwach gelblich nuancirte kupferrothe Färbung. Bei nachträglichem Vermischen einer solchen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erschien die charakteristische Farbe der Salpetersäure-Reaction.

Die Resultate meiner Versuche sind:

1. Wasserstoffsperoxyd fand ich in keinem einzigen Falle vor, selbst in geringen Spuren nicht. Das Reagiren war auch dann resultatlos, wenn ich, mit mehr Ammoniak arbeitend, die schwach angesäuerte Lösung durch Adestilliren zu concentriren trachtete.

Ich muss bemerken, dass ich zur Chromsäure-Aether-Reaction den Aether reinigen musste, weil sich unter den von den hiesigen Droguisten bezogenen Aetherproben zufällig keine einzige fand, mit welcher ich die Reaction des Wasserstoffsperoxyds nicht hätte hervorrufen können.

2. Wenn in den Flaschen im Verhältniss zum Ozon nur soviel Ammoniak vorhanden war, als nach der vorstehenden Gleichung das Ozon zu Salzsäure hätte oxydiren können, oder dessen fünfter Theil, die Hälfte, oder das Doppelte, so erfolgte die Einwirkung sehr langsam; man verspürte oft nach 18 Stunden, obwohl die Flüssigkeit alkalisch reagirte, stark den Geruch des Ozons, in einigen Fällen verschwand dieser Geruch in 18 Stunden selbst dann nicht, wenn 5 Mal soviel Ammoniak zugegen war, als das Ozon zu Salpetersäure hätte oxydiren können. In diesen Lösungen war für gewöhnlich wenig salpetrige und viel Salpetersäure. Verschwindet die alkalische Reaction, so können wir, wie dies auch Carius gefunden hat, nunmehr die Anwesenheit von Salpetersäure feststellen.

3. Zwischen dem Ozon und dem Ammoniak ist die Wirkung um so rascher, je concentrirter die Ammoniaklösung ist; war 10 Mal soviel Ammoniak vorhanden, als das Ozon zu Salpetersäure hätte oxydiren können, so verschwand schon nach 2—3 Stunden der Ozongeruch gänzlich. Bei Gegenwart von viel Ammoniak fand ich beträchtliche Mengen von salpetriger und Salpetersäure vor.

4. Wenn der ozonisirte Sauerstoff, wie es Carius für am vortheilhaftesten gehalten, durch eine 0.06 procentige Ammoniaklösung dringt, ist anfangs die Salpetrigsäure- Reaction lebhaft genug, dann wird sie schwächer, und wenn die Lösung kaum alkalisch ist, können wir wenig salpetrige und viel Salpetersäure nachweisen.

2 oder 20 procentige Ammoniaklösung absorbirt stark das Ozon und bilden sich nebeneinander beträchtliche Mengen von salpetriger und Salpetersäure.

Das Ozon von 14 L. ozonisirtem Sauerstoff, durch zwei, je 25 cem 20 procentige Ammoniaklösung enthaltende Absorptionsröhren geleitet, wird von der letzteren derart zurückgehalten, dass nach dem Austritte aus den Röhren in dem Sauerstoff kein quantitativ bestimmbares Ozon nachgewiesen werden kann.

5. Trocknes Ozon und Ammoniak (versucht bei Zimmertemperatur) wirken aufeinander nicht ein.

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass bei Aufeinanderwirkung von feuchtem Ozon und Ammoniak sich Ammoniumnitrit und Ammoniumtriat bilden, Wasserstoffsperoxyd hingegen nicht. Demzufolge wird die Bildung des Wasserstoffsperoxyds gänzlich unabhängig von Ozon sein, wenn auch ein Mal zweifellos dargethan würde, dass in der Luft Ozon und Wasserstoffsperoxyd vorkommen. Ja, wenn wir bedenken, dass beträchtliche Mengen Ozons auf sehr verdünntes Ammoniak ungemein langsam einwirken, müssen wir folgern, dass das Ozon, welches in der Luft in so ausserordentlich grosser Verdünnung vorhanden sein kann, auch bei der Bildung von Nitriten und Nitraten keine wichtige Rolle spielen wird.

649. Ossian Aschan: Ueber die Darstellung
des Bromcamphersäureanhydrids und der Lauronolsäure.

(Eingegangen am 31. December.)

Die Lauronolsäure ist seit ihrer Entdeckung durch Woringer¹⁾ in Fittig's Laboratorium²⁾ wenig untersucht worden, obwohl sie als ungesättigte Säure manches Interesse darbietet. Speciell dürfte ihre Spaltung durch Oxydationsmittel weitere Gesichtspunkte betreffend der noch nicht endgültig erledigten Frage nach der Constitution des Camphers ergeben, da die Säure, wie weiter unten gezeigt wird, in einfacher Weise, durch eine bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verlaufende Reaction, sowohl aus Bromcamphersäureanhydrid wie auch, schon bei Zimmerwärme, aus Bromisocamphersäure³⁾ entsteht, wobei Umlagerungen kaum anzunehmen sind. Die schwierige Beschaffung der Lauronolsäure hatte bis jetzt ihre Untersuchung verhindert. Soviel ich weiss, hat sich nur Reyher⁴⁾ damit beschäftigt, und mit wenig Erfolg, hauptsächlich weil es ihm am Ausgangsmaterial mangelte⁵⁾.

In einer im Sommer publicirten Mittheilung⁶⁾ habe ich angegeben, dass beim Kochen des Bromcamphersäureanhydrids mit Sodalösung, ausser der Camphansäurebildung, eine in normaler Weise⁷⁾ verlaufende Nebenreaction eintritt, wobei nicht unbeträchtliche Mengen einer ungesättigten Säure entstehen; dass in dieser Säure die Lauronolsäure vorlag, wurde schon vermuthungsweise ausgesprochen. Nachdem ich mir nach Woringer Lauronolsäure durch trockne Destillation von Camphansäure dargestellt habe, konnte ich die Identität beider Verbindungen feststellen. Beide geben, nach dem von mir bei den Hydrobenzoësäuren angegebenen Verfahren⁸⁾, ein und dasselbe Amid, $C_8H_{13}CONH_2$, das aus der concentrirten Lösung in krystallwasserhaltigen, stark glänzenden und an der Luft verwitternden Blättern

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Strassburg 1894.

²⁾ Ann. d. Chem. 227, 1.

³⁾ Ich habe nämlich jetzt die von mir viel gesuchte Bromisocamphersäure erhalten. Sie erleidet, mit $\frac{1}{2}$ Molekül in Wasserlösung behandelt, bei gewöhnlicher Temperatur zu 29 pCt. die Lauronolsäurespaltung.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation, Leipzig 1891, S. 51.

⁵⁾ Wegen einiger von mir früher (l. c.) angekündigten Versuche über die Oxydation von Lauronolsäure mit Kaliumpermanganat theilte mir kürzlich Hr. Dr. S. B. Schryver brieflich mit, er sei mit der Weiterführung der Reyher'schen Versuche beschäftigt, weshalb ich die weitere Arbeit in der angegebenen Richtung einstellte.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 2116.

⁷⁾ R. Fittig, diese Berichte 27, 2662.

⁸⁾ Ann. d. Chem. 271, 264.

(Schmp. 72°) erhalten wird. In Chloroform aufgelöst und mit der berechneten Menge Brom behandelt, liefern beide Säuren ein und dasselbe Bromlacton, $C_9H_{13}BrO_2$, welches ausgeprägten Camphergeruch besitzt (Schmp. 187°). Die aus Bromcamphersäureanhydrid erhaltene Lauronolsäure giebt schliesslich das nach Woringer besonders charakteristische Calciumsalz $(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$, ebenso das Silbersalz, $C_9H_{13}O_2Ag$. An der Identität der beiden Verbindungen aus verschiedener Darstellung ist demnach nicht zu zweifeln.

Während dieser Arbeit habe ich einige Beobachtungen über das Verhalten der Camphersäure bei der trocknen Destillation gemacht, welche ich im Folgenden mittheile, da dadurch die Darstellung der Lauronolsäure nach dieser Methode wesentlich verbessert wird, besonders wenn man die Lauronolsäuremenge mitberechnet, die bei der in diesem Falle besonders empfehlenswerthen Art der Zersetzung des ursprünglichen Bromcamphersäureanhydrids durch Soda entsteht. Zunächst beschreibe ich eine Methode für die Darstellung des Bromcamphersäureanhydrids, wodurch die Ausbeute bis auf 70 pCt. erhöht werden kann, während ältere Methoden von Reyher¹⁾, von Rupe und Maul²⁾, von Auwers und Schnell³⁾, sowie von mir⁴⁾ höchstens 50 pCt. ergaben.

50 g reiner und im Vacuum sorgfältig getrockneter Camphersäure werden in einer untubulirten Retorte mit 105 g (2 Moleküle) Phosphor-pentachlorid vermischt; nachdem die bald eintretende erste Phase der Reaction (Anhydridbildung) vorüber ist, erwärmt man 2—3 Stunden in kochendem Wasserbade, bis das Phosphorchlorid verschwunden ist. Man befestigt nun das Rohr eines Kühlers, welches soweit ausgezogen ist, dass es etwa 4—5 cm in den Retortenhals hineingeführt werden kann, an der Retorte mittels aufgesetztem, dicken Gummischlauch (dieser Verschluss wird wenig von Brom angegriffen), versetzt den etwas erkalteten Retorteninhalt mit 44 g (1 Mol. + 4 g)⁵⁾ trockenem Brom und erwärmt bei kleiner Wasserbadöffnung unter schwachem Sieden, bis die Bromwasserstoffentwicklung (das Gas reisst anfangs etwas Brom mit, daher der kleine Ueberschuss), zu Ende ist; hierzu sind gewöhnlich 3—4 Stunden nöthig. Der gelblich gefärbte Retorteninhalt wird nach dem Erkalten in das 6—8fache Volumen kalten Wassers gegossen und damit unter Eiskühlung tüchtig umgeschwenkt,

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 26, 1201.

³⁾ Diese Berichte 26, 1525.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 1640.

⁵⁾ Ich glaube, dass der früher angewandte grosse Ueberschuss (1 $\frac{1}{2}$ Mol.) von Brom zu der Erniedrigung der Ausbeute wesentlich beigetragen hat, da das Product unter Kohlendioxydabspaltung zersetzt wird und die unerquicklichen Schmierer erzeugt, die die Reinigung sehr erschweren (vergl. Reyher, Dissertation S. 26).

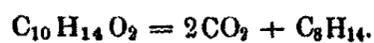
bis das Phosphoroxychlorid zersetzt ist, nachher in Aether aufgenommen und der Aether abdestillirt; oder man decantirt einfach die überstehende saure Lösung von dem dicköligem bromirten Chloride ab. Zu diesem gießt man nun 80 g Eisessig und 20 g Wasser zu und erwärmt vorsichtig am Wasserbade, wobei das Chlorid in einen Brei von Bromcamphersäureanhydrid zerfällt. Unter fortgesetztem Umschwenken und Erwärmen werden 150–200 g Wasser allmählich zugegeben; die Temperatur darf nicht über 70° steigen. Nach einer halben Stunde wird abgekühlt und einige Stunden stehen gelassen, um das aufgelöste Anhydrid abzuscheiden, nachher gut abgesaugt, mit etwas Alkohol gut umgerührt, wieder abgesaugt und schnell im Vacuum getrocknet. Das rückständige Anhydrid wiegt 46–48 g und stellt ein weisses, lockeres Pulver dar, das den Schmelzpunkt 214° besitzt und somit fast rein ist. Wegen seiner feinpulverigen Beschaffenheit eignet es sich vorzüglich zu der Lauronolsäureherstellung. Will man das Anhydrid ganz rein haben, so krystallisirt man es einmal aus der 3–4fachen Menge kochenden Eisessigs um, woraus es sich beim Erkalten in grossen, derben Prismen fast vollständig abscheidet.

Um das rohe Bromcamphersäureanhydrid in Lauronolsäure resp. Camphansäure, die dann zur Gewinnung einer weiteren Menge jener Säure dient, zu verwandeln, erwärmt man es unter Luftkühler mit einer 15procentigen Sodalösung, die auf 100 g des Anhydrids 45 g Soda (etwas mehr als 1 Molekül) enthält, bis es in Lösung geht. Die filtrirte Lösung wird mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure, etwa 12 g concentrirter Schwefelsäure und 50 g Wasser versetzt, die Lauronolsäure mit Wasserdampf überdestillirt und nach Sättigen des Destillats mit Kochsalz zweimal ausgeäthert. Nach scharfem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers gewinnt man so eine besonders reine Säure, die ganz frei von Campholacton ist, da dieses gar nicht bei der Zersetzung entsteht und auch bei der Destillation nicht gebildet wird, weil die Lösung keine freie Mineralsäure enthält; man erhält nach vielen übereinstimmenden Versuchen 17 pCt. an Lauronolsäure oder 10 g auf die oben angegebene Menge des Materials berechnet.

Um die Camphansäure zu gewinnen, wird die kochende Destillationsflüssigkeit nachher auf etwa das doppelte Volumen mit heissem Wasser verdünnt und mit überschüssiger Schwefelsäure angesäuert, wobei jene ausfällt. Die nach 12 stündigem Stehen abfiltrirte und mit Wasser gewaschene Säure ist meistens etwas grau gefärbt und besitzt den Schmelzpunkt 193–195°. Sie kann nach dem Trocknen im Vacuum, wobei sie unter Abgabe des Krystallwassers zu einem weissen Pulver zerfällt, der Destillation unterworfen werden.

Je nach der Ausführung der Destillation ist die Ausbeute verschieden. Zunächst ist zu bemerken, dass die Operation nicht aus

einem mit Luft gefüllten Gefässe ausgeführt werden darf, wie es Woringen gemacht hat, weil hierbei eine Verharzung unter Grünfärbung eintritt, sondern im Kohlendioxydstrome. Auch darf man nicht zu schnell destilliren, da die Camphansäure in diesem Falle fast unzersetzt übergeht. Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass ausser der Lauronolsäurebildung (die Säure verwandelt sich hierbei zum kleineren Theil in das Campholacton) noch eine andere Reaction vor sich geht, nach der muthmaasslichen Formel:



Die Menge dieses Kohlenwasserstoffs ist, besonders bei sehr langsamer Destillation, nicht unbedeutend, und kann auf 30–35 pCt. der theoretischen Ausbeute steigen. Offenbar liegt hier der von Wreden ¹⁾ durch Erhitzen von Camphansäure mit Wasser auf höhere Temperatur und bei trockner Destillation des camphansäuren Baryums erhaltene Körper C_8H_{14} vor, der später auch von Reyher ²⁾, bei der Zersetzung des letztgenannten Salzes mit Wasser im Autoclaven, beobachtet wurde. Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedet nämlich bei 120–125° (Wreden giebt den Siedepunkt zu 118–120°, Reyher zu 122°), absorbiert Brom sehr energisch und verharzt allmählich an der Luft. Falls diese Voraussetzung richtig wäre, würde die trockne Destillation der Camphansäure eine bequeme Darstellungsweise für den Kohlenwasserstoff darbieten. Unter Benutzung der unten angegebenen Menge des Ausgangsmaterials leitet man in diesem Falle die Operation so, dass nur etwa 10 Tropfen des Destillats in der Minute übergehen und fast keine feste Substanz mitgerissen wird.

Für die Darstellung der Lauronolsäure werden je 10 g trockne, rohe Camphansäure aus einem kleinen Fractionirkolben destillirt, unter gleichzeitiger Durchleitung eines schwachen Kohlendioxydstroms. Die Einleitung geschieht vermittelst eines Rohres, das dicht über die Oberfläche der schmelzenden Säure ausmündet. Der Stiel des Kolbens mündet, ohne Anwendung eines Kühlers, direct in eine kalt gehaltene Vorlage. Bei Anwendung einer kleinen directen Flamme lässt sich die Operation gut regeln, am besten so, dass ein Tropfen Destillat auf je 4–5 Secunden übergeht. In dem Ableitungsrohr verdichtet sich ausserdem eine halbflüssige Masse von butterartiger Consistenz, deren Menge indess nicht zu gross werden darf, da die feste Substanz grösstentheils aus unzersetzter Camphansäure besteht. Nach beendigter Zersetzung bleibt nur ein kleiner Rückstand harziger Natur zurück; keine Kohle wird abgeschieden. Das vereinigte Destillat wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei Lauronolsäure, Campholacton und der genannte Kohlenwasserstoff übergehen,

¹⁾ Ann. d. Chem. 163, 330.

²⁾ Inaugural-Dissertation, Leipzig 1891, S. 54.

das Destillat mit Soda zu alkalischer Reaction versetzt und die neutralen Producte mit Aether entfernt. Die alkalische Lösung dunstet man zu kleinerem Volumen ein, übersättigt unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure und nimmt die Lauronolsäure in Aether auf. Sie bleibt nach Verdampfen des Lösungsmittels etwas gelbbraun gefärbt zurück und enthält Campholacton in kleiner Menge.

Aus 100 g Camphansäure entsteht bei gut geleiteter Destillation 24 g Lauronolsäure, sowie 15 g indifferentes Destillat, das zu etwa ein Drittel aus Campholacton und zu zwei Drittel aus dem Kohlenwasserstoff besteht. Ausserdem erhält man aus der von der Wasserdampf-Destillation stammenden, rückständigen Lösung etwa 20 g unveränderter, allerdings ziemlich unreine Camphansäure zurück; diese Menge kann trotzdem zu einer erneuten Destillation verwendet werden. Ohne Berücksichtigung derselben beträgt die Ausbeute, auf die ursprüngliche Camphansäuremenge bezogen, 31 pCt. der theoretischen. Auf ursprünglich angewandtes Bromcamphersäureanhydrid, das bei der Zersetzung mit Soda rund 60 pCt. Camphansäure liefert, bezogen, beträgt die Ausbeute an Lauronolsäure 24.6 pCt., oder unter Mitberechnung der früher erhaltenen Menge (17 pCt.), 41.6 pCt. der theoretischen Menge. Hierdurch ist die Lauronolsäure zu einem allerdings nicht ganz leicht zu erhaltenden, aber doch zugänglichen Körper geworden.

Das Campholacton bleibt, nach dem Abdestilliren des Kohlenwasserstoffs, in ziemlich unreinem Zustande zurück.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

650. E. Winterstein: Berichtigung.

(Eingegangen am 12. December.)

Am Schlusse meiner Mittheilung über ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct der Pilzcellulose im vorletzten Hefte dieser Berichte habe ich angegeben, dass man aus *Boletus edulis*, *Agaricus campestris* und *Morchella esculenta* beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd stickstoffhaltige Pilzcellulosepräparate erhalten könne. Diese Angabe muss ich berichtigen. Die genannten Pilze liefern beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 180° allerdings einen im Wasser und starker Salzsäure unlöslichen Rückstand; derselbe ist aber keine unveränderte Pilzcellulose, wie aus seiner Löslichkeit in sehr verdünnter Salzsäure hervorgeht¹⁾.

¹⁾ Vergl. auch E. Gilson. *Recherches chimiques sur la membrane cellulaire des Champignons* Extrait de la Revue „La Cellulose“ t. XI 1. fasc.

Bei Erörterung der Frage, ob die Pilzcellulose eine mit dem Chitin identische Substanz einschliesst, dürfte dieser Umstand zu berücksichtigen sein. Es sei noch erwähnt, dass die von mir zur Darstellung des salzsauren Glucosamins benutzten Pilzcellulosepräparate nach dem Verfahren von Hoffmeister und Fr. Schulze dargestellt waren.

651. S. Gabriel und Theodor Posner: Zur Kenntniss der halogenisirten Amine.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.; vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.]

Die Zahl der am Kohlenstoff monohalogenisirten, gesättigten, primären Amine der Fettreihe ist noch sehr beschränkt: man kennt bisher nur das β -Jod-¹⁾, β -Brom-²⁾ und β -Chloräthylamin³⁾, β -Brom-⁴⁾, γ -Brom-⁵⁾ und γ -Chlorpropylamin⁵⁾, δ -Chlorbutylamin⁶⁾, sowie ϵ -Chlor-⁷⁾ resp. ϵ -Bromamylamin⁸⁾ und schliesslich zwei Chlorhexylamine: das Hydrochlormethylbutallylcarbinamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ ⁹⁾ und β -Methyl- ϵ -chloramylamin¹⁰⁾.

Der Versuch, derartige Körper durch Einwirkung von Halogen auf Salze oder Säurederivate der primären Basen direct zu erzeugen, hat bis jetzt nicht zum Ziel geführt; die genannten Halogenverbindungen sind vielmehr auf anderen Wegen bereitet worden, nämlich theils

1. aus Alkylenbromiden mittels der Phtalimidkaliummethode, z. B.: $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ und $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ aus $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ und $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$; theils

2. aus ungesättigten Aminen durch Anlagerung von Halogenwasserstoff: z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ aus $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$; theils

3. aus phenoxylierten Aminen durch Spaltung mit Halogenwasserstoffsäuren, z. B.: $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ und $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 21, 1055. ²⁾ Diese Berichte 21, 567, 1054.

³⁾ Diese Berichte 21, 573; Seitz, Diese Berichte 24, 2626.

⁴⁾ S. Gabriel und Weiner, diese Berichte 21, 2675; Einfeldt, diese Berichte 24, 3220.

⁵⁾ S. Gabriel und Weiner, loc. cit.

⁶⁾ S. Gabriel, diese Berichte 24, 3232. ⁷⁾ Diese Berichte 25, 421.

⁸⁾ Blank, diese Berichte 25, 3047.

⁹⁾ Merling, Ann. d. Chem. 264, 327 (diese Berichte 24, Ref. 753).

¹⁰⁾ Funk, diese Berichte 26, 2573.

Da sich die halogenisirten Basen durch grosse Reactionsfähigkeit auszeichnen, so sollten Versuche angestellt werden, neue Glieder dieser Körperklasse zu gewinnen. Dabei handelte es sich zunächst um geeignete Darstellungsverfahren. Ueber die drei bisher angewandten Methoden ist nämlich Folgendes zu bemerken:

Das erstgenannte ist nur verwendbar, wenn Alkylenhalogenide der allgemeinen Formel $X(CH_2)_nX$ vorliegen, da nach Günther's Versuchen¹⁾ das Phtalimidkalium auf Alkylenbromide, in welchen nicht beide Halogenatome primär gebunden sind, nicht einwirkt; die höheren Glieder der Reihe $X(CH_2)_nX$, in welchen n grösser als 3, sind aber zur Zeit nur sehr schwer zugänglich.

Die zweite Methode ist gleichfalls nicht bequem zu verwerthen, da die Homologen des Allylamins schwer zugänglich sind.

Die dritte Methode dagegen, welche von den phenoxylierten Aminen ausgeht, die z. B. durch Reduction der phenoxylierten Nitrile gewonnen werden [wie $C_6H_5O(CH_2)_4NH_2$ aus $C_6H_5O(CH_2)_3CN$], schien allgemeiner Anwendung fähig, da sich phenoxylierte Nitrile ziemlich leicht aus halogenisirten Fettsäuren bereiten lassen; man durfte ferner voraussetzen, dass auch äthoxylierte Nitrile resp. Amine ähnlich den phenoxylierten reagiren würden, und dass sich endlich hydroxylierte Amine unter dem Einflusse von Halogenwasserstoff ebenfalls in halogenisirte Amine überführen lassen würden.

Mit der Ausführung derartiger Untersuchungen haben sich die Herren A. Luchmann, S. Bookman und M. Kahan im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

Hr. Luchmann hat gefunden, dass die aus den α -Halogenfettsäuren ziemlich leicht gewinnbaren α -Phenoxy-nitrile, $XCH(OC_6H_5)CN$, sich im Gegensatz zum γ -Phenoxybutyronitril und δ -Phenoxyvaleronitril durch Alkohol und Natrium nicht zu den entsprechenden β -Phenoxyaminen, $RCH(OC_6H_5)CH_2NH_2$, reduciren lassen, sondern unter Abspaltung von Ammoniak zerfallen; dagegen konnte er ein γ -äthoxyliertes Nitril, das längst bekannte Allylcyanidalkoholat, $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)CH_2CN$, leicht zum

γ -Aethoxybutylamin, $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH_2NH_2$, reduciren und dann durch Salzsäure in

γ -Chlorbutylamin, $CH_3CHClCH_2CH_2NH_2$,

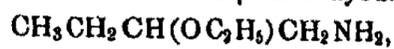
verwandeln.

Hr. S. Bookman hat dasselbe γ -Aethoxybutylamin statt des erwarteten δ -Aethoxybutylamins, $C_2H_5O(CH_2)_4NH_2$, erhalten, als

¹⁾ Diese Berichte 24, 3105.

er γ -Chlorbutyronitril, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$, in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirte: die Reaction verläuft offenbar so, dass intermediär zunächst HCl abgespalten und Allylcyanid (bezw. Crotonsäurenitril) gebildet wird, welches alsdann die Elemente des Aethylalkohols fixirt unter Bildung von Allylcyanidalkoholat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$; letzteres fällt alsdann, wie Luchmann gezeigt hat, der Reduction zu γ -Aethoxybutylamin anheim: eine derartige Bildung des Allylcyanidalkoholats hat nichts Auffälliges, wenn man bedenkt, dass seine Entstehung aus Allylchlorid und alkoholischem Kali auf einem ähnlichen Vorgang beruht.

Hr. Bookman hat sodann das β -Aethoxybutylamin,



aus Lieben's Aethylchloräther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Cl}$, und Ammoniak bereitet und durch Erhitzen mit Halogenwasserstoff in β -Chlor- resp. β -Brombutylamin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHXCH}_2\text{NH}_2$, übergeführt.

Von Hrn. Kahan endlich ist ein

γ -Chlor- und γ -Bromhexylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHX} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$, aus dem Diacetonalkamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$, durch Erhitzen mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren dargestellt worden.

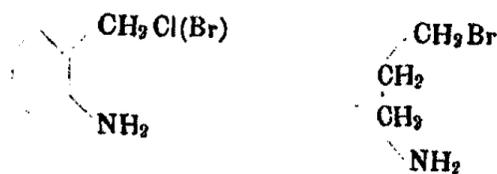
Alle diese neuen halogenisirten Amine stellen sich in ihrem Verhalten den früher beschriebenen β - resp. γ -halogenisirten Aminen zur Seite: die genannten Herren werden die Einzelheiten ihrer Untersuchungen demnächst in diesen Berichten mittheilen.

Während die im Vorgehenden erwähnten halogenisirten Amine ausschliesslich der Fettreihe angehören, bilden aromatische Basen, welche das Halogen in einer aliphatischen gesättigten Seitenkette enthalten, den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Eine Verbindung dieser Art, das ω -Chlor-*o*-xylylamin, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, ist bereits von H. Strassmann¹⁾ vor einigen Jahren dargestellt, aber nicht weiter bearbeitet worden, da sie nur schwer zugänglich ist.

Die einfachsten aromatischen, in der Seitenkette halogenisirten Amine werden sich von den drei Toluidinen ableiten; wir haben unsere Versuche zunächst auf die Gewinnung des betreffenden Orthotoluidinderivats gerichtet, weil zu erwarten war, dass es, wie ein Blick auf die folgenden Formeln zeigt:

¹⁾ Diese Berichte 21, 580.



als γ -halogenisiertes Amin die Reactionen des γ -Brompropylamins zeigen würde.

Darstellung von *o*-Amidobenzylchlorid und -bromid
(ω -Chlor- und ω -Brom-*o*-toluidin).

Wenn es sich um die Gewinnung eines aromatischenamins handelt, liegt es nahe, von dem entsprechenden Nitrokörper, also im vorliegenden Falle vom *o*-Nitrobenzylchlorid (resp. -bromid), auszugehen. Allerdings liess sich nicht erwarten, lediglich durch Reduction des letzteren zum gewünschten halogenisierten Amin zu gelangen, da bereits Lellmann und Stieckel¹⁾ gezeigt haben, dass eine Reduction mit salzsaurer Zinnchlorürlösung zu einer chlorfreien Base, dem sogenannten Benzylidenimid, (C₇H₇N)₂, führt.

Wir haben deshalb zur Erreichung unseres Zieles folgenden Umweg eingeschlagen:

o-Nitrobenzylchlorid²⁾ wurde nach der vortrefflichen Vorschrift von Söderbaum und Widman³⁾ durch Kochen mit Potaschelösung in *o*-Nitrobenzylalkohol umgewandelt und das Product durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Aus dem Nitroalkohol bereiteten wir den *o*-Amidobenzylalkohol nach dem Verfahren von Friedländer und Henriques⁴⁾, wandten aber nicht Zinkstaub, sondern Zinkblechstreifen an, weil sich unter diesen Umständen eine Ueberhitzung leichter vermeiden lässt, und man nicht gezwungen ist, die Flüssigkeit beständig durchzuschütteln. Folgende Mengenverhältnisse erwiesen sich als zweckmässig:

60 g *o*-Nitrobenzylalkohol wurden in einem Kolben mit 240 ccm warmem Alkohol gelöst, mit 320 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 versetzt, dann mit Leitungswasser gekühlt und schliesslich, während man das Kühlwasser beständig über den Kolben strömen liess, mit 120 g langen Zinkblechstreifen (4 Portionen von je 30 g in etwa halbstündigen Zwischenräumen) versetzt. Die nach etwa 4 Stunden vom ungelösten Zink abgossene, farblose Flüssigkeit wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, event. filtrirt, mit Kalilauge

¹⁾ Diese Berichte 19, 1604.

²⁾ Für die Zusendung einer grösseren Menge *o*-Nitrobenzylchlorid bin ich Hrn. Prof. Dr. Laubenheimer zu bestem Dank verpflichtet. Gabriel.

³⁾ Diese Berichte 25, 3290. ⁴⁾ Diese Berichte 15, 2109.

(etwa 1200 ccm) übersättigt und dann zweimal mit Aether¹⁾ extrahiert, welcher beim Verdunsten etwa 40 g rohen *o*-Amidobenzylalkohol hinterliess.

Das Product muss für die folgenden Umsetzungen noch einmal durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden.

Es wurde nun versucht, für das Hydroxyl des Amidobenzylalkohols Halogen wieder einzuführen.

I. o-Amidobenzylalkohol und Bromwasserstoff.

Löst man den Alkohol in etwa 6 Th. Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.47 auf, so scheiden sich aus der Flüssigkeit sehr bald wohlausgebildete, durchsichtige Rhomben aus, welche offenbar nichts anderes als das Bromhydrat des Amidoalkohols darstellen. Erhitzt man aber das Ganze im Rohr auf 100°, so setzt sich aus der Lösung ein zähes gelbes Harz ab, welches nicht weiter untersucht wurde.

Anders verliefen die Versuche mit rauchender Bromwasserstoffsäure: man übergiesst 15 g Amidobenzylalkohol in einem Rohr mit etwa 40 ccm der rauchenden Säure, wobei vorübergehend eine klare Lösung entsteht, aus der sich bald Krystalle abscheiden; das Rohr wird nun geschlossen und 1 Stunde auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt hat sich jetzt in einen festen Kuchen weisser, glänzender Blättchen verwandelt, den man aus dem Rohr zieht, im Mörser zu einem Brei zerdrückt und auf Thonteller streicht. Nach 24 Stunden wurde der für die Analyse bestimmte Antheil mehrere Tage hindurch bis zur Gewichtsconstanz über Kalk und Schwefelsäure, die für weitere Verarbeitung bestimmte Hauptmenge dagegen auf dem Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute betrug 30 g.

Die Analysen der Substanz:

Ber. für $C_7H_9NBr_2$

Procente: C 31.5, H 3.4, Br 59.9.

Gef. » » 31.7, » 3.7, » 59.8.

lassen erkennen, dass das erwartete

Bromhydrat des *o*-Amidobenzylbromids,
 $BrCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2, HBr$

vorliegt. Das Salz löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol und zeigt im übrigen dieselben Eigenschaften, wie die nachstehend beschriebene Chlorverbindung.

II. Amidobenzylalkohol und Salzsäure.

Eine Lösung von reinem Amidoalkohol (5 g) in rauchender Salzsäure (25 ccm) von der Dichte 1.19 erstarrt im Rohr bei 100° nach

¹⁾ Paal und Laudenheim, diese Berichte 25, 2968.

wenigen Minuten zu einer farblosen, aus Krystallschuppen bestehenden Masse: war der Alkohol nicht völlig rein, so beobachtet man entweder gar keine oder nur eine undeutlich krystallinische Abscheidung. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Verweilen bei 100° wird das Rohr geöffnet, die Masse einige Stunden lang auf Thon und dann über Kalk und Schwefelsäure getrocknet (ca. 5.5 g). Sie besteht aus dem

Chlorhydrat des *o*-Amidobenzylchlorids,
 $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NCl}_2$.

Procents: C 47.2, H 5.1, Br 39.9.

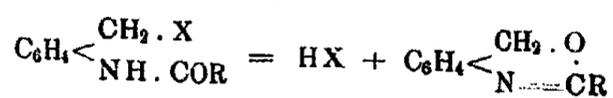
Gef. » » 47.0, » 5.3, » 39.9.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

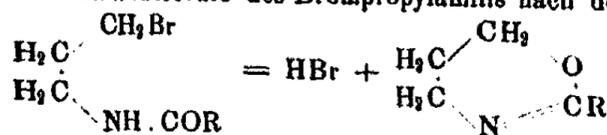
Weder aus diesem Salz noch aus dem oben genannten Bromhydrat haben sich bisher weder die freien halogenisirten Basen noch irgend ein anderes Salz derselben bereiten lassen.

Fügt man nämlich zu einer Lösung der genannten Salze fixes Alkali oder Ammoniak, so scheidet sich sofort eine farblose, amorphe, flockige Fällung aus, welche beim Erwärmen der Flüssigkeit etwas körniger wird und durch Kochen in ein bräunliches Harz übergeht; das Product ist eine Base; sie giebt, in Wasser aufgeschlämmt, durch Zusatz kleiner Mengen Salzsäure eine farblose Lösung, aus welcher sich durch mehr Salzsäure eine amorphe Fällung abscheidet, die beim Verdünnen mit Wasser wieder in Lösung geht; die bei 70° getrocknete Base stellt ein schwach bräunliches amorphes Pulver dar, löst sich in Eisessig und Chloroform und ist halogenfrei. Sie stimmt also in ihren Eigenschaften mit dem *o*-Benzylamid ($\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$)₂ überein; eine Analyse der amorphen und daher nicht genauer zu charakterisirenden Substanz stimmte annähernd auf die obige Formel (berechnet C=80.0, H=6.7, N=13.3; gefunden C=77.7, H=6.9, N=12.8).

Durch diese Neigung, beim Ausscheiden aus seinen Salzen sofort in eine halogenfreie Verbindung überzugehen, unterscheidet sich das *o*-Amidobenzylchlorid resp. -bromid von dem ebenfalls in γ -Stellung halogenisirten Propylamin $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$: während letzteres daher in alkalischer Lösung mit Leichtigkeit mittels Säurechloriden acylirt, z. B. in die Benzoylverbindung $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}_6\text{H}_5$ verwandelt werden kann, ist das gleiche Verfahren bei dem *o*-Amidobenzylhalogeniden also nicht anwendbar. Die Ueberführung in solche Acidylverbindungen erschien aber wünschenswerth, weil man hoffen durfte, dass sie sich nach der Gleichung:



in Phenpentoxazole¹⁾ verwandeln lassen würden in ähnlicher Weise, wie die Säurederivate des Brompropylamins nach dem Schema:



in Pentoxazoline übergehen.

Die gewünschten Basen konnten jedoch auf einem anderen Wege erhalten werden, der im Folgenden beschrieben wird.

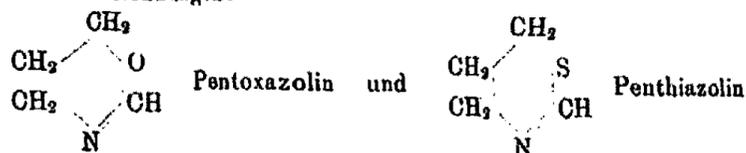
1. *o*-Amidobenzylbromid-Bromhydrat und Essigsäureanhydrid.

Man erwärmt 15 g des Bromids mit 30 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade etwa 10 Minuten lang und lässt die klare Lösung vor Feuchtigkeit geschützt erkalten, worauf sich ein farbloses, aus krystallinischen Kügelchen bestehendes Pulver (ca. 6 g) abscheidet: der Körper wird abfiltriert, mit Essigsäureanhydrid ausgewaschen, auf Thon und schliesslich bei 100° getrocknet; er schmilzt bei 170 bis 172°, löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol und zeigt einen zunächst säuerlichen, später brennenden Geschmack. Er besitzt die Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NOBr}$.

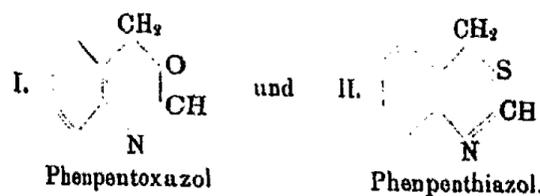
Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NOBr}$.

Procente: C 47.4, H 4.4, Br 35.1,
Gef. » » 47.0, » 4.8, » 35.4,

¹⁾ Unter Anlehnung an die früher (diese Berichte 24, 3213 und 26, 1077) gewählten Bezeichnungen:



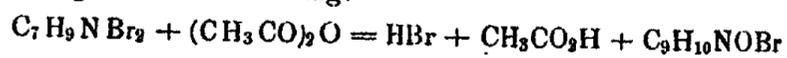
nennen wir



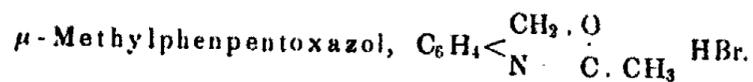
C. Paal (diese Berichte 25, 2965, 2979; 27, 1866, 2419, 2427) benutzt für die letzteren Körper die allerdings kürzeren Namen Cumazon und Cumothiazon, wogegen zu erinnern ist, dass O. Widman, der Entdecker der Cumazonsäure, unter Cumazon die Dimethylverbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \\ | \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{CH}$ versteht (diese Berichte 16, 2584).

Nach Widman's Nomenclaturvorschlägen sind die Körper I und II Phenmazoxin und Phenmazthin oder Phen-(1.3)-azoxin und Phen-(1.3)-azthin (Journ. für prakt. Chem. 38, 197 — 198, 45, 212) zu benennen.

ist also gemäss der Gleichung:



entstanden. Der Körper ist nicht etwa, wie man nach der Formel vermuthen könnte, ein Acetylamidobenzylbromid, $CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2Br$, sondern stellt, wie seine Leichtlöslichkeit in Wasser und das weiterhin beschriebene Verhalten schliessen lassen, eine salzartige Verbindung dar, nämlich bromwasserstoffsaures



Uebergiesst man das Salz mit Kalilauge, so hebt sich ein farbloses Oel an die Oberfläche, welches beim Erwärmen den unverkennbaren stechenden Geruch und brennenden Geschmack der Oxazoline und Pentoxaline zeigt, sich beim Kochen der Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und alsdann das Destillat mit feinen Oeltröpfchen erfüllt; der weitaus grösste Theil der Base verwandelt sich jedoch bei solcher Behandlung in harzige oder nicht flüchtige Producte, und auch der verflüchtigte Antheil erleidet eine ähnliche Wandlung, wenn man das Destillat über Nacht stehen lässt oder nochmals mit Dampf destillirt.

Das mit Kali frisch abgeschiedene Methylphenpentoxazol wird mit Aether ausgezogen und bleibt nach dem Verdunsten der getrockneten Aetherschicht als schwach gelbliches Oel zurück; kocht man das Oel mit Wasser, so verwandelt es sich, während ein kleiner Theil mit dem Dampf entweicht, grösstentheils in eine gelbe, zähe Harzmasse; unterwirft man es der Destillation, so destillirt es gegen 230° als gelbliches Oel (A), während der grösste Theil als zähe, braune Masse im Destillirkölbchen verbleibt und gleichzeitig der Geruch nach Essigsäure auftritt.

Aus der leichten Zersetzlichkeit des Methylphenpentoxazols lässt sich verstehen, weshalb die früheren Versuche von Söderbaum und Widman (diese Berichte 22, 1665) und von Paul und Bodewig (diese Berichte 25, 2965), derartige Körper durch Wasserspaltung aus den Amidobenzylestern $NH_2.C_6H_4.CH_2O.CO.R$ zu gewinnen, gescheitert sind.

Das destillirte Oel (A) kann beim Erhitzen auf dem Uhrglase nicht völlig unzersetzt verflüchtigt werden; dass es jedenfalls unverändertes Methylphenpentoxazol enthält, zeigt folgender Versuch:

Eine ätherische Lösung sowohl des destillirten wie des nicht destillirten Oeles gab auf Zusatz einer Lösung von Pikrinsäure in absolutem, mit einigen Tropfen Alkohol¹⁾ versetztem Aether ein in langen, gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat vom Schmelzpunkt

¹⁾ In absolutem Aether ist Pikrinsäure nur spurenweise löslich.

146 — 149°, welches sich als Methylphenpentoxazol-Pikrat $C_9H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ erwies:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_4O_8$.

Procente: C 47.9, H 3.2, N 14.9.

Gef. » » 48.1, » 3.6, » 14.8.

Dasselbe Pikrat wird erhalten, wenn man das Bromhydrat in kaltem Wasser löst und sofort mit Natriumpikratlösung versetzt.

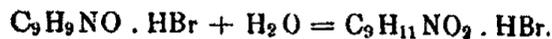
Bleibt eine wässrige Lösung des Methylphenpentoxazolbromhydrates dagegen über Nacht stehen, so hat die Base eine Umbildung erfahren: die Flüssigkeit zeigt jetzt nicht mehr einen beissenden, sondern einen salzigen Geschmack und giebt mit Kali eine zwar ölige, aber geruchlose, nicht flüchtige Base. Um die neue Verbindung zu isoliren, wurde die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet; es hinterblieb ein syrupöses, entweder freiwillig oder beim Reiben krystallinisch erstarrendes Bromhydrat, welches sich in wenig Alkohol löste; die Lösung versetzte man vorsichtig so lange mit trockenem Aether, als noch eine beim Schütteln zu zähen Schlieren sich vereinigende Abscheidung ausfiel, dann wurde die klare Lösung abgegossen und abermals Aether zugefügt, bis die jedesmal entstehende Trübung sich zu mikroskopischen, meist zu Drusen vereinten Blättchen verdichtete. Letztere wurden über Schwefelsäure getrocknet; sie lösten sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, verbreiteten, wenn man sie auf 100° erhitzte, Geruch nach Essigsäure und waren alsdann nicht mehr völlig wasserlöslich. Das neue Salz war einer Brombestimmung zufolge:

ber. für $C_9H_{11}NO_2HBr$

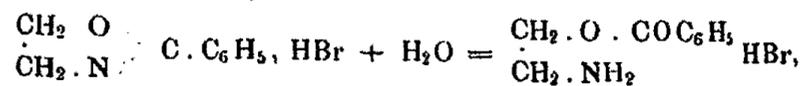
Procente: Br 32.52

Gef. » » 32.04

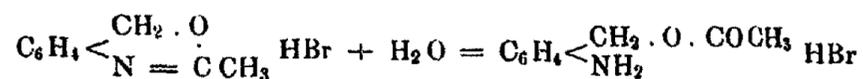
durch Aufnahme von Wasser aus dem Methylphenpentoxazolbromhydrat entstanden:



Da nun nach früheren Beobachtungen eine Aufnahme von Wasser bei den Salzen der Oxazoline stets so erfolgt, dass ein amidirter Säureester sich bildet, z. B.



so sollte sich im vorliegenden Falle die Reaction wie folgt vollzogen haben:



d. h. das Bromhydrat des von Söderbaum und Widman¹⁾ entdeckten o-Amidobenzylacetats entstanden sein. Das ist in der That der Fall: als nämlich einerseits eine salzsaure Lösung des nach diesen Forschern

¹⁾ Diese Berichte 22, 1667, vgl. auch Paal und Bodewig, ebend. 25, 2964.

dargestellten *o*-Amidobenzylacetats, andererseits eine Lösung der obigen Bromhydrates $C_9H_{11}NO_2HBr$ mit Natriumpikratlösung ersetzt wurde, schied sich in beiden Fällen ein Pikrat von gleichem Aussehen (schiefabgeschnittene, kurze Prismen) und vom gleichen Schmelzpunkt ($99^{\circ}5$ resp. 99°) ab; durch die Analyse erwies es sich als das Pikrat des *o*-Amidobenzylacetats $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5O$, $C_8H_3N_3O_7$:

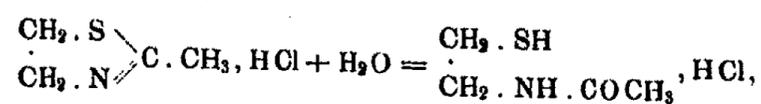
Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_9$.

Procente: C 45.7, H 3.6.

Gef. » » 46.0, » 4.1.

Hiernach theilt also das Methylphenpentoxazolsalz mit den Salzen der Oxazoline und Pentoxazoline die Neigung, unter Wasseraufnahme in Salze von Amidoalkylestern überzugehen.

In der Reihe der entsprechenden Schwefelbasen zeigt bekanntlich das Methylthiazolin beim Eindampfen seiner salzsauren Lösung eine analoge Umbildung¹⁾:



während das Methylpentthiazolin²⁾, $(CH_2)_3 \begin{array}{l} S \\ \diagdown \\ N \end{array} \diagup C \cdot CH_3$, unter diesen Bedingungen beständig ist. Es war jetzt zu entscheiden, ob die dem Methylphenpentoxazol entsprechende Schwefelbase, das Methylphenpentthiazol, sich dem Methylthiazolin oder dem Methylpentthiazolin an die Seite stellen würde.

Zur Darstellung des noch unbekanntes Methylphenpentthiazols eignen sich folgende Verfahren:

Methylphenpentoxazolbromhydrat und Phosphorpentasulfid

werden in gleichen Gewichtsmengen innig verrieben und in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade, dann etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 130 bis 140° erhitzt. Das Gemenge schäumt zunächst auf und verwandelt sich bald in eine braune, glasige Masse; man erwärmt sie mit Kalilauge, bis sie sich von den Wandungen losgelöst hat, und treibt Dampf durch die Flüssigkeit, solange mit den Dämpfen Oeltropfen übergehen. Letztere erstarren sehr bald zu einer Krystallmasse; diese siedet unter geringer Zersetzung bei $265 - 267^{\circ}$ [771 mm], löst sich leicht in Essigester, Chloroform, Alkohol und Aether und scheidet sich aus Ligroin nach starkem Abkühlen in kurzen, derben, gelblichen Säulen ab, welche bei ca. 40° sintern und bei $45-46^{\circ}$ schmelzen und diphenyl-

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 24, 1118.

²⁾ Pinkus, diese Berichte 26, 1083.

ähnlich riechen. Die Ausbeute beträgt etwa 2.5 g aus 6 g Bromhydrat. Die neue Verbindung löst sich leicht in Säuren und ist das gesuchte



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

Procente: C 66.3, H 5.5, S 19.6.
Gef. » » 66.2, » 5.7, » 20.2.

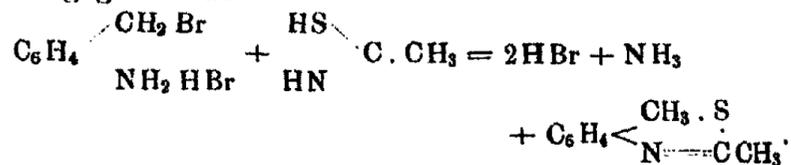
Andere Darstellungsweisen des Methylphenpentiazols.

1. Die Base kann aus dem *o*-Amidobenzylchlorid-Chlorhydrat (10 g) gewonnen werden, wenn man es mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, das überschüssige Anhydrid im Vacuum bei 100° abdestillirt, den Rückstand mit 10 g Phosphorpentasulfid erst $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° , dann $\frac{1}{2}$ Stunde auf 150° erhitzt und nun aus der braunen, glasigen Masse nach Zusatz von Kalilauge die Methylbase (3.9 g) mit Dampf abbläst.

2. Dieselbe Base lässt sich ferner etwas bequemer direct aus dem *o*-Amidobenzylalkohol bereiten: 6 g des letzteren werden in einem geräumigen Fractionirkolben mit 12 ccm Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann vom überschüssigen Anhydrid durch Destillation im Vacuum bei 100° befreit; zu dem im Kolben verbliebenen Rückstand, welcher im Wesentlichen aus dem von Söderbaum und Widman¹⁾ beschriebenen Diacetyl-*o*-amidobenzylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, (Schmp. 91°) besteht, werden 3 g gepulvertes Phosphorpentasulfid geschüttet und nun das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt, bis unter Aufschäumen ein braunes, sprödes Glas entstanden ist. Das Product wird ebenso, wie oben beschrieben, mit Kalilauge und Wasserdampf behandelt; die Ausbeute beträgt etwa 1.5 g Methylphenpentiazol.

3. Aus Acetamido-*o*-benzylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, vom Schmp. 114° , und Schwefelphosphor erhält man dagegen nur Spuren der Schwefelbase.

4. 0.7 g Amidobenzylchloridchlorhydrat und 0.3 g Thiacetamid wurden innig gemischt, 15 Minuten lang auf 100° erhitzt, dann mit Kalilauge übersättigt und im Dampfstrom destillirt; es ging Methylphenpentiazol (0.5 g) über, welches sich gemäss folgender Gleichung gebildet hatte:



Eine weitere Bildungsweise der Base ist unten (S. 3521) beschrieben.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1667.

Salze des Methylphenpentiazols.

Das Methylphenpentiazol liefert schön krystallisirte Salze; so scheidet sich das Chloroplatinat, $(C_9H_9NS)_2H_2PtCl_6$, aus warmen Lösungen in orangegelben Nadelbüscheln ab, welche nach dem Trocknen bei 100° enthielten:

26.3 pCt. Pt: ber. f. $C_{18}H_{20}N_2S_2PtCl_6$: 26.4 pCt. Pt.

Das Bichromat, $(C_9H_9NS)_2H_2Cr_2O_7$, krystallisirt in glänzenden, flachen, rothgelben Nadeln und hinterliess, über Schwefelsäure getrocknet, beim Verglühen

27.9 pCt. Cr_2O_3 ; ber. 27.9 pCt. Cr_2O_3 .

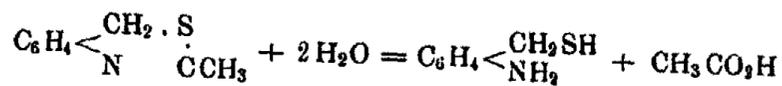
Das Pikrat, $C_9H_9NS \cdot C_6H_3N_3O_7$, fällt aus heisser Lösung in glänzenden Schuppen, schwärzt sich gegen 170° und schmilzt bei 178° :

Für $C_{15}H_{12}N_4SO_7$ ber.: 14.3: gef. 14.7 pCt. N.

Das Methylphenpentiazol wird beim Eindampfen seiner Lösung in Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure nicht zersetzt, verhält sich also analog den Methylpentiazolin. Es wurde nunmehr die

Spaltung des Methylphenpentiazols mit Salzsäure.

bei erhöhter Temperatur vorgenommen in der Erwartung, nach der Gleichung:



o-Amidobenzylmercaptan zu erhalten.

Zu dem Ende erhitze man eine Lösung von 3 g Schwefelbase in 12 ccm rauchender Salzsäure ($d = 1.19$) 2 Stunden lang auf 180° : Beim Öffnen des Rohres entwich reichlich Schwefelwasserstoff, und aus dem flüssigen Rohrinhalt schied sich beim Abkühlen und Reiben ein farbloses Krystallpulver (ca. 2.5 g) ab. Letzteres ist ein in kaltem Wasser nur mässig lösliches Chlorhydrat; nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde es mit Kali zersetzt und die abgetrennte Base mit Aether ausgezogen, welcher sie beim Verdunsten als gelbliches, radialfaserig erstarrendes Oel hinterliess. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz die Base bei $79-81^\circ$ und lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2S$.

Procente: C 68.9, H 6.4, N 11.5, S 13.1.

Gef. " " 68.8, 6.8, " 11.3, " 13.3.

Der Körper zeigt also die Zusammensetzung des

o-Amidobenzylsulfids, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, welches sich aus 2 Mol. des erwarteten *o*-Amidobenzylmercaptans, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SH$, durch Austritt von 1 Mol. Schwefelwasserstoff, der ja thatsächlich beobachtet worden war, gebildet haben konnte.

Das *o*-Amidobenzylsulfid ist bereits von Jahoda¹⁾ beschrieben worden, der jedoch den Schmelzpunkt zu 70°, also ca. 10° niedriger angiebt. Wir haben deshalb die Verbindung nach seinem Verfahren aus *o*-Nitrobenzylchlorid hergestellt, mit dem Unterschiede, dass wir die Reduction des Nitrobenzylsulfids nicht mit Zinn, sondern mit Zink und Salzsäure folgendermaassen vornahmen.

12 g *o*-Nitrobenzylsulfid (welches sich in Krystallen abscheidet, wenn man durch eine heisse Lösung von 20 g *o*-Nitrobenzylchlorid in 120 ccm absolutem Alkohol und 20 ccm starkem Ammoniak etwa 1/2 Stunde lang Schwefelwasserstoff leitet) wurde in 120 ccm heissem, absolutem Alkohol aufgeschlämmt, mit 30 ccm rauchender Salzsäure und dann mit Zinkschnitzeln versetzt; als die Wasserstoffentwicklung erlahmte, wurden noch 1—2 mal je 30 ccm Salzsäure hinzugefügt, bis alles Sulfid in Lösung gegangen war. Nun goes man die Flüssigkeit vom Zink ab und befreite sie auf dem Wasserbade vom Alkohol, worauf sie beim Stehen über Nacht zu einem farblosen Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde abgesaugt, in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Kali übersättigt und mit Aether ausgezogen. Die aus dem Aether gewonnene Base schießt aus Alkohol in farblosen, rhombischen Blättchen an; sie ist *o*-Amidobenzylsulfid (ber. f. C₁₄H₁₆N₂S: S = 13.3; gef. 13.1 pCt.), schmilzt aber nicht bei 70°, wie Jahoda angiebt, sondern bei 81—82°. Die Base ist also zweifellos mit der weiter oben beschriebenen, aus dem Methylphenpentiazol stammenden (Schmp. 79—81°) identisch: hierfür spricht ferner ein Vergleich der aus den Basen verschiedener Herkunft bereiteten Salze: beide Chlorhydrate begannen bei 225° zu sintern, bräunten sich bei 240° und waren bei 300° noch nicht völlig geschmolzen; beide Pikrate begannen bei 200° sich zu bräunen und schmolzen bei 203—204° unter Zersetzung.

Hierbei mag übrigens bemerkt werden, dass das Chlorhydrat des *o*-Amidobenzylsulfids entgegen Jahoda's Angabe aus Alkohol nicht in rubinrothen, sondern in völlig farblosen Krystallen anschießt.

War es hiernach endgültig festgestellt, dass bei der Spaltung des Methylphenpentiazols *o*-Amidobenzylsulfid auftritt, so wurde nunmehr versucht,

Methylphenpentiazol aus o-Amidobenzylsulfid

wieder zu erzeugen. Diese Versuche knüpfen an an die Beobachtung von Gabriel und Cloblentz²⁾, dass Dibenzamidoäthylsulfid, (C₆H₅CO . NH . C₂H₄ . S—)₂, durch Einwirkung von Phosphorpen-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 10, 874 (diese Ber. 23, Ref. 149).

²⁾ Diese Berichte 24, 1123.

chlorid und darauffolgende Behandlung mit Alkali Phenylthiazolin,
 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$, liefert. Vollzog sich nun ein ähnlicher Vorgang

bei den entsprechenden Derivaten der amidirten Monosulfide, so durfte man hoffen, aus einem acetylrten *o*-Amidobenzylsulfid, d. h.

Acetamido-*o*-benzylsulfid, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2]_2\text{S}$, das Methylphenpenthiazol zu erhalten.

Die genannte Acetylverbindung gewinnt man durch Auflösen oder Eindampfen des *o*-Amidobenzylsulfids mit Essigsäureanhydrid in schneeweissen, seidenglänzenden Nadeln, welche sich sehr schwer in Alkohol, etwas besser in Eisessig lösen und bei 209° schmelzen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$.

Procente: C 65.9, H 6.1.

Gef. * * 65.6, * 6.3.

Als 3 g dieses Körpers mit 6 g Phosphorpentachlorid in einer Schaal verrieben wurden, verwandelte sich das Gemisch unter freiwilliger Erwärmung in eine gelbe Flüssigkeit. Die Masse wurde noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Alkali übersättigt; beim Durchleiten von Dampf ging eine Base (0.5 g) über, welche in der That in allen ihren Eigenschaften mit dem Methylphenpenthiazol übereinstimmte.

Man hätte hiernach erwarten sollen, aus dem

Formamido-*o*-benzylsulfid, $[\text{COH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2]_2\text{S}$, welches sich durch einstündiges Erhitzen von Amidobenzylsulfid mit Aethylformiat auf 100° in schneeweissen Nadelchen vom Schmp. 163°

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$

Procente: C 64.0, H 5.3.

Gef. * * 63.9, * 5.5.

bereiten lässt, auf analogem Wege mittels Chlorphosphors etc. das Phenpenthiazol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \diagup \\ \text{N} = \text{CH} \end{matrix}$, selber zu erhalten; die Versuche blieben jedoch resultatlos.

2. *o*-Amidobenzylbromid-Bromhydrat und Propionsäureanhydrid

reagiren unter denselben Bedingungen und Erscheinungen, wie sie weiter oben bei dem Versuche mit Essigsäureanhydrid angegeben worden sind; es scheidet sich beim Erkalten der erwärmten Mischung ein wasserlösliches Krystallpulver, offenbar das Aethylphenpentoxazol-Bromhydrat ab; aus der wässrigen Lösung desselben fällt Kalilauge, ein oxazolinartig riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges Oel, welches in ätherischer Lösung mit alkoholisch-ätherischer Pikrinsäure mikro-

skopische, schief abgeschnittene, kurze Säulchen vom Schmp. 138—139° liefert; diese sind einer Stickstoffbestimmung zufolge

μ -Aethylphenpentoxazol-Pikrat, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ N = CC_2H_5 \end{matrix} \cdot C_6H_3N_3O_7$

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_8$

Procente: N 14.4.

Gef. » » 14.8.

3. *o*-Amidobenzylchlorid-Chlorhydrat und Benzoylchlorid.

Schüttet man 10 g Chlorhydrat in 30 ccm nahezu siedendes Benzoylchlorid allmählich ein, so entsteht unter Salzsäureentwicklung eine klare Lösung, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei gerät. Die Krystalle werden durch Aufstreichen auf Thon von Benzoylchlorid befreit und für die Analyse aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 124—125° anschiessen. Der Körper ist

o-Benzamidobenzylchlorid, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2Cl \\ NH \cdot COC_6H_5 \end{matrix}$

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NO Cl$.

Procente: C 68.4, H 4.9, Cl 14.5.

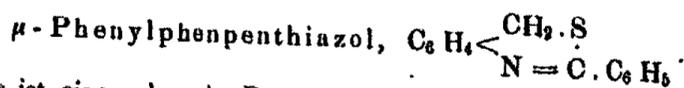
Gef. » » 68.3, » 5.2, » 14.3.

Man durfte vermuthen, dass dies Amid nach Art des ebenfalls in γ -Stellung halogenisirten γ -Brompropylbenzamins, $Br(CH_2)_3 NHCO C_6H_5$, unter dem Einfluss von Alkali Halogenwasserstoff abspalten und Phenylphenpentoxazol, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ N = C C_6H_5 \end{matrix}$ geben würde in ähnlicher Weise, wie aus γ -Brompropylbenzamid das Phenylpentoxazolin entsteht. Diese Umwandlung hat sich bisher nicht vollziehen lassen.

Dagegen konnten wir die der gesuchten Pentoxazolbase entsprechende Schwefelbase wie folgt erhalten:

1. *o*-Benzamidobenzylchlorid und Phosphorpentasulfid

werden zu gleichen Gewichtstheilen (z. B. 8 : 8 g) innig vermischt und zunächst auf dem Wasserbade, dann im Oelbade auf 140—150° etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt; es entsteht unter Dampfentwicklung eine braune Masse, welche man mit Kalilauge bis zum Verschwinden der groben, festen Partikeln erwärmt; der braunen, trüben Flüssigkeit entzieht Aether ein gelbes Oel (5.6 g), welches zu einer radialfaserigen Masse erstarrt, sich leicht in Chloroform und Benzol, mässig in Alkohol löst, sehr schwer mit Wasserdampf sich verflüchtigt, dabei schwachen Diphenylgeruch zeigt und aus Holzgeist in feinen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 55—58° anschießt. Der Körper ist das erwartete



Es ist eine schwache Base, die aus ihrer Lösung in starker Salzsäure durch Wasser wieder ausgefällt wird.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NS$.

Procente: C 74.7, H 4.9, S 14.2.

Gef. » » 74.6, » 5.0, » 14.5.

Bringt man die Base und Pikrinsäure beide in alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich sehr bald ein Pikrat in flachen Nadeln vom Schmp. 176—177° aus.

Dieselbe Base bildet sich ferner, wenn man eine äquimolekulare Mischung von Amidobenzylbromidbromhydrat und Thiobenzamid zunächst auf 100°, dann etwa 15 Minuten auf ca. 160° erhitzt und die gelbe bröcklige Masse mit Alkali behandelt. (Vergl. die analoge Darstellung der Methylbase auf S. 3519.)

2. *o*-Benzamidobenzylchlorid und Anilin.

Erhitzt man ein Gemisch der beiden Körper im Mengenverhältnis 1:3 eine halbe Stunde lang im Wasserbade unter zeitweiligem Umrühren und bläst dann mit Wasserdampf das überschüssige Anilin ab, so bleibt ein farbloses Harz zurück; dies verwandelt sich, wenn seine alkoholische Lösung erkaltet, in farblose Nadeln, welche bei 112° sintern, bei 113—114° schmelzen und ihrer Entstehung zufolge



darstellen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O$.

Procente: C 79.5, H 6.0, N 9.3.

Gef. » » 79.6, » 6.2, » 9.4.

Isomer mit der vorliegenden Verbindung ist die Base, welche bei der Reduction des *o*-Nitrobenzylbenzanilids, $NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6 H_5) CO C_6 H_5$, entsteht und von Lellmann und Stieckel ursprünglich als Phenylbenzylbenzenylamidin angesprochen, von Sünderbaum und Widman¹⁾ dagegen als *o*-Amidobenzylbenzanilid, $NH_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6 H_5) CO C_6 H_5$, erkannt worden ist; letztere geben den Schmelzpunkt zu 115°, die ersteren zu 114.5° an. Da angesichts des geringen Unterschiedes im Schmelzpunkt (113—114° und 115 resp. 114.5°) eine Identität der beiden Basen, die sich nur durch Stellung der Benzoylgruppe von einander unterscheiden sollten, nicht ausgeschlossen schien, zumal, seit Widman²⁾ unter gewissen Bedingungen eine Wanderung der Acylgruppe von einem Stickstoff-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2193.

²⁾ Journ. prakt. Chem. 47, 343; diese Berichte 26, Ref. 374.

atom zum anderen beobachtet hat, so haben wir die letztgenannte Base im Wesentlichen nach der Söderbaum-Widman'schen Vorschrift zum Vergleich dargestellt.

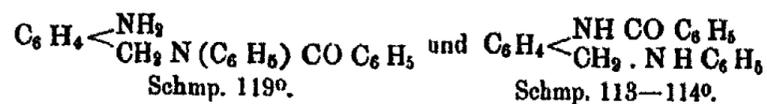
Zu dem Ende wurden 10 g *o*-Nitrobenzylbenzanilid vom Schmp. 101° in 100 ccm absolutem Alkohol heiss gelöst, mit 100 ccm rauchender Salzsäure versetzt, in die Lösung unter Kühlung mit Leitungswasser Zinkstreifen eingeworfen, und das Ganze 1—2 Stunden lang stehen gelassen. Verdünnt man die vom Zink abgegossene Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein zinkhaltiges, zähes Harz ab, welches die allergrösste Menge der Base enthält. Das Harz wird mit überschüssiger, etwa 15 proc. Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, wobei es sich in Oeltropfen verwandelt, die beim Erkalten erstarren und durch Lösen in Alkohol sich in wasserklare Säulchen verwandeln: sie bestehen aus dem bekannten *o*-Amidobenzylbenzanilid $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \text{CO C}_6\text{H}_5$:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 79.5, H 6.0,

Gef. » » 79.2, » 6.1,

und schmelzen constant bei 119° (also 4° höher, als S. u. W. angegeben haben) unter zuvoriger Sinterung bei 116°; demnach sind die beiden fraglichen Körper in der That isomer:



652. E. Schulze und S. Frankfurt: Ueber β -Lävulin.

(Eingegangen am 31. December.)

Vor etwa einem Jahre ist in diesen Berichten¹⁾ von uns mitgeteilt worden, dass wir aus grünen Roggenpflanzen neben Rohrzucker ein Kohlenhydrat erhielten, welches im Wesentlichen die für das Lävulin angegebenen Eigenschaften besass, aber beim Ausfällen aus wässriger Lösung mittels Alkohol Krystallform annahm. Im Sommer dieses Jahres haben wir dieses von uns als β -Lävulin bezeichnete Kohlenhydrat noch einmal in etwas grösserer Quantität aus Roggenpflanzen dargestellt, dabei aber ein Product erhalten, welches ein etwas abweichendes Verhalten zeigte; dasselbe war nämlich ziemlich stark linksdrehend und wurde durch Invertin nicht in Glucose übergeführt; im Uebrigen besass es die für das früher dargestellte Präparat von uns angegebenen Eigenschaften. Dieser Befund liess ver-

¹⁾ Diese Berichte 27, 65.

muthen, dass dem letzteren Präparat noch etwas Rohrzucker beigemischt war; im Einklang damit steht es, dass wir dasselbe durch Behandeln mit heissem Weingeist und wiederholtes Ausfällen des dabei ungelöst gebliebenen Theils aus wässriger Lösung mittels Alkohols in ein Product verwandeln konnten, welches das gleiche specifische Drehungsvermögen zeigte, wie das in diesem Sommer dargestellte Präparat und gleich dem letzteren bei der Behandlung mit Invertin keine Glucose lieferte.

Nach den Beobachtungen, welche wir an den jetzt dargestellten Präparaten des β -Lävulins gemacht haben, kommen diesem Kohlenhydrat folgende Eigenschaften zu: Es ist sehr leicht löslich in Wasser; durch Alkohol wird es aus der concentrirten Lösung ausgefällt, wobei es Krystallform anzunehmen vermag¹⁾; doch erschienen nicht alle Präparate unter dem Mikroskop krystallinisch. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet es ein schneeweisses Pulver, welches an feuchter Luft rasch Wasser anzieht. Für eine 10 procentige wässrige Lösung wurde $[\alpha]_D = -28.6$ bis -28.9° gefunden²⁾. Durch Säure wird das β -Lävulin sehr leicht invertirt; als wir ca. 7 g wasserfreie Substanz mit 7.6 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.156 und 104 ccm Wasser eine Stunde lang im Wasserbade auf 80° erhitzen und die mittels Baryumcarbonats entsäuerte Flüssigkeit sodann eindunsteten, resultirte ein Glucosesyrup, welcher in Weingeist leicht löslich war und demnach kein unverändertes β -Lävulin mehr enthielt. Als wir die weingeistige Glucoselösung mit Aether versetzten, entstand nur eine geringe Ausscheidung. Die davon abgegossene Flüssigkeit wurde eingedunstet, der Verdampfungsrückstand in Wasser aufgenommen, in der so erhaltenen Lösung der Glucosegehalt mittels Fehling'scher Lösung sowie das specifische Drehungsvermögen bestimmt. Auf Grund der so erhaltenen Resultate berechnete sich für die in der Lösung vorhandene Glucose $[\alpha]_D = -81^\circ$. Mit Resorcin und Salzsäure gab die Glucose sehr stark die sogen. Lävulosereaction; ihr in bekannter Weise dargestelltes Osazon schmolz bei raschem Erhitzen bei 205° (zwei in etwas verschiedener Weise behandelte Präparate des Osazons zeigten denselben Schmelzpunkt). Aus diesen Thatsachen ist zu schliessen, dass bei der Inversion des β -Lävulins Lävulose (Fruchtzucker) entstanden war; eine andere Glucose haben wir nicht nachzuweisen vermocht.

¹⁾ Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als kleine Prismen; vielleicht sind sie ein Hydrat des Lävulins (die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 100° im Luft- oder Wasserstoffstrom stark an Gewicht).

²⁾ Die Zahlen beziehen sich auf die bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknete Substanz.

Bei der Elementaranalyse des β -Lävulins wurden im Mittel aus drei gut stimmenden Analysen 42.62 pCt. C und 6.52 pCt. H gefunden¹⁾, Ergebnisse, welche sich mit der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ vereinen lassen, aber noch etwas besser mit der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ stimmen.

Da das im Vorigen beschriebene Kohlenhydrat nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen wesentliche Verschiedenheiten vom Lävulin zeigt, so schlagen wir vor, es künftig nicht β -Lävulin, sondern Secalose zu nennen. Eine ausführlichere Mittheilung über dasselbe soll demnächst an anderem Orte erfolgen.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

653. A. Hantzsch: Zur Stereoisomerie der Diazoverbindungen und speciell der Diazosulfonsäuren.

(Eingegangen am 21. December.)

Durch seine Kritiken meiner Abhandlungen über die Stereochemie der Diazokörper, die Natur der sogen. Isodiazohydrate und der benzoldiazosulfonsauren Salze glaubt Bamberger²⁾ erwiesen zu haben, dass die Isodiazohydrate nach wie vor als Nitrosamine und die von mir entdeckten labilen Salze der Benzoldiazosulfonsäure vielmehr als Diazobenzolsulfite aufzufassen seien.

An erster Stelle zu behandeln, weil direct zu widerlegen, sind Bamberger's Einwürfe gegen die Stereoisomerie der diazosulfonsauren Salze. Bamberger glaubt hier zunächst meine Angaben über das labile orangefarbene Syndiazosalz bezweifeln zu sollen, da es ihm nicht gelang, danach dieses Salz rein darzustellen und zu analysiren.

Benzolysyndiazosulfonsaures Kalium zeigt zunächst nicht nur das Verhalten der Explosivkörper, sondern auch der nahezu selbstzersetzlichen Substanzen. Die Art und Weise der Zersetzung und des Verfärbungsvorganges ist, wie danach zu erwarten, von minimalen, kaum ganz exact zu ermittelnden und zu beschreibenden Bedingungen der Herstellung, Aufbewahrung u. s. w. abhängig; bisweilen explodirt es in trockenem Zustande spontan, bisweilen zersetzt es sich ohne Explosion. In letzter Zeit ist es indess wiederholt gelungen, das aus reinstem Material sehr sorgfältig und nur in kleiner Menge hergestellte Salz über Phosphorpentoxyd längere Zeit auch in

¹⁾ Das für die Elementaranalyse benutzte Präparat war bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet worden. Es enthielt noch 0.9 pCt. Asche; die oben angegebenen Procentzahlen sind auf aschenfreie Substanz berechnet.

²⁾ Diese Berichte 27, 2582 u. 2930.

wasserfreiem Zustande intact zu erhalten, wobei sich nur die obersten Partien, anscheinend unter dem Einflusse des Lichtes, sehr langsam etwas dunkler färbten. Vielleicht ist diese Haltbarkeit des labilen Salzes, ähnlich wie die der auch sehr empfindlichen Synaloximacetate, durch möglichsten Schutz selbst vor Spuren von Säuredämpfen erreicht worden. Jedenfalls zersetzen sich auch Proben dieses haltbaren Salzes an der Luft regelmässig unter Verfärbung; und auch die über Phosphorpentoxyd glänzend und geruchlos gebliebenen Partien werden beim Herausnehmen und Wägen fast augenblicklich bräunlich und deuten die beginnende Zersetzung auch durch den Geruch an. Dass die Analyse eines solchen, zudem ziemlich rasch verwitternden Salzes, wie ich angab, »nur bei einiger Uebung« gelingen kann, ist danach wohl ebenso begreiflich, als der Misserfolg von fünf Versuchen Bamberger's, zumal hierbei von ihm das Salz »niemals in einem solchen Zustand gewogen« wurde, wie ich ihn ausdrücklich angegeben und beschrieben habe. Dies geschah nach seiner Angabe deshalb, weil man nicht überzeugt sein könne, dass »ein frisch abgesaugter Krystallbrei, auf Thon gestrichen, nach einigen Minuten analysetrocken sei.« Thatsächlich ist das Salz in krystallwasserhaltigem Zustande überhaupt nur unter diesen Bedingungen abzuwägen und zur Analyse zu bringen, ist aber auch wirklich alsdann annähernd lufttrocken (frei von mechanisch anhaftendem Wasser); denn erneute Kaliumbestimmungen führten ebenso, wie die früheren, zur Formel $C_6H_5N_2 \cdot SO_3K + H_2O$:

Analyse: Ber. Procente: K 16.11.

Gef. » » 16.05, 15.97, 16.29 (früher 16.2 u. 16.3).

Die von Bamberger vermisste »Garantie für absolute Trockenheit« ist bei einem zuerst rasch verwitternden, dann sich weiter zersetzenden Salze billiger Weise wohl nicht zu verlangen. Die Wasserbestimmungen ergaben daher, wie auch früher, ziemlich schwankende Werthe. Immerhin betrug der Gewichtsverlust des nach Vorschrift lufttrocken gemachten Salzes auch bei neuen Proben von verschiedener Herkunft bis zur eben erkennbaren Verfärbung:

Analyse: Gef. Procente: 6.4, 7.9, 6.6, 6.6, 7.4 (früher 7.42 und 7.95), während sich für den Verlust eines Moleküls Wasser nach obiger Formel berechnen 7.4 pCt. Diese Zahlen sind also bei ihrer erklärlichen analytischen Ungenauigkeit nur als ein unzweideutiger Hinweis darauf zu betrachten, dass das Salz annähernd trocken zu erhalten ist, sein Krystallwasser sehr rasch verliert und sich alsdann unter Verfärbung weiter zersetzt.

Das über Phosphorpentoxyd bisweilen längere Zeit intact gebliebene Salz ist wasserfrei. Die Probe, welche beim Herausnehmen aus dem Exsiccator und Wägen missfarbig wurde und nach Schwefeldioxyd roch, ergab diesem Verhalten entsprechend zu viel Kalium (Bestimmung I); wurde das Salz auch in einem mit Phos-

phosphoroxyd ausgetrockneten Wagegehäuse abgewogen, so blieb es vor dieser Zersetzung mehr bewahrt, und ergab dann auch einen etwas besser stimmenden Kalium-Gehalt (II).

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2 \cdot SO_3K$

Procente: K 17.14.

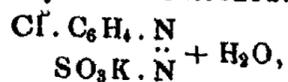
Gef. » I. » 17.87, II. 17.60.

Viel schärfere analytische Beweise dafür, dass das orange labile Salz nahezu völlig rein, und namentlich auch frei von dem isomeren stabilen Salz erhalten wird, werden später gegeben werden, und zwar nach einer Methode, nach welcher Bamberger für das von ihm dargestellte Salz nur einen Gehalt von 47 pCt. des labilen Isomeren ermittelte.

Angesichts dieses Umstandes dürfte es Bamberger wohl vielmehr aus einem anderen Grunde nicht gelungen sein, meine Beobachtungen und meine analytischen Werthe zu bestätigen. Jedenfalls habe ich in Vorstehendem meine Angaben durch neue Versuche bestätigt gefunden und aufrecht zu erhalten.

Andere labile, direct kuppelnde und dem orangefarbenen Benzolsalz durchaus analoge Salze sind erheblich beständiger, und daher zur Analyse und directen Untersuchung viel mehr geeignet. Dies gilt zunächst für die von Hrn. Schmiedel auf meine Veranlassung untersuchten Kaliumsalze von Para- und ortho-halogenisirten Benzol-syndiazosulfonsäuren.

p-Chlorbenzol-syndiazosulfonsaures Kalium,



entsteht genau so, wie ich es für das orange Benzolsalz beschrieben habe, und zwar in Form ausgesprochen hellrother Krystallfitter. Es ist ebenfalls, nach mehrmaligem Auswaschen mit Eiawasser, in dünner Schicht auf der Thonplatte ausgebreitet, lufttrocken und in diesem Zustande um so haltbarer, je reiner es ist. Verschiedene Proben liessen sich ohne Schwierigkeit stundenlang an der Luft, auch im Exsiccator halten. In der Regel verfärbt es sich aber auch nach einiger Zeit, welcher Punkt sich ebenfalls ganz deutlich erkennen lässt. Bei seiner viel grösseren Beständigkeit kann man es bei einiger Vorsicht an der Luft und im Exsiccator zu constantem Gewicht bringen, was bei kleineren Mengen meist nach etwa 10 Minuten der Fall ist. Das Salz entspricht alsdann stets genau der wasserhaltigen Formel, verwittert also nicht wie das Benzolsalz und lässt sich deshalb viel leichter und genauer analysiren. Der Schwefel wurde anfangs durch Oxydation mit Salpetersäure, später durch Bromwasser auf dem Wasserbade in Schwefelsäure übergeführt.

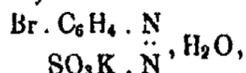
Frisch bereitetes, luftrockenes Salz, von constantem Gewicht, aber unverfärbt, ergab Hrn. Schmiedel fast genau dieselben, zur wasserhaltigen Formel stimmenden Werthe, wie ein Salz, welches bis zur gerade beginnenden Verfärbung an der Luft, aber auch im Exsiccator, beobachtet und dann abgewogen wurde:

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl.N_2.SO_3K, H_2O$.

Procente: K 14.10, S 11.57.

Gef. » » 14.01, » 11.16, 11.28.

p-Brombenzol-Syndiazosulfonsaures Kalium,



ist hinsichtlich Gewinnung, Haltbarkeit und Eigenschaften dem Chlorderivat vollkommen analog. Die Analysen wurden mit zwei Präparaten ausgeführt, bei denen sich die äussersten Blättchen eben bräunlich zu färben begonnen hatten und von denen das eine an der Luft, das andere über Chlorcalcium gestanden hatte:

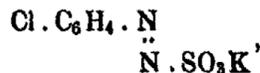
Analyse: Ber. für $C_6H_4Br.N_2.SO_3K, H_2O$.

Procente: K 12.14, S 9.96.

Gef. » » 12.06, » 9.95.

Wie im festen Zustande, so sind diese Salze auch in Lösung etwas beständiger als das analoge Benzolsalz. Sie verwandeln sich hierbei allerdings auch ziemlich rasch in die gelben, schwer löslichen, stabilen, nicht kuppelnden Antisalze.

p-Chlorbenzol-Antidiazosulfonsaures Kalium,



ist, wie das Fischer'sche Salz, wasserfrei. Die Schwefelbestimmung des in Nadeln krystallisirenden Salzes ergab nach der Oxydation mit Bromwasser:

Analyse: Ber. Procente: S 12.37.

Gef. » » 12.31.

Die Anwesenheit eines in Orthostellung befindlichen Halogenatoms ist der Existenz der labilen Synform nicht nur nicht hinderlich, sondern geradezu günstig.

o-Chlorbenzolsyndiazosulfonsaures Kalium, $(o)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{KO}_3\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$,

ganz analog, wie die bisherigen Salze aus diazotirtem Orthochloranilin in concentrirter Lösung gebildet, ist intensiv roth und leichter löslich, als das Paraderivat, krystallisirt ohne Wasser und ist entschieden das beständigste der bisher erhaltenen labilen Isomeren. Es lässt sich ohne besondere Vorsicht längere Zeit an der Luft, beliebig lange im Exsiccator aufbewahren, ohne sein Gewicht und sein Ansehen zu ändern.

Analyse: Ber. Procente: K 15.08, S 12.37.

Gef. » » 14.96, » 12.59.

Das isomere Ortho-Chlor-Antisalz scheidet sich beim Kochen der wässrigen oder alkalischen concentrirten Lösung rasch ab, ist rein gelb und krystallisirt in Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: K 15.08.
Gef. » » 15.08.

Bamberger glaubt ferner auf Grund von Titrationsversuchen schliessen zu sollen, dass das orange Salz »wahrscheinlich auch sofort nach dem Absaugen Beimengungen des zweiten (gelben Salzes) enthält«; das von ihm dargestellte Präparat ergab ihm nicht einmal die Hälfte an direct titirbarem, unveränderten Salze.

Meine Versuche mit dem sorgfältigst bereiteten orangefarbenen Salze ergaben nach einigen Vorversuchen und dadurch bedingten Modificationen ein ganz anderes Resultat. Das nach meinen Angaben »lufttrockene« Salz wurde in die Jodlösung eingetragen, die zweckmässig nicht $\frac{1}{10}$, sondern $\frac{1}{100}$ normal gemacht und ausserdem noch, um das Salz rascher unter Schütteln lösen zu können, etwa mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt wurde. Die Menge des durch Zurücktitriren mit Thiosulfat ermittelten, verbrauchten Jods wurde auf Procente des 1 Mol. Wasser enthaltenden Salzes umgerechnet.

0.1231 g Salz, in dünner Schicht von der Thonplatte glatt abzuheben, eingetragen in 110.5 ccm einer $\frac{1}{100}$ normal Jodlösung + 300 ccm Wasser, verbrauchten 101.8 ccm, gegen 105.8 ccm der Theorie. Das Salz war also 96.2 procentig.

0.1520 g desselben Salzes verbrauchten in gleicher Weise von 150 ccm derselben Jodlösung + Wasser 123.5 ccm, gegen 125.6 der Theorie. Das Salz war also 98.3 procentig.

Andere, auf dieselbe Weise angestellte Versuche ergaben zwar nicht dies über alle Erwartung scharfe Resultat, wohl aber fast stets erheblich über 90 pCt. direct titrimetrisch bestimmbares, orangefarbenes Salz. Dass sich bei der Lösung, die immerhin 2—3 Minuten erforderte, einige Procente in das labile Antisalz umwandeln und sich daher der Bestimmung durch Titration entziehen können, ist bei der von mir stets betonten leichten Umwandlung namentlich in wässriger Lösung nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich. Jedenfalls ist aber dadurch, entgegen der Aeusserung Bamberger's, bewiesen, dass das labile Synsalz im festen Zustande rein und ohne Beimengungen des stabilen Antisalzes erhalten werden kann.

Zugleich ist in den obigen Titrationsen natürlich auch eine viel grössere Garantie für Reinheit gegeben, als eine directe Analyse zu bieten vermöchte.

Ob die über 50 pCt. zu niedrigen Werthe, die Bamberger erhalten hat, auf Unreinheit eines Salzes (wie er selbst meint) oder auf Fehler seiner Methode (z. B. Anwesenheit von Bicarbonat) oder auf beides zurückzuführen sind, muss natürlich dahingestellt bleiben.

Ich habe mich nur davon überzeugt, dass, entgegen der Meinung Bamberger's, und in Uebereinstimmung mit den allgemein gemachten Erfahrungen, bei Anwesenheit von Bicarbonat leicht unrichtige Jodzahlen erhalten werden. Auch scheint es mir nicht vortheilhaft zu sein, das Salz durch Zutropfen der Diazolösung zur alkalischen Sulfitlösung darzustellen, wie es Bamberger that, weil alsdann das Salz länger in der Flüssigkeit verweilt und leichter umgewandelt werden kann. Das orange Salz wurde vielmehr stets durch rasches Eintragen der sehr gut gekühlten Diazolösung erhalten und augenblicklich abgesaugt.

Durch Lösen des orangefarbenen Salzes in Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure und nachherige Titration durch Jodlösung bis zur Bläuung wurden, auch bei den zur Bestimmung freier schwefliger Säure vorgeschriebenen grossen Verdünnungen, weit weniger gute Werthe erhalten: es ergab sich z. B. ein Gehalt von 76.2, 80.7, 78.7 pCt. unverändertem Salz. Ebenso ist $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung deshalb ungünstig, weil das Salz alsdann viel längere Zeit braucht, um sich zu lösen, also mehr Gelegenheit zur Isomerisation findet.

Die obige Methode ist auch mit demselben guten Erfolg zum Nachweise der völligen Reinheit des *p*-chlorirten Salzes benutzt worden. Zwei Titrationsen mit frisch bereitetem, auf der Thonplatte etwa 15 Minuten getrocknetem Salz ergaben Hrn. Schmiedel, dass dasselbe 92.5 pCt. bzw. 99.7 pCt. enthielt, also nahezu bzw. völlig rein war.

Auch über die Haltbarkeit der labilen Salze im trockenen Zustande kann man sich auf dieselbe Weise Aufschluss verschaffen, indem von ein und derselben Partie des Salzes zu bestimmten Zeiten abgewogene Mengen titrimetrisch untersucht werden. Diese Proben ergaben mit benzolsyndiazosulfonsaurem Kalium:

15 Minuten nach der Bereitung einen Gehalt von 92.1 pCt. ursprüngl. Salz.							
25 » » » » » » » »	88.8	»	»	»	»	»	»
50 » » » » » » » »	83.9	»	»	»	»	»	»
75 » » » » » » » »	71.6	»	»	»	»	»	»

Diese Zahlen machen natürlich keinen Anspruch auf übermässige Genauigkeit; allein sie beweisen wenigstens, dass sich das labile Synsalz im festen Zustande zwar nicht unerheblich, immerhin aber doch nicht so rasch in das gelbe Antisalz umwandelt, als dass man es nicht selbst an der Luft einige Zeit nahezu intact erhalten könnte.

In wässriger Lösung wird natürlich der Isomerisationsprocess sehr beschleunigt. Aber auch hier ist das »ungefähre Bild von der Schnelligkeit (d. i. Geschwindigkeit) des Isomerisationsvorganges«, welches Bamberger nach seinen Versuchen entwirft, ziemlich unrichtig.

Eine Lösung des von ihm bereiteten Salzes hatte nach 7 Minuten, bei 0–5° nur noch 2.5 bzw. 2.4 pCt. unverändertes oranges Salz erhalten; 97.5 pCt. hätten sich danach zum gelben Salz isomeriert.

Bei meinen Versuchen löste ich das Salz in einem bestimmten Volum Eiswasser, hielt die Lösung auf 0° und liess zu bestimmten Zeiten je 10 ccm derselben in überschüssige $\frac{1}{100}$ normal-Jodlösung einfließen, worauf das unverbrauchte Jod zurücktitriert wurde. Hierbei vergingen, trotz möglichst raschen Arbeitens, vom Augenblicke des Wasserzusatzes zum festen Salze bis zu dem der Lösung und der ersten Titration immerhin einige Minuten, sodass die Lösung des Salzes, von dem eine trockene Probe 96procentig gefunden wurde, alsdann nur noch rund 33 pCt. unverändertes labiles Salz enthielt. Trotzdem ergab sich für die weitere Umwandlung folgendes Bild:

1. Titration ergab	33.3 pCt.	7. Titration nach	4.5 Min.	19.3 pCt.
2. » nach 0.5 Min.	30.2 »	8. » »	5.5 »	17.7 »
3. » » 1.0 »	28.2 »	9. » »	6.5 »	15.5 »
4. » » 1.5 »	25.3 »	10. » »	11.5 »	10.2 »
5. » » 3.0 »	22.9 »	11. » »	22.5 »	6.2 »
6. » » 3.5 »	21.5 »	12. » »	31.5 »	3.5 »

Wie man sieht, war selbst eine vorher nur 33procentige Lösung nach etwa 7 Minuten immerhin noch etwa 15procentig, und war selbst nach dreimal so langer Zeit noch nicht auf den von Bamberger erhaltenen Werth von 2.5 pCt. gesunken. Diese vorläufigen Versuche sollen nur zeigen, wie schwierig das Arbeiten mit einem so veränderlichen Salze ist; aber auch, wie wenig gerechtfertigt die abfällige Kritik Bamberger's über meine Analysen danach erscheinen muss.

Die halogenisirten Syndiazosalze documentiren auch unter diesen Umständen ihre grössere Beständigkeit; sie wandeln sich in wässriger Lösung viel langsamer in die Antisalze um. Hierüber einige quantitative Versuche mit *p*-Bromsyndiazosalz. Obgleich dasselbe erheblich schwerer löslich ist, also mehr Zeit vom Augenblick des Wasserzusatzes bis zur völligen Lösung (meist über 5 Minuten) erforderte, ergaben verschiedene, unabhängig neben einander bei 0° bereitete Lösungen bei der ersten Titration fast denselben Gehalt von

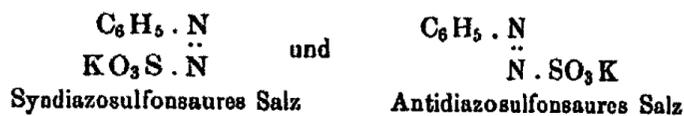
78.0, 75.0, 75.5, 78.5 pCt.,

also reichlich drei Viertel unverändertes Synsalz. Ueber die Umwandlungsgeschwindigkeit des bromirten Salzes wird man durch folgende Tabelle orientirt: 0.3783 g Salz in 250 ccm Wasser bei 0° gelöst; Titration von je 25 ccm Lösung ergab

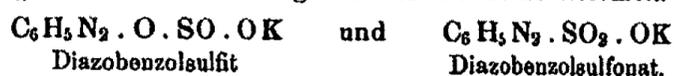
nach etwa 10 Min.	62.3 pCt.	nach	60 Min.	23.3 pCt.
nach 20 »	47.0 »	»	85 »	18.6 »
» 30 »	39.0 »	»	155 »	5.9 »
» 40 »	31.8 »	»	175 »	4.2 »
» 50 »	25.9 »			

Andere Versuchsreihen geben ähnliche Werthe; genau übereinstimmend und zur Berechnung einer Constante brauchbar waren sie natürlich deshalb nicht, weil die Lösung des Salzes nie gleichartig erfolgt, das System also gerade zu Anfang stets verschiedene Concentration und deshalb verschiedene Umwandlungsgeschwindigkeit besitzen muss.

Die Isomerie der neuen, labilen Salze, welche ich überhaupt nur auf Grund meiner sterischen Auffassung der Isodiazverbindungen entdeckt habe, sowie ihre Beziehungen zu den gelben, stabilen Salzen wird bekanntlich nach meiner Auffassung durch die Configurationsformeln



wiedergegeben; nach Bamberger durch die Structurformeln



Dagegen, dass diese Isomerie zwischen echten schwefelsauren Salzen und sulfonsauren Salzen ein Unicum sei, führt Bamberger die Isomerie



an. Dieser Vergleich würde die Analogie zwischen Estern und Diazosalzen voraussetzen haben. Allein normale Diazoverbindungen mit der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ sind bekanntlich echte Salze; der normale Diazocomplex $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ verhält sich nicht wie ein unbeweglich fixirtes, nicht ionisirtbares Alkoholradical, sondern wie ein ionisirtbares Metall; er ist hierin dem Ammonium vergleichbar, wie denn auch Diazosalze in wässriger Lösung annähernd so stark, wie Alkalisalze, dissociirt sind¹⁾.

Alkylschwefligsäure und Alkylsulfonsäure repräsentiren aber, genau wie Aethylsulfit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}$ und Aethylsulfonsäureäther $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ isomere Ester. Die Isomerie »Diazosulfit und Diazosulfonat« ist also gar nicht der Alkohol-Isomerie zu vergleichen; sie würde der Isomerie zwischen echten, symmetrischen schwefligsauren Salzen (z. B. $\text{NH}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{OK}$) und asymmetrischen schwefligsauren Salzen, (z. B. $\text{NH}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OK}$) zu vergleichen sein, und diese ist eben noch nie beobachtet worden.

Ich habe weiterhin betont, dass ein Diazobenzolkaliumsulfat in alkalischer Lösung nicht entstehen und bestehen könne — wozu Bamberger bemerkt:

¹⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte 23, 3220.

»mit der Behauptung, ein Sulfit $C_6H_5N_2 \cdot SO \cdot OK$ könne nicht in alkalischer Lösung entstehen, verstösst Hantzsch doch wohl gegen einen Satz der allgemeinen Chemie. Er vorgiess, dass das Salz sich momentan als schwer lösliche Fällung ausscheidet und dass auch schwächere Basen stärkere deplaciren können, wenn die entstehenden Verbindungen Gelegenheit zur Ausscheidung haben.«

Ein einfacher Versuch zeigt, dass sich Bildung und Existenz der orangefarbenen Salze auch in entsprechend verdünnten, trotzdem aber sehr viel überschüssiges Kaliumcarbonat enthaltenden Lösungen nachweisen lässt, aus denen sie sich garnicht ausscheiden. Weitere Parallelversuche mit Lösungen von echten Diazosalzen (Chlorid, Sulfat) einerseits und gleich concentrirten Lösungen des angeblichen »Diazosulfit« andererseits lassen ferner den Unterschied beider Lösungen gegen alkalische Flüssigkeiten auf den ersten Blick erkennen: im Gegensatz zu der bekannten Empfindlichkeit der echten Diazosalze zeigen die orangen Salze diese Zersetzung auch bei grossem Ueberschuss des Alkalis bezw. Carbonats niemals, obgleich sie als Diazosulfit nach den Gesetzen der Massenwirkung und ihrer momentanen Aeusserung zwischen ionisirten Stoffen Diazobenzolhydrat bezw. dessen Zerstörungsproducte liefern sollten. Diese Stabilität gegen Alkali zeigt sich zwar schon bei dem Benzolsalz deutlich; besonders frappant aber, wie oben erwähnt, bei den halogenisirten Salzen, die sogar in alkalischer Lösung kurze Zeit erwärmt bezw. gekocht werden können, ohne ihr Kuppelungsvermögen einzubüssen.

Die labilen orangefarbenen Salze entstehen und bestehen also, wie ich von jeher betont habe, in alkalischer Lösung. Sie sind »alkalisch stabil«, sie können nicht echte Diazosalze mit der Gruppe $C_6H_5N_2 \cdot O$ sein, sie können nicht das (Ion) $N_2 C_6 H_5$ enthalten.

Die Salze sind aber andererseits ebenso sicher keine echten Sulfit, d. i. keine echten schwefligsauren Salze von dem Typus $RO \cdot SO \cdot OK$. Denn gewisse typische Sulfitreactionen bezw. Fällungen bleiben entweder aus, oder treten nicht momentan, sondern erst allmählich ein; es kann also das Sulfit-Ion SO_3 von vornherein nicht vorhanden sein, sondern nur durch Zersetzung eines anderen Ions, d. i. von $(C_6H_5N_2SO_3)$ erst secundär erzeugt werden. Diese Erscheinungen werden bei dem orangefarbenen Benzolsalze durch seine grosse Zersetzlichkeit getrübt; so giebt es mit Barytsalzen ziemlich rasch, immerhin aber, namentlich in ammoniakalischer Lösung eine sich erst langsam vermehrende Fällung von Baryumsulfit¹⁾. Sehr deutlich aber zeigt sich die Erscheinung bei den halogenisirten Synsalzen. *p*- und *o*-Chlorsyndiazosalz geben in der Kälte, auch bei ziemlicher Concentra-

¹⁾ Ob die von mir als Barytsalz angesehene gelbe Fällung (diese Berichte 27, 1728) wirklich ein solches ist, muss bei der grossen Veränderlichkeit derselben dahingestellt bleiben und ist auch unwesentlich.

tion, mit Chlorbaryum keine Fällung, und behalten ihren intensiven Farbenton bei. Erst allmählich, rasch natürlich beim Erhitzen, wird Baryumsulfit gefällt, indem gleichzeitig die Flüssigkeit heller und schliesslich ganz entfärbt wird. Ein Beweis, dass in der wässrigen Lösung kein Sulfit (bezw. nicht das Sulfit-Ion SO_3) enthalten ist, sondern nur eine Gruppe, die sich leicht unter Bildung dieses Ions zersetzt.

Die labilen Salze $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3\text{K}$ und $\text{Cl}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2:\text{SO}_3\text{K}$ sind also sicher weder echte Diazosalze, noch echte schweflige Säure Salze; sie können also sicher nicht diazschweflige Säure Salze oder Diazokaliumsulfite sein. Sogar Bamberger scheint eine ähnliche Ansicht durch eine ganz am Schlusse seiner Abhandlung befindliche Anmerkung andeuten zu wollen: »streng genommen ist das orange Salz, wenn es die von mir empfohlene Formel besitzt, nicht als »Sulfit« zu bezeichnen, es ist ein »complexes Diazobenzolsulfit«. In der That wird sogleich gezeigt werden, dass die labilen Synsalze den bekannten complexen Salzen der schwefligen Säure ganz analog sind; allein gerade daraus folgt, dass sie nicht die Sulfitformel, sondern nur die Sulfosäureformel besitzen können. Denn die complexen Salze der schwefligen Säure sind, was ich als bekannt voraussetzte, nachgewiesener Massen keine Sulfite, sondern Salze von Sulfonsäuren $\text{R}\cdot\text{SO}_2\text{OMe}$, welche den durch die gewöhnlichen Reactionen nicht nachweisbaren Complex R (bezw. das entsprechende Metall) an Schwefel gebunden enthalten.

Diese bereits früher für wahrscheinlich erachtete Auffassung ist von Barth ¹⁾ bewiesen worden.

Gerade die bestuntersuchten hierher gehörigen Salze zeigen die weitgehendsten Analogien mit den labilen diazowulfonsäuren Salzen.

Es bestehen scheinbare Doppelsalze von Quecksilbersulfit und Alkalisulfiten, z. B. ein Quecksilberkaliumsulfit, welches als $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{Hg}(\text{SO}_3)_2$ dem angeblichen Diazobenzolkaliumsulfit, $\text{K}_2\text{SO}_3 + (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{SO}_3$, zunächst formell analog ist. Dieses complexe Salz ist aber kein Doppelsalz, sondern das einheitliche Salz der Quecksilbersulfosäure, $\text{Hg}\left\langle \begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{K} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix} \right.$. Dies wurde von Barth sowohl kryoskopisch als auch durch die Leitfähigkeit bewiesen: es zerfällt nicht in die fünf Ionen Hg , 2SO_3 und 2K , sondern in die drei Ionen $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2$ und 2K . Damit stimmt aber auch sein chemisches Verhalten völlig überein. Da es das Ion $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2$ enthält, kann, solange dasselbe intakt bleibt, weder Quecksilber noch schweflige Säure durch die gewöhnlichen Reagenzien nachgewiesen werden; es ist weder ein echtes Quecksilberoxydsalz, noch ein echtes schwefligsaures Salz. Das Queck-

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 9, 195.

silber ist nicht durch Alkali oder Alkalicarbonate fällbar. Das Salz ist »alkalisch stabil«. Es reagiert ferner neutral, und verhält sich überhaupt wie die Salze der organischen Sulfonsäuren oder auch der anorganischen Sulfonsäuren des Stickstoffs. Nur ist gegenüber den sehr beständigen organischen Ionen, z. B. CH_3SO_3 , das Ion $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2$ unter gewissen Bedingungen sehr unbeständig. Das in alkalischer Lösung stabile Salz zersetzt sich durch Säuren sehr leicht; das Ion zerfällt alsdann und zwar wohl primär in die Ionen Hg und SO_3 ; es verhält sich also deshalb in saurer Lösung im Allgemeinen wie ein Sulfit; ja es wird auch durch Oxydationsmittel angegriffen, wie ein echtes Sulfit.

Die labilen Salze der Syn-Diazosulfonsäuren sind nun die vollkommenen Analoga der quecksilbersulfonsauren Salze.

Diese Parallele zwischen den Syndiazobenzolsulfonsäuren und den Metallsulfonsäuren ist auch durchaus begreiflich. Gewöhnliche d. i. Syndiazosalze sind den anorganischen Salzen vergleichbar. Der Syndiazocomplex $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ verhält sich überhaupt wie ein Metall, und speciell gegen Sulfit wie Quecksilber oder Silber, die mit den Ionen SO_3 complexe Ionen, (RSO_3) , von Sulfonsäuren bilden.

Syndiazosulfonsaure Salze sind, wie quecksilbersulfonsaure Salze alkalisch stabil; die Ionen, $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{SO}_3$, bleiben gegen Alkalimetallionen intakt.

Die Salze reagieren weiterhin völlig neutral, wie die Quecksilberverbindungen.

Ich halte diese Thatsache zugleich auch wieder für einen directen Beweis gegen die Sulfitformel. Denn alle sogen. neutralen Sulfit derjenigen Metalle, welche neutral reagierende Chloride und Nitrate liefern, reagieren stark alkalisch. Da nun nicht nur KCl , sondern auch $\text{C}_6\text{H}_5 \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \text{Cl}$ in wässriger Lösung völlig neutral reagiert, würde ein echtes Sulfit, $\text{SO} \left\langle \begin{array}{l} \text{ON}_2 \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OK} \end{array} \right.$ alkalisch reagieren müssen — oder wiederum ein Unicum sein.

Aber auch die Unbeständigkeit der labilen diazosulfonsauren Salze zeigt sich unter denselben Bedingungen und gegenüber denselben Agenzien, wie die der quecksilbersulfonsauren Salze. Die Ionen $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right.$ und $\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{SO}_3$ werden nur durch Alkali-Ionen nicht gespalten, indess mehr oder minder leicht durch Säure-Ionen, wohl wegen deren Affinität zu den Spaltstücken Hg und $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. Ebenso werden beide Sulfonsäure-

Ionen durch dieselben Oxydationsmittel, auch in neutraler Lösung, zerstört; wohl wegen der Neigung des Theil-Ions (SO_3), in SO_4 überzugehen.

Gerade durch den genauen Vergleich der labilen Diazosulfonsauren Salze mit dem quecksilbersulfonsauren Salze werden diese Analogien völlig klar, zugleich aber auch die Versuche Bamberger's auf ihre wahre Bedeutung zurückgeführt, die er anzustellen für nöthig hielt, um die Berechtigung der Sulfitformel zu prüfen. Diese Reactionen bestehen im Wesentlichen darin, dass das orange, nicht aber das gelbe Salz, erstens mit Säuren Schwefeldioxyd entwickelt, zweitens Jodlösung und drittens Permanganatlösung momentan entfärbt.

Dass das orange Salz, welches nach meiner Veröffentlichung bereits in trockenem Zustande von selbst Schwefeldioxyd abspaltet und z. B. mit Silbernitrat Silbersulfit liefert, sich gegen die genannten, chemisch viel wirksameren Agenzien ebenso verhalten werde, ist eigentlich selbstverständlich.

Allein es ist ebenfalls zum Theil bekannt, zum Theil durch genauere Versuche von Hrn. F. M. Perkin festgestellt worden, dass die nach Bamberger's Meinung »typischen Sulfitreactionen« sämtlich dem quecksilbersulfonsauren Kalium fast ganz genau so zukommen.

Quecksilbersulfonsaures Kalium wird durch Säuren bekanntlich leicht zerlegt. Beim Zufügen von Jod wird diese Zersetzung so vollständig, dass es sich in schwefelsaurer Lösung ebenso glatt titriren lässt, wie ein echtes Sulfit.

Die Jod-Titration bekannter Lösungen des nach Barth bereiteten Salzes $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{K})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ergab, in der für die Bestimmung von Schwefeldioxyd erforderlichen starken Verdünnung:

Analyse: Ber. Procente: SO_2 29.22,
Gef. » » 29.38, 29.03, 28.93.

Quecksilbersulfonsaures Kalium wird aber auch schon in neutraler Lösung durch Jod und Jodkalium angegriffen, wie ein Quecksilber-Sulfit. Durch Jodkalium wird Quecksilberjodid gefällt; das complexe Ion $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2$ also zuvor in die Ionen Hg und 2SO_3 gespalten. Dem entsprechend wird auch Jodlösung schon in der Kälte momentan entfärbt. Diese Oxydation ist der des labilen Diazosalzes ganz analog; sie scheint zufolge der Titration allerdings in concentrirter Lösung nicht ganz vollständig zu sein; vermuthlich bildet sich etwas jodquecksilbersulfonsaures Salz $(\text{J} \cdot \text{Hg} \cdot \text{SO}_3)\text{K}$, welches dem von Barth beschriebenen chloresulfonsauren Salz analog, und gegen Jod weniger empfindlich sein dürfte. Allein in verdünnter Lösung ist auch hier die Zersetzung vollständig:

Analyse: Ber. Procente: SO_2 29.22
Gef. » » 29.30, 28.93, 29.29.

Quecksilbersulfonsaures Kalium wird endlich auch durch Permanganat schon in neutraler Lösung zersetzt; es verhält sich also auch in dieser Weise genau wie das labile Salz $C_6H_5N_2SO_3 \cdot K$.

Syndiazobenzolsulfonsaure Salze geben bekanntlich schon durch Doppelzersetzung mit gewissen anderen Metallsalzen mehr oder minder leicht Sulfit, und besonders mit Silbernitrat fast augenblicklich Silber-sulfit. Quecksilbersulfonsaures Kalium verhält sich wiederum ganz ähnlich; sein Silbersalz ist unbeständig und leicht in Silbersulfit zu verwandeln. Die complexen Metallsulfonsäure-Ionen $Hg(SO_3)_2$ und $(C_6H_5 \cdot N_2SO_3)$ sind anscheinend gerade gegenüber solchen Metall-Ionen besonders empfindlich, welche selbst Metallsulfonsäuren bilden; wie denn auch Silbersulfit mit Kaliumsulfid eine alkalistabile Lösung bildet und sich in dieser als silbersulfonsaures Kalium verhält.

Man ersieht hieraus, dass die nach Bamberger »typischen Sulfitreactionen, welche dem orangen Salze eigen sind«, sämmtlich auch den metallsulfonsauren Salzen eigen sind. Diese Thatsachen sind keineswegs »ein wichtiges Argument für die Sulfitformel des Hantzsch'schen Salzes«; sie sind vielmehr für die Entscheidung der Frage ohne jede Bedeutung.

Der directe Beweis dafür, dass das »Kaliumquecksilbersulfit« nur ein sulfonsaures Salz sein kann, ist bekanntlich von Barth durch Bestimmung der Leitfähigkeit und des Gefrierpunktes erbracht worden. Das Salz ist in die drei Ionen $Hg(SO_3)_2$ und $2K$ gespalten, nicht in die fünf Ionen Hg , $2SO_3$ und $2K$.

Für die isomeren Salze $C_6H_5N_2 \cdot SO_3K$ kann derselbe Beweis geliefert werden. Die Verhältnisse liegen hier folgendermaassen: Das stabile, gelbe, unzweifelhafte diazosulfonsaure Kalium wird in die zwei Ionen $(C_6H_5N_2 \cdot SO_3)$ und K , bei genügender Verdünnung, dissociirt sein. Ist das orangefarbene Salz ebenfalls ein diazosulfonsaures Kalium, so muss es unter gleichen Bedingungen ebenfalls diese zwei Ionen liefern, während es als echtes Diazobenzolkaliumsulfid, $C_6H_5N_2O \cdot SO \cdot OK$, in die drei Ionen $C_6H_5N_2$, SO_3 und K gespalten sein müsste.

Wegen der leichten Isomerisation des orangen Benzol-Salzes zum gelben, namentlich bei höherer Temperatur, bot die Bestimmung der Ionenzahl auf kryoskopischem Wege grössere Sicherheit und Durchsichtigkeit der Resultate dar, als die Untersuchung der Leitfähigkeit. Immerhin waren auch so noch einige Schwierigkeiten bei diesen, ebenfalls von Hrn. F. M. Perkin ausgeführten Versuchen zu überwinden.

Zunächst handelte es sich um Herstellung und kryoskopische Untersuchung so verdünnter Lösungen, dass die fraglichen Salze, und auch das als Vergleichsobject dienende quecksilbersulfonsaure Kalium, praktisch als völlig dissociirt anzunehmen sind.

Barth hat im Minimum 2.18 proc. und 1.75 procentige Lösungen des letzteren Salzes untersucht, und kryoskopisch die Ionenzahlen 2.58 und 2.69 gefunden. Das Salz war also in dieser Verdünnung zwar weitgehend, aber doch noch nicht völlig ionisirt. Hr. Perkin hat deshalb zunächst rund zehnmals stärker verdünnte Lösungen in derselben Weise untersucht. Das lufttrockene Salz, welches zwei Mol. Wasser enthält, wurde in entsprechender Menge abgewogen, in 100 ccm ausgekochtem Wasser gelöst und von dieser Lösung je 20 ccm kryoskopisch untersucht. Bei dieser grossen Verdünnung sind die Differenzen des Gefrierpunktes von Wasser und Lösung nur gering; Ablesungsfehler von einigen Tausendstel Graden beeinflussen das Resultat daher schon recht erheblich. Diese Beobachtungsfehler sind geradezu unvermeidlich, wenn man nicht mit eigens construirten genauen Thermometern und unter all' den Cautelen arbeiten kann, deren sich, ausser Kohlrausch, Harry C. Jones bei seinen systematischen Untersuchungen über den Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen¹⁾ bedient hat. Diese Fehler wurden dadurch z. Th. paralyisirt, dass die unten folgenden Bestimmungen wiederholt und jedesmal mit frisch dargestellten Lösungen möglichst rasch ausgeführt wurden.

Es bedeutet: S = Substanzmenge in Procenten, abgewogen als wasserhaltiges, berechnet als wasserfreies Salz. E = Erniedrigung des Erstarrungspunktes. M = gefundenes Moleculargewicht. i = Ionenzahl (Quotient aus dem gefundenen und dem berechneten Moleculargewicht 438.8.

S	E	M	i
0.1538	0.0185	157.10	2.79
0.2023	0.0278	137.54	3.19
0.1618	0.0230	132.92	3.30
0.2855	0.0327	165.01	2.66
0.2826	0.0365	146.34	2.99
0.1850	0.0219	159.44	2.75

Mittel $i = 2.98$

Wie man sieht, geben diese Werthe, trotz starker Abweichung im Einzelnen, unzweifelhaft das Resultat, dass in den gewählten Verdünnungen das quecksilbersulfonsaure Kalium völlig in drei Ionen, aber auch nur in diese, gespalten ist.

Sodann wurde zunächst das gelbe antidiazosulfonsaure Kalium etwa unter gleichen Bedingungen, ausserdem aber auch bei wachsender Concentration untersucht; es ergab sich:

S	E	M	i
0.1210	0.0220	103.95	2.16
0.6125	0.1110	104.10	2.14
0.9160	0.1525	113.50	1.97
0.3155	0.0550	108.40	2.06
0.8035	0.1500	108.80	2.06
1.4570	0.2335	118.00	1.89
0.3450	0.0605	107.75	2.07
0.4450	0.2295	119.40	1.88

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 111.

Das Salz verhält sich, wie zu erwarten, völlig normal; etwas stärkere Concentrationen geben die bekannten, wegen unvollständiger Ionisirung etwas niedrigeren Werthe; sehr geringe Concentrationen umgekehrt etwas zu hohe Werthe, was aber bekanntlich häufig beobachtet wird.

Bei dem eigentlichen Versuchsobject, dem orangefarbenen Synsalz, musste, um die Isomerisation möglichst zu beschränken, abweichend verfahren werden. Das noch feuchte Salz wurde (da es sich viel rascher löst als das trockene) ungewogen zu einem bestimmten Volum Eiswasser gelöst, davon 20 ccm sofort in den Gefrierapparat gebracht, der Erstarrungspunkt möglichst rasch bestimmt und nachträglich der Procentgehalt der Lösung durch die Kalibestimmung ermittelt.

Drei von einander unabhängige, unmittelbar auf einander folgende Versuche ergaben:

S	E	M	i
0.2555	0.0470	102.75	2.18
0.2926	0.0502	112.70	2.08
0.4260	0.0762	105.50	2.12

Die Werthe sind um den gleichen geringen Betrag höher als bei dem gelben Antisalz bei gleicher Verdünnung. In diesen Lösungen sind also ebenfalls nur zwei Ionen enthalten. Allein man hat zu berücksichtigen, dass diese Lösungen bei der oben nachgewiesenen grossen Isomerisations-Geschwindigkeit des labilen Salzes zum stabilen Salze jedenfalls schon erheblich viel Molekeln dieses letzteren enthalten, obgleich gerade deshalb so rasch gearbeitet wurde, dass die ersten Gefrierpunktsbestimmungen nur 2—3 Minuten erforderten. Dem gegenüber gilt folgende Ueberlegung: Wäre das labile Salz in drei Ionen dissociirt, so müssten, entsprechend seiner allmählichen Umwandlung in das stabile Salz, welches nur zwei Ionen besitzt, der Gefrierpunkt ein und derselben Lösung anfangs tiefer liegen, allmählich aber steigen. Der Gefrierpunkt der obigen drei Lösungen blieb aber (von unvermeidlichen Beobachtungsfehlern abgesehen) von Anfang an beliebig lange constant, wie folgende Ablesungen an der willkürlichen Thermometerskala beweisen:

I	II	III
3.845	4.190	3.316
3.847	4.189	3.312
3.845	4.191	3.315
	4.194	
	4.191	

Dieses Ergebniss ist unzweideutig. Das orange labile Salz besitzt dieselbe Ionenzahl wie das gelbe stabile; beide Salze enthalten zwei Ionen.

Die directen Bestimmungen mit dem labilen Bromdiazosalz ergaben:

S	E	M	i
0.2798	0.0875	141.0	2.15,
diejenigen mit dem labilen Ortho-Chlordiazosalz:			
0.1272	0.0197	122.0	2.11
0.1390	0.0194	135.4	1.90

Diese Ionenzahl ist in beiden Fällen nahezu noch die der unveränderten labilen Salze, da, wie früher bestimmt wurde, sogar länger gestandene Lösungen noch über 75 pCt. derselben enthalten.

Damit ist nachgewiesen: Die labilen Salze sind, gleich den stabilen, nur in die zwei Ionen $C_6H_5N_2SO_3$ und K gespalten.

Das Ion der stabilen Salze ist nun unzweifelhaft azoartig constituirt; es ist das Diazosulfonsäure-Ion, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3$; es ist ferner ebenso unzweifelhaft farbig, wie das Diazo-Ion, $C_6H_5 \cdot N : N$, ebenso unzweifelhaft farblos ist¹⁾. Dasselbe für das Ion $C_6H_5 \cdot N_2SO_3$ des labilen, orangefarbenen Salzes schliessen zu dürfen, habe ich mich mit Rücksicht auf allgemein anerkannte Anschauungen ohne weiteres für berechtigt gehalten und mich dementsprechend etwa so geäußert: das orangefarbene Salz könne eben wegen seiner farbigen Beschaffenheit (die es auch in Lösung beibehält) kein Diazosulfat sein, weil alle echten Diazosalze farbloser Säuren ebenfalls farblos sind.

Auch gegen diese Schlussfolgerung wendet sich Bamberger-Jodblei sei trotz der Farblosigkeit der meisten Bleisale gelb, auch manche Diazoamidokörper seien gelb, manche farblos; er hält deshalb »die Farbe in der ganzen Frage für bedeutungslos«.

Diesen Äusserungen gegenüber citire ich zunächst aus Ostwald's allgemeiner Chemie, Bd. I, S. 798 folgenden Passus über die Farbe der Salzlösungen:

»Eine Eigenschaft, welche sonst (d. i. bei Nicht-Elektrolyten) von ganz vorherrschend constitutiver Beschaffenheit ist, zeigt sich bei Salzlösungen gleichfalls additiv«, ferner »die Farbe der Salzlösungen ist somit im Wesentlichen die Farbe der in ihnen enthaltenen Theilmolekeln oder Ionen, und alle Salzlösungen, welche ein bestimmtes Ion enthalten, müssen auch die entsprechende Färbung zeigen«.

Der Beweis für diesen von Nernst mit Recht als fundamental bezeichneten Satz ist von Ostwald in seiner Abhandlung »über die Farbe der Ionen« erbracht worden.

¹⁾ Gegenüber den eigenartigen Fragen Bamberger's: » $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K$ die Formel eines Azokörpers und daher die Farbe? Hat Hantzsch vergessen, dass die wesentliche Atomgruppe der Azoverbindungen $C \cdot N : N \cdot C$ ist« sei nur darauf hingewiesen, dass dieses Salz von E. Fischer als Diazosulfonsaures, von Paal als azosulfonsaures Salz bezeichnet wird und eben farbig ist, trotzdem es nicht die Gruppe $C \cdot N : N \cdot C$ enthält.

Bamberger übersieht bei seinen Einwürfen wiederum (wie bei dem Vergleich der Isomeren von Diazosalzen und Alkylverbindungen) diesen fundamentalen Unterschied zwischen ionisierbaren Stoffen und nicht ionisierbaren Stoffen — vor allem in wässriger Lösung. So ist die Frage betr. der gelben Farbe des (festen) Jodbleis dadurch erledigt, dass die Lösungen des Jodbleis bekanntlich farblos sind, wie sie es gemäss der Theorie der Lösungen sein müssen. So ist der Vergleich von Diazoamidverbindungen mit Diazosalzen und diazoesulfonsauren Salzen hinsichtlich der Farbe deshalb unstatthaft, weil erstere nicht ionisierbar, letztere ionisierbar sind. Diazoamidverbindungen werden spezifische Absorptionsspektren besitzen und können deshalb sowohl eine direct wahrnehmbare Körperfarbe zeigen, als auch derselben ermangeln. In scharfem Gegensatz hierzu sind echte Diazosalze farbloser Säuren, mindestens in wässriger Lösung, stets farblos: das Ion $C_6H_5N_2$, welches nachgewiesenermassen in diesen elektrolytisch äusserst stark dissociirten Lösungen enthalten ist, ist also sicher farblos.

Die labilen Salze $C_6H_5N_2 \cdot SO_3K$ sind nun aber im Gegensatz zu den echten Diazosalzen (wie auch zu Jodblei u. s. w.) selbst in den verdünntesten Lösungen, in denen die Dissociation praktisch vollendet ist, farbig. Dieser Zustand ist nach Harry E. Jones¹⁾ sowie nach den obigen Versuchen F. M. Perkin's auch für die in drei Ionen zerfallenden Salze, wie $BaCl_2$, H_2SO_4 und für quecksilbersulfonsaures Kalium in $1/1000$ Normallösungen nahezu vollständig. Die Lösungen der labilen kuppelnden Salze sind aber sämmtlich nicht nur in $1/10000$ und $1/20000$ Normallösungen noch deutlich farbig; die $1/40000$ Lösung ist noch direct und die $1/80000$ Lösung gegenüber Wasser von gleicher Schichtdicke noch wahrnehmbar gelbstichig. Alle diese, sehr rasch mit Eiswasser bereiteten Lösungen kuppelten noch ebenso deutlich, enthielten also noch unveränderte labile Salze. Ebenso sind auch die direct aus Diazobenzolchlorid und Kaliumsulfid in grösster Verdünnung entstehenden Lösungen vom ersten Augenblick an farbig, also ehe die Isomerisation zum gelben Salz überhaupt beginnt.

Die labilen Salze dissociiren also unter keinen Umständen als Diazobenzolkaliumsulfite, da sie hierbei in die drei farblosen Ionen C_6H_5 , SO_3 und K zerfallen, d. i. farblose Lösungen bilden müssten.

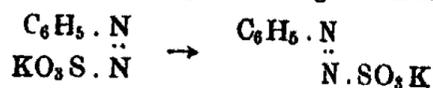
Bei der entscheidenden Wichtigkeit dieses Punktes für die ganze Chemie der Diazoverbindungen muss ich noch auf Folgendes eingehen:

Bamberger räumt zwar ein, das labile Salz könne ein »complexes Diazosulfid« sein, fügt aber gleichzeitig hinzu, dass diese Auffassung »auch mit der Sulfidformel vereinbar sei und dass ein diazobenzolschwefelsaures Kalium auch in Form der beiden Ionen $(C_6H_5N_2 \cdot OSO_2)$ und K in (alkalischer) Lösung bestehen könnte«.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 110 u. 529.

Diese letztere Behauptung steht in directem Widerspruch zu der ersteren, und ist durchaus unhaltbar. Die Formel $C_6H_5N_2O \cdot SO \cdot OK$ giebt erstens nicht den geringsten Unterschied zwischen einem echten und einem complexen Sulfit zu erkennen; sie ist nach wie vor die eines echten Sulfits. Sie drückt nicht aus, warum sich die labilen Salze in wässriger Lösung ganz anders verhalten, wie echte Diazosalze, z. B. $C_6H_5N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ oder $C_6H_5N_2 \cdot O \cdot NO_2$, da doch danach überall die Gruppe $C_6H_5N_2O$ vorhanden wäre, und alle echten Diazosalze eben das Ion $C_6H_5N_2$ liefern. Eine Ionisirung des »Diazobenzolkaliumsulfits in die Ionen $C_6H_5N_2OSO_2$ und K ist danach unmöglich¹⁾. Die Formel $C_6H_5N_2O \cdot SO \cdot OK$ würde zu einer analogen Formel für das quecksilbersulfonsaure Kali $Hg(OSO \cdot OK)_2$ führen, also gerade den typischen, durch die Sulfonsäureformel vollkommen richtig ausgedrückten Unterschied des »complexen« Sulfits von einem echten Sulfit beseitigen. Endlich gelten die für die Auffassung der complexen Sulfiten als sulfonsaure Salze stichhaltigen Gründe nicht nur in gleichem Grade für die labilen kuppelnden Salze, sondern es kommt bei diesen, was bei den metallsulfonsauren Salzen nicht möglich ist, noch als ebenso directes Argument die farbige Natur dieser Diazoverbindungen hinzu. Das Ion von der Structur $C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_2$ ist, wie die stabile Salzreihe darthut, farbige. Da das Ion der labilen Salzreihe ebenfalls farbige ist, folgt unter Berücksichtigung seines obigen Verhaltens, dass es dieselbe Constitution hat, wie jenes, in das es sich so leicht umwandelt: es ist ebenfalls das Diazosulfonsäureion; das heisst: die labile Salzreihe besitzt dieselbe Structur wie die stabile, beide Reihen sind Diazosulfonate. Sie können infolge ihrer Structuridentität nur stereoisomer sein.

Aus der Stereoisomerie der labilen und stabilen Salze, der Zuweisung der ersteren zur Synreihe und der letzteren zur Antireihe, lassen sich aber auch die Eigenschaften, vor allem die grössere Indifferenz der stabilen diazosulfonsauren Salze, befriedigend erklären. Der Syndiazocomplex ist metallähnlich, der Antidiazocomplex metalloïdähnlich. Durch die Umlagerung des orangen Salzes in das gelbe



wird aus der »Metallsulfonsäure« eine »Metalloïdsulfonsäure« vom Charakter der Stickstoffsulfonsäuren, z. B. der Amidosulfonsäure oder der Hydroxylaminsulfonsäuren, welche auch in freiem Zustande erhalten werden können und durch Jod, Permanganat u. s. w. nicht oder nur

¹⁾ Da Diazosalze etwa den Dissociationsgrad der Alkalisalze zeigen, müsste Diazobenzolkaliumsulfid schon bei mässiger Concentration, wie Alkali-Doppelsulfite, in drei Ionen gespalten sein (Barth, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 190).

schwierig angegriffen werden. Genau so verhält sich die isolirbare Säure des gelben Salzes, die Benzolantidiazosulfonsäure.

Ich habe endlich behauptet, dass die labilen, zersetzlichen, direct kuppelnden, dunkler gefärbten Salze das Verhalten der normalen Diazoverbindungen zeigen; dass die stabilen, nicht direct kuppelnden, heller gefärbten Salze somit Isodiazoverbindungen seien.

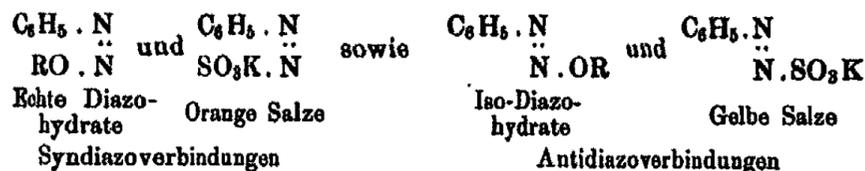
Bamberger bestreitet die Zugehörigkeit der stabilen Salze zur Isoreihe, weil sie »das allein als charakteristisch erkannte Verhalten« der Isodiazokörper, nach Zusatz von (Säure, in Folge der Isomerisation zu normalen Diazokörpern, wieder zu kuppeln, nicht zeigen«. Bamberger verwechselt hierbei (wie auch an anderen Stellen) zunächst die zwei scharf auseinander zu haltenden Begriffe Isodiazoverbindungen und Isodiazohydrate. Isodiazoverbindungen sind ganz allgemein isomere Diazoverbindungen, welche die typischen Reactionen der echten Diazoverbindungen nicht zeigen. Isodiazohydrate und auch Isodiazosulfonsäuren sind specielle Untergruppen, die ausser diesen allgemeinen Eigenschaften auch noch specielle zeigen, entsprechend der Verschiedenheit ihrer Constitution. Es ist aber bekanntlich logisch unzulässig, vom Speciellen unbedingt aufs Allgemeine zu schliessen.

Isodiazohydrate und Isodiazosulfonsäuren müssen sich aber sogar hinsichtlich ihrer Beziehungen zu den isomeren normalen Diazoverbindungen genau so verhalten, wie sie es factisch thun:

Iso=Antidiazohydrate gehen deshalb beim Ansäuern in normale, kuppelnde Syndiazosalze über, weil sie das normale Diazo-Ion $C_6H_5N_2$ zu bilden vermögen, welches in der Syn-Configuration bekanntlich stark positiv ist.

Iso=Antidiazosulfonsäuren bzw. deren Salze bilden dagegen das Ion $C_6H_5N_2 \cdot SO_3$, welches nicht nur in der Iso (Anti-) Reihe, sondern auch in der normalen (Syn-) Reihe sauer fungirt. Die Bedingungen zur augenblicklichen Isomerisation durch Säuren sind also bei der Isodiazosulfonsäure gar nicht vorhanden; sie kann die nach Bamberger »allein charakteristische Isodiazoreaction« nicht »unter den Bedingungen, unter denen Isodiazosalze umgelagert werden«, zeigen. Denn diese Reaction ist in dieser speciellen Art überhaupt nicht eine allgemeine Reaction der Isodiazoverbindungen, sondern nur eine specielle Reaction der Isodiazohydrate. Zu verlangen, dass sich alle Isodiazoverbindungen genau so verhalten sollten, ist nicht nur unberechtigt, sondern geradezu widersinnig.

Abgesehen hiervon stehen also die beiden Salze genau in derselben Beziehung, wie normale Diazohydrate zu Iso-Diazohydraten bzw. deren Derivaten. Diese Analogie kann nur sterisch durch die Constitutionsformeln

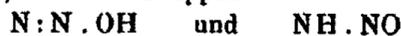


ausgedrückt werden. Structurell geht die Analogie durch Bamberger's Auffassung der Isodiazoderivate völlig verloren.

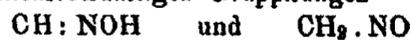
Damit würde ich zur Kritik von Bamberger's Auffassung der Isodiazohydrate als echte Nitrosamine und von seinen Einwänden gegen ihre sterische Deutung als Antidiazohydrate gelangen. Allein ich gehe auf dieselben mit Rücksicht auf möglichste Kürze nicht im einzelnen ein, sondern begnüge mich, Folgendes festzustellen:

Die Annahme structurisomerer Salze $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NK} \cdot \text{NO}$ ist nach wie vor ein Unicum.

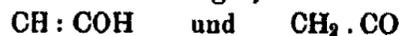
Die Annahme, dass die Gruppen



die Ursache der Verschiedenheit zwischen normalen und Isodiazoverbindungen bedingen sollen, ebenfalls. Denn die denselben hiernach vergleichbaren kohlenstoffhaltigen Gruppierungen



repräsentiren bekanntlich nicht zwei isomere Typen (Oximidverbindungen und echte Nitrosverbindungen). Selbst die Gruppierungen



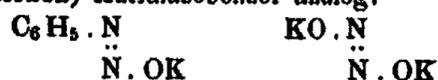
scheinen sich in den wenigen Fällen, wo sie realisirt werden konnten, nur dann als deutlich gesonderte Formen haltbar zu sein, wenn sich gleichzeitig mit dem Uebergang von $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ in $\text{CH} : \text{COH}$ auch die Bindungs-Verhältnisse anderer Atome verändern müssen¹⁾.

Man müsste danach also annehmen, dass der Stickstoff unter denselben Bedingungen Structurisomerie erzeuge, unter denen nicht einmal der Kohlenstoff, das typische Structurisomerie erzeugende Element, diese Isomerie aufweist.

Endlich genüge gegenüber der nach Bamberger fundamental wichtigen und angeblich nur durch die Nitrosaminformel erklärlichen säureähnlichen Natur der Isodiazohydrate nur der Hinweis auf die untersalpétrige Säure, die bekanntlich, trotz ihrer sauren Natur, allgemein als echte Diazoverbindung angesehen wird. Ja, da es bei der geringen Verschiedenheit des Einflusses von C_6H_5 und OH auf den elektrischen Charakter des Moleküls kaum zu verstehen wäre, dass aus dem stark positiven Diazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ durch blosse Substitution von C_6H_5 durch OH eine echte Säure $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ werden sollte,

¹⁾ Betr. des von Bamberger angeführten Beispieles der Isomerie zwischen Carvol und Carvacrol muss bemerkt werden, dass nach Baeyer das Carvol überhaupt nicht die ihm von Bamberger zuertheilte Constitution besitzt.

spricht gerade auch die Thatsache für die Hydroxylformel der Isodiazohydrate. Denn danach wäre die untersalpetrige Säure, wenigstens in Form ihrer Salze, nicht dem normalen, sondern dem säureähnlichen (oder phenolähnlichen) Antidiazobenzol analog:



Jedenfalls steht so viel fest, dass es keine Erscheinung giebt, die der Auffassung der Isodiazohydrate als wirkliche Hydrate entgegensteht; gerade die gegentheilige Auffassung als Nitrosamine würde jeder Analogie entbehren.

Das Ergebniss der Untersuchung ist also folgendes:

Die isomeren Salze $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Me}$ sind beide diazosulfonsaure Salze $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{Me}$; sie sind structuridentisch. Die isomeren Verbindungen $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{OH}$ (bezw. ihre Metallverbindungen) sind den isomeren Diazosulfonsäuren hinsichtlich der Art ihrer Isomerie sehr analog. Da nun analoge Erscheinungen auf analoge Ursachen zurückzuführen sind, so ist man berechtigt, auch diese letzteren als structuridentische Diazohydrate $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ aufzufassen; um so mehr, als hierdurch auch die Analogie zwischen isomeren Diazohydraten und isomeren Oximen $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ hervortritt, wonach gerade die »Isodiazohydrate«, wie die »Isooxime«, tautomer reagiren.

Die Verschiedenheit und das Verhalten der sicher structuridentischen Diazosulfonsäuren und der so gut wie sicher structuridentischen Diazohydrate lässt sich nur durch Annahme von Stereoisomerie¹⁾, alsdann aber völlig befriedigend, erklären.

Und da in der Chemie, wie in jeder Disciplin der Naturwissenschaft, absolute Beweise nicht geliefert werden können, da vielmehr eine Anschauung als bewiesen angesehen wird, wenn sie die zur Zeit bekannten Erscheinungen auf einfachste Annahme zurückführen und dadurch erklären kann, so glaube ich, ebenso wie früher die Stereoisomerie der Kohlenstickstoffverbindungen (Oxime), so auch jetzt die Stereoisomerie der Doppelstickstoff- (Diazo-) Verbindungen bewiesen zu haben.

Hrn. Dr. C. Philipp, welcher die Untersuchung des labilen Benzolsalzes und die Analysen unter Mitwirkung von Hrn. Dr. H. Wislicenus ausgeführt hat, danke ich für seine Unterstützung auch hierdurch aufs Beste.

Würzburg, im December 1894.

¹⁾ Ich stelle bei dieser Gelegenheit mit Vergnügen fest, dass Angelo Angeli (Atti dei Lincei 1894, III, 75) unabhängig und fast gleichzeitig auf die Möglichkeit stereoisomerer Diazoverbindungen hingewiesen hat.

Berichtigungen.

Jahrgang 27, Heft 17, S. 3066—3068 ist in der Abhandlung von C. Gräbe,
»Ueber Nomenclatur ringförmiger Naphtalinderivate« durch-
weg für Naphtalen das Wort Naphtylen zu setzen.

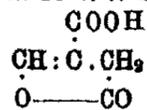
• 27, Heft 17, S. 3035, Z. 4 v. u. lies: »Salpetersäure« statt
»Salzsäure«

• 27, » 17, » 3086, » 6 » o. » in »kaltem Wasser«
statt in »Wasser«.

• 27, » 18, » 3182, » 1 » o. liess: »Quadratcentimeter«
statt »Cubikcentimeter«.

• 27, » 18, » 3186. In der Abhandlung von W. Wislicenus:
»Ueber das Formylbernsteinsäureester« ist stets statt »Bovisiz«
»Borisi« zu lesen.

• 27, Heft 18, S. 3188, Z. 21 v. o. muss Formel I lauten:



• 27, » 18, S. 3294, Z. 5 v. o. lies: »Diphenylmethanfarb-
stoffe« statt »Diphenylmethanstoffe«.

• 27, » 18, » 3294, Z. 23 v. o. lies: gegen OH »aus« statt
gegen OH »ein«.

• 27, » 18, » 3294, » 24 » » lies: »(CH₃)₂NC₆H₄.C(CN):
C₆H₄:N(CH₃)₂Cl«, statt »(CH₃)₂NC₆H₄.C(CN):C₆H₄:N(CH₃)₂«.

• 27, S. 3294, Z. 10 v. u. lies: »Diese Berichte 27, 1403« statt
»Diese Berichte 17, 1403«. »Diese Berichte 27, Ref. 300«
statt »Diese Berichte 17, Ref. 300«.

• 27, S. 3296, Z. 21 v. o. ist hinter »Carbonsäure« der Punkt zu
streichen.

• 27, » 3296, » 24 » » lies: »des Tetramethyldiamidobenzhy-
drols« statt »der Tetramethyldiamidobenzhydrole«.

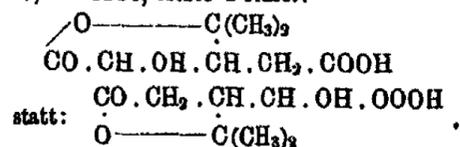
• 27, S. 3298, Z. 14 v. u. lies: »soeben beschriebenen« statt
»ihr entsprechenden«.

• 27, » 3298. » 13 » » » » des aliphatischen« statt »der
aliphatischen«.

• 27, Heft 9, S. 1221, Z. 15, v. u. muss es heissen: nur die, bei
190—192° schmelzende Oxyterpenylsäure und kein neutraler,
in Aether unlöslicher (nicht wie es dort heisst leicht lös-
licher) Körper etc....

• 27, Heft 9, S. 1223, Z. 9 v. u.: »Lösen in Chloroform« statt:
»absol. Aether«.

• 27, » 9, » 1224, letzte Formel:



General-Versammlung vom 14. December 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Nach Begrüßung der Versammlung eröffnet der Vorsitzende die Verhandlungen mit dem Bemerkem, dass es bei dem ungewöhnlichen Umfang des bevorstehenden Wahlgeschäftes erwünscht sei, die Scrutatoren sofort zu bezeichnen und mit der Zählung der von auswärts eingegangenen Stimmzettel zu betrauen. Die Wahl zu diesem Amt fällt auf die Herren M. Freund, C. D. Harries, F. Förster, G. Lemme, denen später noch die Herren K. Stephan und W. Traube zugesellt werden.

Sodann giebt der Vorsitzende einen kurzen Rückblick auf die Entwicklung der Gesellschaft im letzten Jahre.

Die Zahl der Mitglieder zeige eine erfreuliche Zunahme und erreiche nahezu wieder die Höhe von 1891.

	18. Dec. 1891	16. Dec. 1892	15. Dec. 1893	14. Dec. 1894
Ehrenmitglieder	14	12	13	11
Ordentliche Mitglieder	3124	2938	2705	2964
Ausserordentliche Mitglieder	303	340	298	337
	3441	3290	3016	3312

Leider sei aber auch die Todtenliste gewachsen. Soweit dem Secretariat bekannt geworden ist, starben während des Jahres 1894:

Bauch, Dr. Emil, Meran.
 Behrmann, Dr. A., Hamburg.
 Delisle, Dr. Alfred, Karlsruhe.
 Dietze, Dr. August, Taltal (Chile).
 Dreisch, Prof. Dr. E., Bonn.
 Flückiger, Prof. Dr. F. A., Bern.
 Grüneberg, Dr. H., Commerciennrath, Cöln.

Heider, Dr. Adolf, Wien.
 Helmholtz, Prof. Dr. H. von, Wirkl. Geheimer Rath,
 Charlottenburg.
 Heumann, Prof. Dr. Karl, Zürich.
 Kann, Moritz, Freiburg i. B.
 Maisch, Prof. J. M., Philadelphia.
 Marignac, Prof. Dr. C. de, Genf.
 Oeconomides, Dr. S. A., Piraeus, Griechenland.
 Pringsheim, Geh.-Rath Prof. Dr. N., Berlin.
 Scheidt, Dr. Max, Griesheim.
 Schmidt, Prof. Dr. Carl, Dorpat.
 Stahl, Dr. J., Berlin.
 Traube, Dr. Moritz, Berlin.
 Wryght, Dr. C. R. A., London.

Darunter befänden sich die beiden Ehrenmitglieder der Gesellschaft C. de Marignac und H. v. Helmholtz; den Namen des Letzteren könne man am heutigen Tage nicht aussprechen, ohne der weihvollen Feier zu gedenken, welche vor einigen Stunden von den wissenschaftlichen Vereinen Berlins in der Königlichen Singakademie veranstaltet wurde. Die Anwesenden erheben sich von den Sitzen um das Andenken der Dahingeschiedenen zu ehren.

Ueber die publicatorische Thätigkeit der Gesellschaft sind von von der Redaction folgende Angaben zusammengestellt worden.

Jahrgang	1891	1892	1893	1894
Anzahl der Originalmittheilungen.	677	558	587	658

Anzahl der Referate

Jahrgang	1891	1892	1893	1894
über allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	412	538	514	553
Organische Chemie	652	715	724	578
Physiologische Chemie	297	290	141	104
Analytische Chemie	358	246	255	223
Summa	1714	1789	1634	1458

Die Patentberichterstattung erstreckt sich im Jahre 1894 auf 910 Patente gegen 1003 Patente im Jahre 1893.

Seitenzahl	1891	1892	1893	1894
a) des redactionellen Theiles der Berichte	4270	3636	3111	3561
b) des Referatentheiles	1006	953	1032	961
c) des Schlussheftes (Nekrologe und Register)	460	493	383	
Summa	5736	5182	4526	

In dem Zeitraum vom 15. December 1893 bis zum 14. December 1894 wurden der Publications-Commission seitens der Redaction

101 Abhandlungen übersandt.

19 Abhandlungen davon wurden als ungeeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erachtet.

31 Abhandlungen wurden zur Kürzung bzw. Veränderung den Autoren wieder zugestellt. 18 Autoren führten die verlangte Aenderung aus und darauf erfolgte die Aufnahme der betreffenden Abhandlungen in die »Berichte«.

Die Handhabung der Redaction der »Berichte« während der letzten vier Jahre ergebe sich noch deutlicher aus der folgenden Zusammenstellung:

Der Umfang der bis zu der jeweiligen General-Versammlung fertiggestellten Hefte der »Berichte« hat betragen:

	in den Jahren	1891	1892	1893	1894
a) Redactioneller Theil		3934	3556	2924	3312
b) Referatentheil		936	934	1000	940
Summa		4870	4490	3924	4252

unter Aufnahme der folgenden Anzahl von Abhandlungen:

1891	1892	1893	1894
623	529	546	604

Der Umfang der betreffenden Hefte sei mithin 1892 gegen 1891 um 380, 1893 gegen 1892 um 566 Seiten gefallen, 1894 gegen 1893 um 328 Seiten gestiegen. Die Anzahl der Abhandlungen habe sich im Jahre 1894 gegen 1893 um 58 vermehrt.

Der durchschnittliche Umfang einer Abhandlung habe im Jahre

1891	1892	1893	1894
6.3 Seiten	6.7 Seiten	5.3 Seiten	5.5 Seiten

betragen.

Die angeführten Zahlen zeigen, dass Redaction und Publications-Commission auch im verflossenen Jahre unausgesetzt bemüht

gewesen sind, einem ungebührlichen Anschwellen der »Berichte« entgegenzuarbeiten. Die im Jahre 1894 constatirte Vermehrung der für die »Berichte« eingesandten Abhandlungen lasse ersehen, wie nothwendig ein solches Vorgehen der genannten beiden Behörden sei, wenn die finanzielle Weiterentwicklung der Gesellschaft vor ernstesten Störungen bewahrt bleiben solle. Der Vorstand rechne darauf, dass die Herren Mitarbeiter durch Einsendung möglichst concise gefasster Mittheilungen an die Redaction ihn auch fürderhin in dem Bestreben, das Gleichgewicht im Budget der Gesellschaft zu erhalten, unterstützen werden.

Der Vorsitzende fährt fort: In der Geschäftsordnung für die regelmässigen Sitzungen ist seit Mai d. J. die Aenderung getroffen, dass die der Redaction rechtzeitig zugesandten Abhandlungen nicht mehr von einem der Schriftführer, sondern von Referenten, welche mit dem Gegenstand besonders vertraut sind und deren Gewinnung Aufgabe des Schriftführers ist, vorgetragen werden. Diese Anordnung hat sich sehr gut bewährt und die Sitzungen nicht allein lehrreicher gemacht, sondern auch den Besuch derselben gesteigert. Dasselbe gilt von den schon seit längerer Zeit veranstalteten zusammenfassenden Vorträgen, deren letzter am 15. October von Hrn. R. Fittig aus Strassburg gehalten wurde. Bei dem offenbaren Nutzen welchen dieselben nicht allein den Berliner Mitgliedern, sondern allen Lesern der Berichte bieten, hat der Vorstand im Juni d. J. beschlossen, von nun an regelmässig in jedem Winter deren zwei zu veranstalten, welche womöglich abwechselnd ein wissenschaftliches und ein technisches Thema behandeln sollen.

Für den nächsten Vortrag ist es gelungen, Hrn. Director Hasenclever aus Aachen zu gewinnen, welcher noch im Laufe dieses Winters über die Entwicklung der Sodaindustrie sprechen will.

In den Statuten der Gesellschaft ist auf Antrag des Vorstandes ebenfalls eine kleine Aenderung eingetreten. Durch Beschluss der ausserordentlichen General-Versammlung vom 28. Mai d. J. wurde den auswärtigen Mitgliedern das Recht ertheilt, an der Wahl von Ehrenmitgliedern durch Einsendung von Stimmzetteln theilzunehmen. Nachdem diese Aenderung inzwischen die gesetzlich vorgeschriebene Genehmigung des Oberpräsidenten der Provinz Brandenburg erhalten hat, vollzieht sich die heutige Wahl von Ehrenmitgliedern nach dem neuen Modus, und es ist ein erfreuliches Zeichen der Theilnahme und ein Beweis für die Nothwendigkeit der Neuerung, dass von auswärts Stimmzettel in grosser Zahl eingetroffen sind.

Die Sammlungen zur Begründung eines Hofmann-Hauses sind stetig fortgesetzt worden und haben bis jetzt die Summe von 173892 Mk. 10 Pfg. incl. Zinsen und 12960 Mk. gezeichneter Beiträge ergeben.

Dieses Resultat kann an und für sich als recht befriedigend bezeichnet werden und übertrifft gewiss alle Sammlungen, welche für ähnliche Zwecke von anderen wissenschaftlichen Vereinen Deutschlands jemals veranstaltet wurden. Trotzdem reicht die Summe für den beabsichtigten Bau nicht aus, selbst wenn die Hofmann-Stiftung von 60,000 Mk. dazu geschlagen wird; denn ein würdiges Haus ist im inneren Berlin unter 450—500,000 Mk. kaum herzustellen. In Folge dessen hat die vom Vorstande ernannte Commission vorläufig ihre Thätigkeit darauf beschränkt, das Bauprogramm durchzuberathen, verschiedene Baupläne durch namhafte Architekten ausarbeiten zu lassen und Umschau nach geeigneten Grundstücken zu halten. Die Aufgabe der nächsten Zukunft aber geht vorzugsweise dahin, das Interesse an dem grossen Werke wach zu halten und die Opferwilligkeit weiterer Kreise zu beleben. Aeltere Unternehmungen ähnlicher Art, wie die Denkmäler von Liebig und Wöhler haben auch viele Jahre geduldiger Arbeit in Anspruch genommen und sind trotz kleiner Anfänge schliesslich doch zum glänzenden Ende geführt worden. Das wird auch bei dem Hofmann-Haus gelingen, wenn ausdauerndes und einmüthiges Zusammenwirken aller opferwilligen Mitglieder demselben zu Hülfe kommt.

Hr. Martius bemerkt hierzu, dass nach seiner Ansicht auch das Vermögen der Gesellschaft ganz oder theilweise zum Bau des Hofmann-Hauses herangezogen werden könne, da dasselbe durch den Werth des Objects sichergestellt werde. Eine Discussion über diese Frage, welche aussserhalb der Tagesordnung steht, findet nicht statt.

Der Schatzmeister erläutert nunmehr den weiter unten abgedruckten, von den Revisoren gemäss § 18 geprüften, von dem Vorstande in der Sitzung vom 14. December 1894 genehmigten und von dem Vorsitzenden und einem der Schriftführer vollzogenen finanziellen Jahresbericht, worauf die Versammlung auf Antrag des Vorsitzenden dem Schatzmeister Decharge ertheilt.

Für das Jahr 1895 werden zu Revisoren des finanziellen Jahresberichtes durch Zuruf die HHrn. K. Keferstein, L. Schaeffer und B. Genz und als Stellvertreter Hr. E. Sauer wiedergewählt.

Der Schriftführer constatirt sodann aus der aufgelegten Präsenzliste die Anwesenheit von 35 ordentlichen Mitgliedern; ferner dass für die Wahl der vorgeschlagenen Ehrenmitglieder und zwar:

von Hrn. M. Berthelot.	242
» » D. Mendelejeff	241
» » F. Beilstein	237
» » C. Friedel	234

gültige Stimmzettel von auswärts eingegangen sind.

Es werden darauf:

Hr. F. Beilstein mit 272 einstimmig
 » D. Mendelejeff mit 272 von 274
 » M. Berthelot » 267 » 276
 » C. Friedel » 264 » 266

abgegebenen Stimmen zu Ehrenmitgliedern der deutschen chemischen Gesellschaft erwählt.

Zum Präsidenten für das Jahr 1895 wird

Herr E. Fischer

durch Zuruf wiedergewählt.

Für die Jahre 1895 und 1896 werden zu Vice-Präsidenten durch Stimmzettel die HHrn.:

Cl. Winkler und C. Liebermann,

dann durch Zuruf zum Schriftführer Hr. A. Pinner, durch Stimmzettel zum stellvertretenden Schriftführer Hr. C. Schotten, wieder durch Zuruf zum Bibliothekar Hr. S. Gabriel, schliesslich durch Stimmzettel zu einheimischen Ausschuss-Mitgliedern die HHrn.:

G. Kraemer, O. N. Witt, E. Jacobsen, H. Drehschmidt, sowie zu auswärtigen Ausschuss-Mitgliedern die HHrn.:

G. Ciamician, W. Nernst, H. v. Pechmann und C. Schraube gewählt.

Demnach ist für das Jahr 1894 der Vorstand wie folgt zusammengesetzt:

Vorstand für das Jahr 1895.

Präsident:

E. Fischer.

Vice-Präsidenten:

H. Landolt. C. Liebermann.

F. Hoppe-Seyler. Cl. Winkler.

Schriftführer:

Ferd. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

W. Will. C. Schotten.

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
C. Scheibler.	R. Anschütz.
H. Wichelhaus.	W. Wislicenus.
C. A. Martius.	O. Doebner.
A. Kossel.	E. Bamberger.
G. Kraemer.	G. Ciamician.
O. N. Witt.	W. Nernst.
E. Jacobsen.	H. von Pechmann.
H. Drehschmidt.	C. Schraube.

Nachdem der Vorsitzende den Beamten der Gesellschaft, besonders den Herren der Redaction und des Schriftamtes, sodann dem Schatzmeister, den Referenten und Revisoren für ihre Mühewaltung den Dank der Gesellschaft ausgesprochen hat, fordert Hr. C. Scheibler die Gesellschaft auf, durch Erheben von den Sitzen anzuerkennen, in wie vortrefflicher Weise der Vorsitzende die Geschäfte des verflossenen Jahres geleitet habe. Dies geschieht, worauf die Versammlung gegen 9¹/₂ Uhr geschlossen wird.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Jahres-
der Kasse der „Deutschen

	M	S	M	S
Cassabestand am 15. December 1893			2884	60
Einnahmen.				
Lebenslängliche Beiträge:				
No. 100: Prof. Dr. A. Senier, Galway	M		500.00	
* 101: Prof. Dr. v. Zaleski, Tomsk			500.00	
Jährliche Beiträge für 1894 im Laufe des Jahres eingegangen			- 76,585.00	
Jährliche Beiträge für 1893 und für verkaufte General-Register im Laufe des Jahres eingegangen			- 3,570.00	
Zinsen auf das Gesellschafts-Vor- mögen vom 1./7. 1893 bis 1./7. 1894		81,105	00	
Auszahlung der Buchhandlung: Ausgleich der Abrechnung für 1893		6,231	50	
Coursgewinn auf Beiträge aus dem Auslande		4,727	10	
		21	70	
Gesamt-Einnahme			92,085	30
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:				
M 22,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe			23,029	90
Summa			118,009	80

Vermögens-Aufstellung.

	M	S	M	S
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss			721	80
Werthpapiere:				
M 178,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe zu 104			185,120	00
Summa			185,841	80

Bemerkung: Die Werthpapiere sind bei der Reichsbank hinterlegt.
Berlin, den 14. December 1894.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Abschluss
Chemischen Gesellschaft" für 1894.

Ausgaben.		M	S	M	S
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte . . .	M 36,856.00				
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 15,494.20				
		52,350	20		
Honorare:					
für zwei Gehülfen der Redaction . . .	M 4,400.00				
für den Gehülfen der Schatzmeisterei . .	- 1,500.00				
für den Gehülfen des Secretariats . . .	- 1,000.00				
für gelieferte Referate	- 4,064.10				
für Ordnen der Referate	- 2,300.00				
für das Register von 1893	- 2,343.75				
für gelieferte Patentberichte	- 800.00				
		16,407	85		
Verschiedene:					
für die Bibliothek	M 1,816.30				
für die Redaction	- 225.00				
für die Schatzmeisterei	- 304.05				
für das Secretariat	- 2,952.70				
für gelieferte Sonderabdrücke	- 2,469.00				
für 5 Kränze u. sonstige kl. Ausgaben . .	- 366.10				
		8,133	15		
Gesamt-Ausgabe				76,891	20
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von:					
M 40,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe				40,396	80
Cassabestand am 14. December 1894				721	80
Summa				118,009	80

Berlin, den 14. December 1894.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Für die Richtigkeit:

L. Schaeffer. Karl Keferstein. B. Genz.

Genehmigt und vollzogen:

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 6 der Statuten am 1. December 1894 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Aberda van Ekenstein, W., Amsterdam.	Cerkez, S., Genf.
Abresch, Heidelberg.	Cohn, P., Wien.
Allen, G. T., Pendleton.	Daecke, K. F., Heidelberg.
Allen, L. S., Heidelberg.	Damerow, Fr., Berlin.
Anselm, Fr., Manchester.	Davidis, E., Kiel.
Apitsch, H., Erlangen.	Denkmann, Fr., Erlangen.
Arntz, E., Bonn.	Derlon, H., Leipzig.
Ascher, Th., Rostock.	Desbout, C., Slawjansk, Russl.
Astrand, E., Charlottenburg.	Dewitz, E., München.
Atwater, W. O., Middletown, Con.	Dickerson, E. C., New-York.
Banse, G., Berlin.	Dieser, G., Erlangen.
Barbier, Dr. H., Genf.	Dörr, Dr. Th., Bockenheim.
Barbier, Prof. Ph., Lyon.	Dormeir, S., Erlangen.
Baskerville, Ch., Louisville, Ky.	Dralle, E., München.
Basse, F. A., Kessenich b. Bonn.	Dreyfuss, J., Mülhausen i. E.
Baumgärtel, K., München.	Düsterbehn, F., Heidelberg.
Beckh, W., Würzburg.	Dunlap, F. L., Cambridge.
Berlin, O., Erlangen.	Dykerhoff, A., Berlin.
Berndt, Dr. L., Berlin.	Eberle, Dr. G., Stuttgart.
Bigelow, W. D., Washington.	Epstein, E., Berlin.
Billings, E. F., Boston.	Epstein von Melnik, W., Kleinhüningen.
Blalock, T. L., Baltimore.	Escherisch, F., München.
Blumenfeld, S., Wien.	Eschke, R., Jena.
Bodenstein, M., Heidelberg.	Farchy, J. M., Würzburg.
Bödtker, Dr. E., Christiania.	Fay, H., Altona, Pennsylvanien.
Böhm, K., Mannheim.	Fette, A., Aachen.
Bonda, K., Erlangen.	Fertsch, Dr. F. C., Heidelberg.
Bone, A. W., Heidelberg.	Finkenbeiner, H., Berlin.
Boole, Miss L. E., London.	Fischer, Dr. P., Milwaukee.
Bothof, H., Basel.	Fortmann, G., Leipzig.
Brancovici, E., Nancy.	Frank, Dr. O., Leipzig.
Brenneche, A. H., Watertown.	Freund, St., Zürich.
Brooke, Strassburg i. E.	Freyer, F., Heidelberg.
Brown, G. E., Wolverhampton.	Fritz, F., Erlangen.
Büschler, Dr., Rostock.	Fritzweiler, Dr. E., Heilbronn.
Caim, J., Tübingen.	Fritzweiler, H., Erlangen.
Chapmann, A. C., London.	Fynn, E., Charlottenburg.
Chierichetti, G., Berlin.	Gallas, M., Erlangen.
	Garelli, Dr. F., Bologna.

- Gauhe, W., Eitorf.
 Gaylord, W. K., Wellesley, Mass.
 Gebven, G., Mülhausen.
 Gerlings, H. J., Leiden, Holland.
 Gernhardt, V., Erlangen.
 Gibertini, Prof. Dr. D., Parma.
 Giwartovsky, Dr. R., Moskau.
 Glatzel, Fr., Breslau.
 Griffin, J. J. Baltimore.
 Griner, G., Paris.
 Guenther, A., Bonn.
 Haas, J., Giessen.
 Hägerty, Fr. E. G., Preston.
 Hagenbach, H., Basel.
 Hamburger, A., Philadelphia.
 Harrison, E. L., London.
 Hauberrisser, G., München.
 Haupt, Dr. H., Giessen.
 Heber, E., Heidelberg.
 Heder, B., Rostock.
 Heilbronner, M., München.
 Heip, Fr, Jena.
 Helff, A., Erlangen.
 Herfeld, G., Leipzig.
 Heuser, F., Wien.
 Hilgard, Prof. Dr. E. W., California.
 Hofmann-Minus, W., Erlangen.
 Hostmann, G., Stuttgart.
 Howald, Dr., Bern.
 Huber, Prof. H., Wien.
 Hütz, H., Berlin.
 Hamburg, Dr. O., Berlin.
 Hunsalz, P., Berlin.
 Hutchinson, A., Cambridge.
 Irmgart, H., Berlin.
 Jaegermann, F., Riga.
 Jaffe, M., Berlin.
 Jakobi, S., Berlin.
 Jameson, A. H., Boston, Mass.
 Janson, von, Schloss Gerdauen i. Ostpr.
 Jorbes, J. B., Sommerville, Mass.
- Jorissen, F., Aachen.
 Josephi, Dr. W., Leutbach bei Klopschen.
 Juce, Dr. W. H., London.
 Julius, Dr. P., Ludwigshafen.
 Junghahn, A., Berlin.
 Kaehler, M., Berlin.
 Kahn, S., Genf.
 Kalischer, G., Berlin.
 Kann, M., Würzburg.
 Kast, Berlin.
 Katzenstein, Dr. R., Berlin.
 Kersting, P., Rostock.
 Klages, A., Heidelberg.
 Klemm, A., Hannover.
 Kippenberger, Dr. K., München.
 Köhl, W., Strassburg i. E.
 König, Dr. H., Leipzig.
 Kopisch, Fr., Berlin.
 Kretschmer, F., Erlangen.
 Kübel, E., Erlangen.
 Künne, H., Berlin.
 Kunz, Ph., Rostock.
 Lamb, T. C. Manchester.
 Landolt, Dr. H., Kalk b. Köln.
 Lendle, A., Basel.
 Leonhardi, Dr. A., Parma.
 Lerch, Dr. J., Prag-Smichow.
 Lesinsky, J., Heidelberg.
 Lesser, R., Strassburg i. E.
 Levy, Dr. A. M., Freiburg i. B.
 Liebmann, A., Giessen.
 Lilienfeld, L., Berlin.
 Linder, S. E., Essex.
 Lischke, W., Heidelberg.
 Locke, J., Heidelberg.
 Löbell, W., Stuttgart.
 Löwenstein, E., Berlin.
 Lorenzen, F., München.
 Lücker, K., Erlangen.
 Luxmoore, C. M., London.
 Lyon, T. L., Lincoln.
 Macdonald, J., Jena.
 Mai, L., Würzburg.

- Manck, Ph., München.
 Marsden, Dr. F., Bangor, North-Wales.
 Martz, E., Stuttgart.
 Methner, Th., Breslau.
 Millar, J. H., Birmingham.
 Montfort, W. J., Bonn.
 Morris, H., Manchester.
 Müller, G., Breslau.
 Müller, H., Berlin.
 Münch, A., Heidelberg.
 Münch, G., München.
 Mugdan, M., Breslau.
 Nash, H. P., Cambridge.
 Nassauer, M., Würzburg.
 Nathanson, F., Berlin.
 Niegemann, K., Aachen.
 Normann, R., Berlin.
 Ockel, R., Friedebau.
 Oettinger, B., Jena.
 Parlato, E. M. G., Bonn.
 Partheil, Dr. A., Marburg.
 Patterson, Th., Heidelberg.
 Pfeiffer, Dr. H., Erlangen.
 Pickel, Prof. J. M., Alabama, U. S. A.
 Piepenbrink, P., Heidelberg.
 Plancher, Dr. G., Parma.
 Platt, H., Mülhausen i. E.
 Pott, F. H., Berlin.
 Prinz, N., Basel.
 Proromant, P. M., La Union, Chile.
 Pschorr, R., Jena.
 Pusch, Dr. M., Marburg.
 Rabe, P., Jena.
 Raikow, Prof. Dr. P., Sofia.
 Reich, A., Wien.
 Reich, G., Berlin.
 Reubold, F., München.
 Rheinberger, R., Frankfurt a. O.
 Richardson, Fr. Wm., Bradford, Yorksh.
 Riet, Dr. B. van der, Halle.
 Rietschoten, W. H. van, Zürich.
 Rikoff, A., Bern.
 Rogers, E. J., Cambridge.
 Rose, Fr., Berlin.
 Rowe, G. Vanner, London.
 Rubenbauer, J., München.
 Ryn, Dr. J. J. L., Winschoten.
 Sabatier, Prof. M., Nancy.
 Sachs, J., Berlin.
 Sagnier, E., Barcelona.
 Saul, E., Braunschweig.
 Saulmann, W., Berlin.
 Schaale, Fr., Mülhausen i. E.
 Schaar-Rosenberg, F., Heidelberg.
 Scharff, P., Gleiwitz.
 Scharpenack, J., Göttingen.
 Schenk, R., Halle.
 Schidrowitz, Ph., Bern.
 Schkolnik, G., Heidelberg.
 Schmidt, Dr. F., Helfenburg b. Dresden.
 Schneefuss, A., München.
 Schneider, J., Basel.
 Scholl, H., Leipzig.
 Scholtz, Dr. M., Breslau.
 Schoyer, A. F., Cambridge.
 Schrader, H., Göttingen.
 Schramm, Prof. Dr. J., Krakau.
 Schryver, S. B., Leipzig.
 Schweikert, L., Pabianice bei Lodz.
 Schwerin, E., Breslau.
 Servat, Fr., Santiago.
 Seuker, A., Basel.
 Sidler, Dr. E., Varangéville bei Nancy.
 Siegfried, B., Zofingen.
 Silberstein, A., Strassburg i. E.
 Sinclair, W., Aachen.
 Skobelzinn, A. W., St. Petersburg.
 Spear, J., Berlin.
 Spiecker, A., Bonn.
 Sule, Dr. O., Prag.
 Suter, F., Baltimore.

Swarts, Dr. F., Gent.	Weiss, Fr., Freiburg.
Stepjan, M. A., München.	Weiss, G., Zürich.
Stedel, Dr. V., Reutlingen.	Wells, J. G., Burton ou Tren'.
Stohr, Dr. A., Wien.	Wenglin, L., Jena.
Strauss, R., München.	Wenzel, F., Wien.
Techow, W., Berlin.	Wild, J., Tübingen.
Thauss, Dr. A., Berlin.	Wildstätter, R., München.
Tuttle, F. E., Göttingen.	Wildtoe, J. A., Cambridge.
Ullner, Fr., Berlin.	Wilkinson, Prof., Berlin.
Ulzer, F., Wien.	Wiskirchen, Dr. P., Kleinhof- Tapiau.
Unger, O., München.	Wolff, A., Strassburg i. E.
Urban, L. B., Madison, Wisc.	Woltering, Dr. P., Herzogen- busch, Niederl.
Vandenborgh, Dr. F. P., Buffalo.	Wormser, S., München.
Vieth, Dr. H., Heidelberg.	Zehnter, Dr. E. R., La Plaine b. Genf.
Visser, Dr. L. E. O. de, Schiedam.	Zengelis, Dr. C., Leipzig
Vogt, Dr., Bern.	Zikes, Dr. H., Wien.
Wander, Dr., Bern.	
Waterhouse, R., Jena.	
Weil, S., Strassburg.	
Weinschenk, P., Erlangen.	

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

